



Colloque Energie

16 - 18 novembre 2009

7ème Colloque organisé par le
**Programme Interdisciplinaire Energie
du CNRS**

avec le concours de
Polytech, Université de Nantes



POLYTECH[®]
NANTES

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	1
PROGRAMME	9
Lundi 16 novembre.....	9
Mardi 17 novembre	10
Mercredi 18 novembre	11
Les présentations du lundi 16 novembre	13
Efficacité énergétique – cogénération.....	13
Séance de 11:45 à 13:00	13
Faisabilité et verrous de la micro-cogénération en France.....	15
Plate-formes délocalisées de micro-cogénération domestique multi-machine et multi-énergie	16
Etude des Spécificités Intrinsèques d'un Micro Cogénérateur Electro Thermique Intégré	17
Optimisation conjointe du cycle et du mélange de travail pour une pompe à chaleur à absorption démixtion.....	18
Intensification et optimisation énergétique des transferts lors de la condensation en micro-canaux par des surfaces nanostructurées et d'autres considérations architecturales	19
Mise à l'échelle industrielle des Réacteurs-Echangeurs Multifonctionnels pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés chimiques	20
Les présentations du lundi 16 novembre	21
Efficacité énergétique – Optimisation - Conversion	21
Séance de 14:30 à 15:45	21
Evaluation comparative des technologies de transport d'énergie à longue distance pour la revalorisation de rejets thermiques basse température.....	23
Intensification de performances par ajout de charges minérales dans les nodules de stockage d'énergie thermique	24
Capteurs fluxmétriques dynamiques et passifs innovants.....	25
Optimisation de l'utilisation des énergies renouvelables en chaufferie collective hybride par stockage journalier d'énergie et gestion anticipée des besoins sur la base des données météorologiques.....	26
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	27
Détection et Surveillance de l'encrassement dans les échangeurs de chaleur isolés ou mis en réseau	28
Interrupteur supraconducteur et convertisseurs associés	29
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.....	30

Les présentations du lundi 16 novembre31

Efficacité énergétique – Habitat - Procédés.....	31
Séance de 16:00 à 17:00	31
Diffusion Internet des Modèles pour la Conception Optimale des Dispositifs Electriques	33
Couplage Convection Rayonnement Condensation pour l'Habitat	34
Cycles thermodynamiques à rendement maximal pour la trigénération dans l'habitat	35
Projet de réseau d'intégration multi-site de l'énergie et de la production.....	36
Gestion Intégrée Multisite de l'énergie et de la production.....	37
Utilisation combinée du rayonnement solaire: valorisation thermique, photovoltaïque et production associée de biomasse	38
Matériaux Carbonés Optoconducteurs : applications aux procédés de dépollution des eaux par voie solaire.....	39

Les présentations du mardi 17 novembre41

Atelier 1 – H ₂ et PAC	41
Séance de 9:00 à 11:00	41
Conception de Biopiles à base de Nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs) et d'Hydroxydes doubles lamellaires (HDL).....	43
Activation de la réduction de l'oxygène moléculaire par génie enzymatique dans une biopile à combustible glucose/O ₂	44
Assemblages Membrane Electrodes Innovants pour Pile Alcaline à Membrane Sans Platine	45
Développement d'une méthode originale, par microscopie Raman confocale, pour la détermination <i>in situ</i> des profils d'eau et de leurs établissement (cinétiques) dans une membrane polymère pour applications pile à combustible	46
Influence des harmoniques de courant générés par le convertisseur statique de sortie de Pile à Combustible PEM sur sa durée de vie	47
Production d'hydrogène par cycles thermochimiques solaires à base d'oxydes mixtes	48
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.....	49
Reprogrammation du métabolisme cyanobactérien pour une meilleure bio-production d'hydrogène à partir de l'énergie solaire.....	50
Production d'hydrogénases multi-résistantes.....	51
MEMbranes Tubulaires et MULTicanaux : nouveaux matériaux céramiques et architectures fonctionnelles pour la purification de l'HYdrogène	52

Les présentations du mardi 17 novembre53

Atelier 2 – Solaire PV & concentré.....	53
Séance de 9:00 à 11:00	53
Semi-conducteurs Isotopes et Stables pour Cellules Solaires Organiques	55

Amélioration de la stabilité des cellules solaires organiques par l'utilisation de matériaux photoactifs réticulables	56
Pérennité de l'encapsulation de cellules solaires flexibles : vieillissement sous l'impact de la lumière des couches organiques polymères, hybrides et nanocomposites utilisées pour l'élaboration de structures ultra-barrières	57
Cellules solaires organiques à bas coût et rendement optimum par contrôle à l'échelle nanométrique de la couche active	58
Matériaux polymères photoactifs pour la conversion photovoltaïque.....	59
Cellules Solaires Nanostructurées à Base de ZnO Electrodéposé	60
Faisabilité du couplage de systèmes de convertisseurs à cellules photovoltaïques travaillant sous concentration à des éléments thermoélectriques	61
Fortes concentrations pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.....	62
Concentrateurs solaires pour le captage et la conversion de l'énergie solaire à haute température.....	63

Les présentations du mardi 17 novembre65

Atelier 3 – CO ₂	65
Séance de 9:00 à 11:00	65
Procédé hybride de capture du dioxyde de carbone	67
Optimisation du Couplage des Procédés de Combustion et de Capture du CO ₂ par Membranes	68
Identification des besoins de recherche pour l'optimisation de la combustion du syngaz dans les turbines à gaz	69

Les présentations du mardi 17 novembre71

Atelier 4 – Socio-économie	71
Séance de 9:00 à 11:00	71
Analyse de politiques climatiques dans les systèmes électriques.....	73
Eoliennes et paysage : la politique éolienne entre politique de l'environnement et politique du paysage	74
Gouvernance des réseaux énergétiques et développement des territoires dans les pays émergents d'Amérique du Sud	75

Les présentations du mardi 17 novembre77

Efficacité énergétique – Froid magnétique - procédés	77
Séance de 14:30 à 15:30	77
Recherche de nouveaux matériaux pour des applications en refroidissement magnétique	79
Gestion Intégrée Multisite de l'énergie et de la production.....	80
Mesure non intrusive de fraction solide au sein d'un fluide frigoporteur diphasique	81
Efficacité Énergétique des Procédés Multi-Energie de L'AgroAlimentaire	82
Rationalisation Énergétique de la Distillation par l'INtensification et la Gestion Optimale des Transferts pour l'Environnement	83

Etude de Matériaux pour la Réfrigération Magnétique	84
Les projets hors présentation orale	85
Efficacité énergétique - projets exploratoires	85
Energie lumineuse de nanoparticules dans des bulles de cavitation	85
Living walls : vers le prototypage d'un élément préfabriqué de façade apportant une ventilation contrôlable et des services thermiques	86
Contrôle thermique dans des écoulements laminaires basé sur des modèles réduits obtenus par identification	87
Amélioration de la Description Numérique globale des flux dans les BÂT iments	88
Efficacité énergétique - projets de recherche.....	89
Analyse des comportements en transitoires thermiques et cinématiques des turbines de petites cogénérations	89
Etude de nouveaux CO mposés pour la RE frigération MAG nétique	90
Micro-échangeur multifonctionnel.....	91
Contrôle et intensification des transferts de chaleur et de masse par auto-adaptation de la morphologie des parois d'échange.....	92
Mise au point d'une dérive du point de couleur en gradation pour l'adaptation d'un système d'éclairage urbain à la vision mésopique	93
Production d'énergie décarbonée - projets exploratoires	94
Biocarburants de deuxième génération issus de la transformation biologique ou thermochimique du glycérol, sous-produit de la fabrication du biodiesel.....	94
Utilisation d'un Plasma d' ³ He Haute Densité pour l'Etude des Modifications Induites dans du Tungstène par des ions He ⁺ de basse énergie (15 – 500 eV).....	96
Thermoélectricité à basse température. Etude exploratoire de nouveaux matériaux pour la conversion thermoélectrique dans la gamme 100-200°C.	97
Procédé d'Elaboration Spray plasma pour électrode Photovoltaïque	98
Dissociation thermochimique et recyclage du CO ₂ en combustible solaire.....	99
Intensification des transferts dans les pompes à chaleur thermoélectriques	100
Production d'énergie décarbonée - projets de recherche	101
Approche pluridisciplinaire pour l'interprétation de tests hydrauliques et de traceur. Application à la géothermie	101
Thermoélectricité pour la récupération d'énergie	102
Le tungstène pour la fusion: comportement de l'hélium et de l'hydrogène sous irradiation par le tungstène, études expérimentales et théoriques.....	103
NANOmatériaux oxydes pour DISpositifs électrochromes et photovoltaïques FLEXibles.....	104
Intensification des transferts dans les récepteurs solaires à gaz pressurisé à haute température.....	105
Optimisation Technologique d'Oxydes pour la Génération Electrique Haute Température.....	106
DIAtomées : Lipides et/Ou assimilation du Gaz carbonique	107

Procédé de reformage $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ et production de gaz de synthèse par le couplage plasma/catalyse	108
Production de lipides par microalgues : diversité et influence des conditions de culture.....	109
Capture de CO_2 associée aux réactions catalytiques de pyrolyse /gazéification de Miscanthus ou de mélange Miscanthus /bois	110
Vecteurs - projets exploratoires	111
Nouveaux Intermétalliques ternaires à base de Magnésium pour le stockage de l'Hydrogène.....	111
Films de phosphures métalliques pour anode de batteries au lithium : faisabilité et potentialités de phosphures mixtes de métaux de transition	112
Nouveaux oxydes de cobalt conducteurs pour supercondensateurs hybrides	113
Nouveaux matériaux d'électrodes intermétalliques à base d'étain pour batteries lithium-ion: étude des mécanismes interfaciaux électrode/électrolyte par spectroscopies XPS et Mössbauer	114
Stockage saisonnier de chaleur à grande échelle. Etude thermo hydraulique par simulation numérique de diverses configurations au cours des phases de chargement et déchargement	115
CO-CONception d'un cœur de Pile A Combustible PEM associé à son convertisseur statique.....	116
Vecteurs - projets de recherche	117
Développement de composites à base de carbones nanostructurés pour supercondensateurs de haute performance	117
Nouveaux Matériaux hydrures nouveaux pour un stockage optimum de l'hydrogène.....	118
Caractérisation des processus de production d'hydrogène induits par l'altération hydrothermale de minéraux ferromagnésiens	119
Nanotubes de TiO_2 ordonnés pour le développement de Photoanodes pour la Production d'hydrogène sous illumination Solaire	120
Interaction Hydrogénases-Electrodes pour la Bioconversion de l'Hydrogène	121
Etude de faisabilité de mélanges d'enzymes hydrolytiques issues du champignon industriel <i>Penicillium funiculosum</i> pour la biodégradation de complexes polysaccharidiques de plantes	122
Développement de nouvelles membranes céramiques et hybrides de non-oxydes pour la séparation de l'hydrogène	123
Socio-économie - projets exploratoires.....	124
Interaction entre prix du carbone, prix des ressources fossiles et pari technologique de long terme..	124
Socio-économie - projets de recherche	125
Projet d'Etude Prospectif et Interdisciplinaire de la Transition Technologique de l'Electro-Nucléaire .	125
Vers une autonomie énergétique des territoires isolés et insulaires	126
Prospectives des modes de vie urbains et facteur 4	127
Analyses Interdisciplinaires et comparatives de l'acceptabilité des nouvelles technologies d'énergie	128

INFORMATIONS PRATIQUES **129**

Accès Centre ville de Nantes - Réception à l'Hôtel de Ville et Dîner de Gala.....	129
Plan accès colloque sur Polytech'Nantes.....	130



1. Le contexte général

L'énergie fait partie avec l'eau des deux « matières premières » les plus déterminantes pour toute collectivité humaine désireuse de poursuivre son développement. C'est précisément l'existence d'une énergie abondante et très bon marché qui a rendu possible la mondialisation économique effrénée de la planète dans les dernières décennies du XXe siècle.

Cette période faste a permis, dans un premier temps, aux pays industrialisés (PI) d'atteindre un niveau de vie élevé, et dans un deuxième temps, à partir des années 80, aux pays émergents (PE) les plus importants de véritablement décoller. Mais ce résultat a été obtenu au prix d'une lourde hypothèque pour les temps à venir : la mondialisation a puisé trop largement dans les ressources énergétiques fossiles. Il en résulte pour la planète la perspective à la fois :

- d'une sévère pénurie énergétique alors même que les PE ont besoin impérativement de quantités croissantes d'énergie pour poursuivre leur développement et se rapprocher davantage du niveau de vie occidental ;
- d'un possible réchauffement climatique dramatique du fait du niveau élevé atteint par les émissions de gaz à effet de serre liées à l'utilisation excessive des énergies fossiles.

La situation actuelle est donc caractérisée par un contexte d'**urgence** et de **contrainte**. L'urgence c'est, à l'horizon 2050, de diviser par 2 les émissions de gaz à effet de serre au niveau planétaire et de les diviser par 4 au niveau des nations industrielles. La contrainte, c'est la réorganisation de nos sociétés face à la fin des énergies fossiles bon marché et à la nécessaire recherche de sources alternatives.

Face à ces deux impératifs la gestion des questions énergétiques implique un changement de paradigme. Celui-ci devra combiner une efficacité énergétique bien supérieure et la mise en œuvre d'énergies primaires sans carbone. Il s'agit d'un défi considérable tant sur le plan technique que sur le plan socio-économique. En effet, la

demande énergétique mondiale est actuellement de l'ordre de 12 gigatep¹ et les émissions de carbone liées, de l'ordre de 8 gigatonnes, soit environ 5 gigatonnes de trop par rapport à la capacité d'absorption des puits de carbone de la planète. Les scénarios tendanciels 2050 qui font référence (AIE, UE) anticipent un quasi doublement de la demande énergétique mondiale et des émissions de carbone liées, niveaux qui reflètent l'augmentation de la population (passage de 6,6 milliards à 9,0 milliards d'habitants) et l'élévation anticipée du niveau de vie des PE.

Comment les grands pays concernés ont-ils réagi en termes de recherche dans ce domaine de l'énergie ?

Le **Japon** et l'**Allemagne** se sont très tôt investis pour relever le défi, en ciblant tout particulièrement l'énergie solaire et l'hydrogène, et en privilégiant les partenariats public-privé (double optique d'indépendance énergétique et de développement industriel sur de nouveaux marchés porteurs).

Les **Etats-Unis** n'ont véritablement changé de braquet qu'au début des années 2000. Il s'est agi au départ de simples programmes technologiques incitatifs, couvrant toutes les options énergétiques alternatives. Ces actions se sont transformées au fil du temps en politiques volontaristes autour de centres d'excellence capables de mobiliser les meilleurs talents sur les recherches en rupture les plus prometteuses.

La **Chine** et l'**Inde**, dont l'essentiel des ressources internes actuelles se limite au charbon, l'énergie fossile la plus émettrice en carbone, ont comme les Etats-Unis engagé leur effort scientifique et technologique au début des années 2000 et ne négligent également aucune option énergétique, d'autant qu'elles n'ont pas d'industries préexistantes susceptibles de « freiner » les initiatives en rupture. Ces pays investissent ainsi massivement et sans complexe dans le véhicule électrique.

Sur le **plan international**, l'énergie devrait être un sujet de choix pour des recherches en commun afin d'aller plus vite vers un système énergétique propre et durable. En pratique, aucune initiative internationale, issue de l'AIE (Agence Internationale de l'Energie) ou non (ex : International Partnership for the Hydrogen Economy - IPHE), n'a à ce jour vraiment débouché sur des coopérations concrètes d'envergure, hormis le cas particulier du nucléaire (Génération IV International Forum, ITER), dont c'est une nécessité impérative depuis l'origine.

Au **niveau européen**, la Commission vient de changer radicalement son approche, substituant au dispositif des « plateformes technologiques » un plan stratégique dénommé « SET-Plan » (Strategic Energy Technology Plan), conçu pour permettre aux principaux acteurs européens publics et privés de la recherche énergétique de mettre en commun leurs forces sur les options technologiques les plus stratégiques, espérant ainsi exercer cette fois-ci un véritable effet de levier. Du côté des initiatives dites « industrielles », un certain scepticisme prédomine en raison de la modicité des fonds que la Commission met en jeu. Par contre, le volet du SET-Plan dédié aux institutions de recherche (réseau Alliance), qui elles sont incitées à mettre en commun leurs ressources existantes sur les thèmes considérés, peut donner véritablement un nouvel élan à la recherche énergétique européenne.

¹ tep : 1 tonne d'équivalent pétrole

Pour fixer les idées sur les ordres de grandeur financiers, l’affichage politique s’exprime aujourd’hui le plus souvent en centaines de millions d’euros ou de dollars. Ainsi, pour la seule recherche sur l’hydrogène, le Japon en 2006 et les Etats-Unis en 2007 ont annoncé des programmes respectivement de 420 millions \$ et de 550 millions \$. Toutefois il est en pratique difficile de déduire de ces annonces une évaluation fiable de l’effort additionnel réel car il s’agit de programmes pluriannuels à la durée plus ou moins définie et, surtout, on ne sait pas ce que recouvrent vraiment les sommes affichées.

En ce qui concerne la **France**, l’ANR investit de l’ordre de 80 millions € annuellement pour tout le domaine de l’énergie. Pour sa part, le CNRS, associé aux Universités et aux Ecoles, a mis en œuvre un budget croissant régulièrement (PIE1, nucléaire, fossiles...) depuis 2001 (lancement du PIE1) pour atteindre de l’ordre de 80 millions € en 2008, en valeur consolidée, y compris salaires concernant les participations des chercheurs aux projets de l’ANR.

2. L’apport du PIE

Une première étape, **PIE1**, lancée en 2001 et achevée en 2006, a permis de mobiliser les forces de la recherche du CNRS et des Universités, qui ont mené à bien 65 projets, dont le bilan a été dressé en février 2008 lors du colloque de Poitiers. L’accent à l’époque avait été mis en particulier sur l’hydrogène (essentiellement le stockage) et la pile à combustible (19 projets, soit 30 % de l’ensemble), sur l’efficacité énergétique (13 projets, 20 %). On notait également l’émergence du photovoltaïque (8 projets, 12 %) ainsi que la présence de la socio économie à hauteur de 5 projets (8 %). La mission de structuration des forces s’est appuyée sur les Groupes d’Analyse Thématique, véritables creusets de réflexion prospective.

Parmi les succès enregistrés lors de cette première phase du programme interdisciplinaire, on pouvait noter par exemple la réduction d’un ordre de grandeur de la quantité de platine dans la PEMFC, le doublement de l’énergie massique des super capacités, ou la mise en place d’un outil de modélisation prospective en socio-économie, donnant accès par exemple à la création de scénarios. Un bilan **sur 5 ans** concluait à la production de 350 articles en revue, 700 communications et 25 brevets.

Mise en place en 2006, l’étape actuelle, **PIE2**, a tiré parti des résultats obtenus ainsi que de la mise en place de la nouvelle Agence Nationale de la Recherche qui a d’ailleurs immédiatement bénéficié de l’effort de structuration effectué par le Programme Energie. Ainsi, l’observation des difficultés rencontrées à l’occasion du PIE1 dans le domaine du stockage solide de l’hydrogène avait conduit à recentrer les travaux sur quelques pistes prometteuses (hydrures légers intermétalliques par exemple) et l’accent a été mis plutôt sur la production (cycles thermochimiques, bio photolyse de l’eau, électro photocatalyse, membranes de purification...). On note également l’émergence de recherches portant sur de nouveaux matériaux, en thermoélectricité ou en production de froid par voie magnéto-calorique, qui s’ajoutent aux travaux concernant les matériaux de stockage électrique, du photovoltaïque ou ceux des piles à combustible.

Le Programme a également encouragé les recherches sur la production d'électricité à faible taux de carbone : thermoélectricité, solaire concentré, photovoltaïque (avec un effort particulier en 2008 sur les polymères).

En termes de gestion de la chaîne du carbone, aucun projet n'a porté sur le stockage de CO₂, l'essentiel de nos équipes étant impliquées dans le programme de l'ANR (# 15 équipes). Les projets relevant des ressources et de la capture présentaient un certain degré de risque se différenciant ici de l'approche ANR. En revanche, un constat s'impose sur la difficulté à mobiliser les équipes de combustion sur les nouveaux procédés tels l'oxycombustion, le chemical looping...

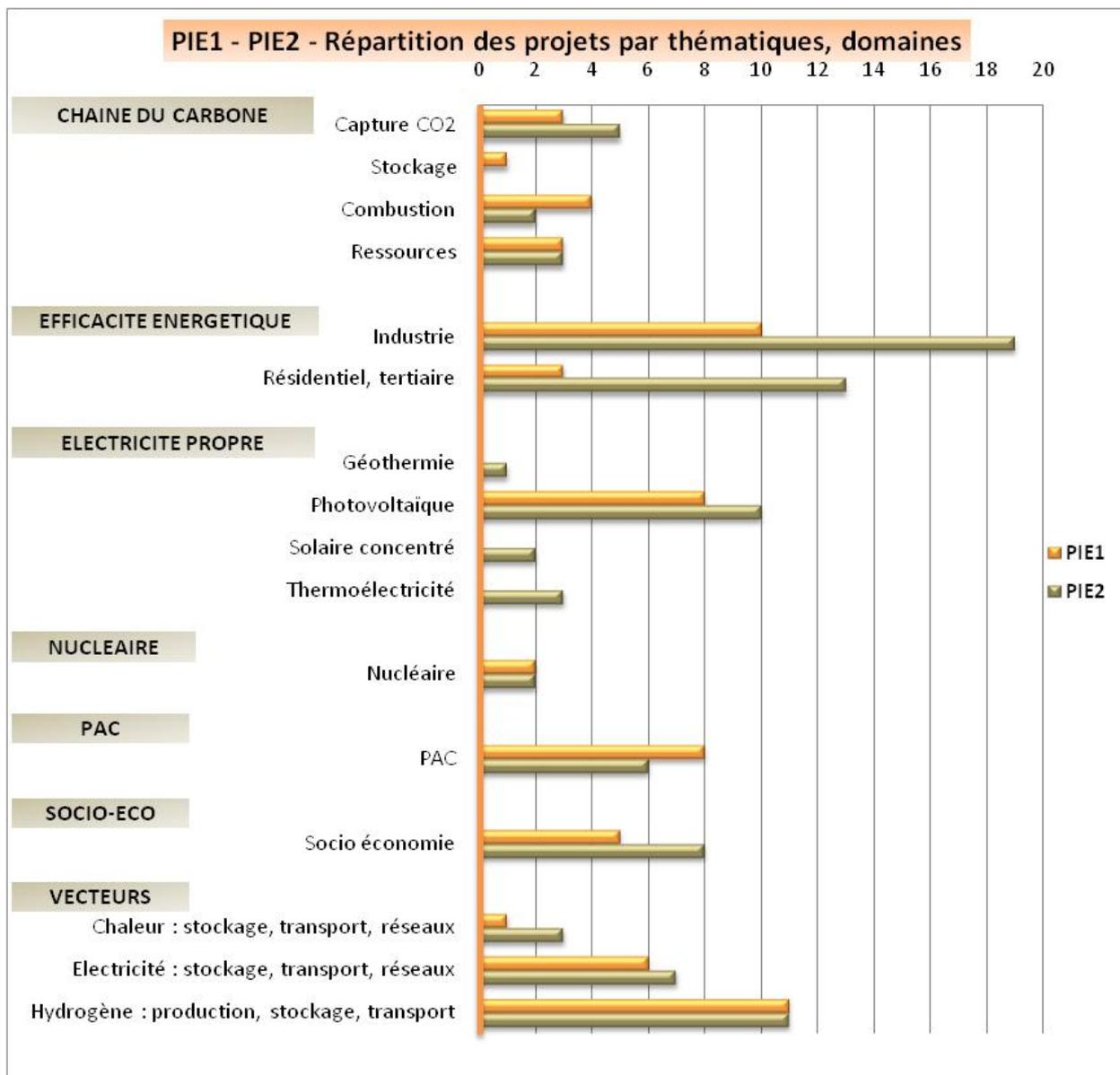
Le nombre modeste de projets sur la pile à combustible s'explique également par une forte mobilisation de nos équipes au sein du programme PAN-H puis H- PAC (60 équipes sur PEMFC et SOFC), les projets sélectionnés par le PIE demeurant, là comme sur les autres thématiques, centrés sur des sujets amont. Il faut cependant souligner le rôle moteur du GAT hydrogène / pile à combustible dans la préparation des projets soumis à l'ANR.

Les travaux sur l'efficacité énergétique, positionnés essentiellement sur l'amont, sont à la base d'un important capital de connaissances, le domaine n'étant pas couvert jusqu'en 2008 par l'ANR. Le programme EESSI (Efficacité Energétique des Systèmes Industriels), lancé début 2009 par l'Agence, vient de conclure sa première campagne de sélection. Le PIE va maintenir dans ses priorités les sujets « amont » compte tenu de l'orientation très « appliquée » des projets sélectionnés à EESI.

Il faut enfin mentionner l'émergence des sciences de la vie (bio-hydrogène, bio-séquestration du carbone, biopiles...) et la présence d'une contribution tout à fait visible des Sciences Humaines et Sociales (8 projets SHS relevant de la socio-économie de l'énergie, soit près de 9% de l'ensemble).

L'échéance est un peu courte (en pratique, les équipes ont réellement travaillé, dans le meilleur des cas sur un peu plus de deux ans) pour comparer les résultats à ceux obtenus sur les 5 ans de travaux de PIE1. On note cependant les premières avancées telle une nouvelle réduction de la masse de platine dans la Pile (1 g pour 40 kW) ou le rendement de cellules photovoltaïques organiques porté à 6.5 %, qui signe ici une performance mondiale. Un PE 2007 associé à un PR 2008 a démontré des projections prometteuses de la séparation membranaire du CO₂, avec enrichissement partiel en oxygène par rapport aux performances actuelles de l'oxycombustion.

Sur le plan de la production scientifique, et pour les seuls bilans des PE (Projet Exploratoire) 2007 et 2008 ainsi que des mi parcours des PR (Projet de recherche) 2007, on dénombre déjà de l'ordre de 60 articles en revues, 120 communications, 2 brevets et l'implication de 22 thèses.



3. La mise en place de l'Alliance ANCRE

Le début de cette année 2009 a conduit à des réflexions préliminaires en vue de la mise en place de la nouvelle Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Énergie (ANCRE), avec pour membres fondateurs le CNRS, le CEA et l'IFP.

Cette nouvelle institution vise notamment à :

- proposer dans le cadre de la politique nationale de l'énergie définie par l'État une politique de R&D commune et les modalités de sa mise en œuvre, définir en conséquence les programmes de recherche allant de la recherche fondamentale à la mise au point de démonstrateurs à des fins d'applications industrielles et proposer des structures pour mener à bien ces programmes,

- identifier, avec le concours des entreprises françaises et européennes les verrous scientifiques, technologiques, économiques et sociétaux qui limitent les développements industriels dans le domaine de l'énergie,
- favoriser les partenariats et les synergies entre les organismes publics de recherche, les universités et les entreprises en fonction des contraintes propres à chacun d'entre eux,
- faciliter l'adoption par les producteurs et les consommateurs de bonnes pratiques en matière d'énergie respectueuses d'un développement durable.

Un nouveau cadre d'échanges entre tous les acteurs nationaux de la recherche énergétique va donc se mettre en place, destiné à promouvoir la réflexion programmatique et la coopération dans les différents secteurs de l'énergie, quelle que soit la ressource primaire mobilisée (renouvelable, fossile, nucléaire).

4. Les objectifs du colloque de Nantes

Le colloque sera l'occasion, comme lors des éditions précédentes, de faire le point sur l'avancement des projets du PIE. Ainsi, permettra-t-il cette année, de découvrir les 95 projets achevés ou en cours par le biais d'une présentation par affiche. De plus, en relation avec les ateliers évoqués plus loin, près de 50 d'entre eux feront également l'objet d'une présentation orale.

Le colloque offrira également l'opportunité de débattre de deux sujets particulièrement importants :

- les enjeux et contraintes portant sur les agro carburants,
- la prospective sur l'évolution possible des sources d'énergie et sur la place du nucléaire en 2050,

sujets qui ont été traités en profondeur par deux groupes de travail depuis fin 2008. Ces thématiques seront abordées lors de séances qui demeureront évidemment ouvertes à la discussion.

Par ailleurs, dans le cadre de la mise en place de l'Alliance ANCRE, nous avons souhaité faire en sorte que le colloque constitue une étape vers des partenariats plus forts entre le CNRS et les autres acteurs nationaux de la recherche énergétique.

A cette fin, nous avons demandé, en juin, à des groupes de travail de préparer un exercice de réflexion pour quatre thématiques :

- l'hydrogène,
- le solaire,
- la capture/séquestration du CO₂,
- la socio-économie de l'énergie.

Chacun des quatre groupes de travail, aussi mixte que possible, est animé par une personnalité extérieure au CNRS, assistée d'une équipe de collaborateurs. Chaque groupe a eu pour mission de décanter les problématiques, notamment sous les angles suivants :

- Etat de l'art dans le monde, scientifique et technologique

- Principaux acteurs mondiaux, académiques et industriels, et leurs atouts
- Structure et forces/faiblesses de la recherche en France
- Les défis les plus critiques à relever
- Pistes de partenariat à privilégier

Enfin, un dernier groupe de travail transverse, a été chargé d'établir un descriptif opérationnel de la panoplie des outils de programmation existants, afin d'alimenter la réflexion d'ensemble.

Les ateliers, qui débiteront leurs travaux le lundi soir, se veulent un lieu de débat participatif à partir des analyses de ces groupes de travail. Les conclusions intégreront bien évidemment les principales contributions issues des débats.

Jean-Bernard Saulnier

Directeur du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS

Novembre 2009

PROGRAMME



Lundi 16 novembre

Bilan des projets portant sur l'efficacité énergétique

9h00	ACCUEIL - INSCRIPTIONS Rue, bat. Ireste			
10h30	Ouverture du Congrès Rue, bat. Ireste			
11h00	Conférence plénière "Vecteur électricité : enjeux et défis de recherche" - Pascal TERRIEN - EDF Président de séance : J.B. SAULNIER - Directeur du PIE du CNRS Amphi1, bat Ireste			
11h45	PIE2-Bilan des projets 2007 et 2008 sur le thème de l'efficacité énergétique Président de séance : J.P. DUMAS - Université de Pau Amphi1, bat Ireste			
13h00	Déjeuner Rue, bat. Ireste			
14h30	PIE2-Bilan des projets 2007 et 2008 sur le thème de l'efficacité énergétique Président de séance : J.P. ROGNON - ECL Amphi1, bat Ireste			
15h45	Pause café Rue, bat. Ireste			
16h00	PIE2-Bilan des projets 2007 et 2008 sur le thème de l'efficacité énergétique Président de séance : G. COGNET - INPG Amphi1, bat Ireste			
17h00	Les outils de programmation en énergie Daniel CLEMENT - ADEME, Bernard MULTON - CNRS, Ludovic VALADIER - ANR, Thomas SENNELIER - OSEO, Gérard COGNET - CNRS Président de séance : M. LÉBOUCHE - Université de Nancy Amphi1, bat Ireste			
17h45 18h45	Introduction Atelier 1 - session 1 H2 et Pile Président de séance : G. POURCELLY - Université de Montpellier Amphi1, bat Ireste	Introduction Atelier 2 - session 1 Solaire PV & Concentré Président de séance : G. FLAMANT - PROMES CNRS Salle Nautilus, bat IHT	Introduction Atelier 3 - session 1 CO2 Président de séance : J.M. MOST - PIE du CNRS Amphi2, bat Ireste	Introduction Atelier 4 - session 1 Socio-économie Président de séance : P. MATARASSO - PIE du CNRS Salle Capitaine Némó, bat IHT
19h30	Réception à l'Hôtel de Ville de Nantes			



Mardi 17 novembre



Ateliers et prospectives

8h45

Accueil

9h00	Atelier 1 - session 2 H2 et Pile Président de séance : P. BEUZIT- Alphéa Amphi1, bat Ireste	Atelier 2 - session 2 Solaire PV & Concentré Président de séance : Y. FAURE-MILLER - PIE du CNRS Salle Nautilus, bat IHT	Atelier 3 - session 2 CO2 Président de séance : C. FOUILLAC - BRGM Amphi2, bat Ireste	Atelier 4 - session 2 Socio-économie Président de séance : J.P. BIRAT - Arcelor- Mital Salle Capitaine Némó, bat IHT
------	---	---	---	--

11h00

Pause café
Rue, bat. Ireste

11h20	Atelier 1 - session 3 H2 et Pile Amphi1, bat Ireste	Atelier 2 - session 3 Solaire PV & Concentré Salle Nautilus, bat IHT	Atelier 3 - session 3 CO2 Amphi2, bat Ireste	Atelier 4 - session 3 Socio-économie Salle Capitaine Némó, bat IHT
-------	---	--	--	---

13h00

Déjeuner
Rue, bat. Ireste

14h30 15h30	PIE2-Bilan des projets 2007 et 2008 sur le thème de l'efficacité énergétique Président de séance : C. GOUPIL - ENSICAEN - CRISMAT-CNRS Amphi1, bat Ireste
----------------	--

14h30 16h30	Session Affiches - PIE2 - tous les projets Rue, bat Ireste
----------------	--

16h00

Pause café
Rue, bat. Ireste

16h30 18h30	Restitutions et conclusions des quatre ateliers : H2 et Pile, Solaire PV & Concentré, CO2 et Socio-économie session 4 Président de séance : H. PEERHOSSAINI - PIE du CNRS Amphi1, bat Ireste
----------------	---

20h30

Diner de Gala sur l'Erdre





Mercredi 18 novembre

Conférences et débats

8h45

Accueil

9h00

Les contraintes sur les agro-carburants - Jean-Marie LOISEAUX - PIE du CNRS
Président de séance : E. FAVRE - LSGC - CNRS
Amphi1, bat Ireste

10h10

La place du nucléaire en 2050 - Sylvain DAVID, Sandra BOUNEAU - IPN - CNRS
Président de séance : H. DOUBRE - CSNSM - CNRS
Amphi1, bat Ireste

11h15

Pause café
Rue, bat Irest



11h30

Bilan et prospectives

12h15

Séance de clôture
Jean-Bernard SAULNIER - Directeur du PIE du CNRS

12h30

Déjeuner
Rue, bat Ireste



Participants aux groupes de travail des différents ateliers

Groupe	H ₂	Solaire	CO ₂	Socio-éco	Transverse
Animateur	Pierre Beuzit (Alphéa)	Y. Faure-Miller (CNRS)	Christian Fouillac (BRGM)	Jean-Pierre Birat (Arcelor-Mittal)	Daniel Clément (ADEME)
Adjoint CNRS	Gérald Pourcelly	Gilles Flamant	Eric Favre	Jean-Charles Hourcade	Bernard Multon
Membres CNRS	Michel Latroche Deborah Jones Jean-Claude Grenier	Alain Ferrière Jean-François Guillemolles Jean-michel Nunzi Christine Dagon-Lartigau	Iskender Gökalp Mireille Bruschi	Patrick Criqui Jean-Marie Loiseaux	Gérard Cognet
IFP	François Ropital	John Lynch	Alain-Yves Huc	Guy Maisonnier	
CEA	Florence Lefèbvre-Joud	Philippe Malbranche			
ADEME	Loïc Antoine	Yvonnick Durand Céline Coulaud	Stéphanie Arnoux Nathalie Thybaud	Michel Gioria	
EDF	Ludmila Gautier	Robert Soler	Etienne Decossin	Pascal Terrien	
TOTAL	Philippe Mulard	Marc Vermeersch	Charles Yacono		
ANR					Ludovic Valadier
OSEO					Marc Dufau Thomas Sennelier

Les présentations du lundi 16 novembre
Efficacité énergétique - cogénération

Séance de 11:45 à 13:00



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

Le projet exploratoire a été initié suite à la remarque que la situation énergétique française n'était pas favorable à la considération de systèmes énergétiques décentralisés. Pourtant, le domaine de l'habitat individuel et collectif semble idéal pour se prêter localement à une utilisation de systèmes multi-énergies (Force, ECS, Chauffage, Froid). Depuis cette analyse, les choses ont bien évolué tant dans le domaine des énergies renouvelables que des pompes à chaleur.

Au niveau européen, des pays comme l'Allemagne, l'Angleterre, considèrent et développent de nouveaux produits et de nouvelles approches décentralisées, et avec des combustibles alternatifs. Au niveau mondial, les Etats Unis, le Japon, la Nouvelle Zélande ont la même approche. Un des enjeux est aussi de répondre à une demande croissante de pays ne disposant pas de réseau (Afrique par exemple).

Le but principal du P.E. était de créer et rassembler une communauté française de chercheurs en énergétique pour la mettre en situation favorable de concurrence et de force de proposition sur la thématique micro-cogénération, ainsi que d'assurer une liaison avec le monde industriel. L'objectif est atteint :

- ▀ il existe un groupe mixte identifié d'environ 50 participants, représentant autant de structures,
- ▀ à travers le canal de la SFT a été mise en place une journée sur le thème de la cogénération. Elle a lieu au CNAM, traditionnellement en janvier (4^{ème} édition prévue en 2010),
- ▀ une plateforme délocalisée micro-cogénération a été abondée au PIE, suite au P.E., sous la coordination de P. Stouffs, avec un Pôle Grand Sud-Ouest, puis un Pôle Grand Est : cogénérateur ERICSSON au LATEP ; système de cogénération au LERMAB,
- ▀ des actions singulières laboratoire – industrie se développent et se structurent depuis le P.E. autour de CNAM- GDF, UHP Nancy- ADEME,...
- ▀ des actions croisées entre laboratoires : CNAM - FEMTO CREST, L3E - LEMTA ; LERMAB – LEMTA (dans VERTBILOR) ; UHP – EIFFER. Les électriciens et automaticiens sont de plus en plus concernés et présents,
- ▀ une action a été entreprise en direction des politiques pour lever le verrou législatif (actuellement dans les mains du ministre concerné),
- ▀ l'ouverture sur l'Europe a été initiée à travers l'ADEME (expertise de M. Feidt).

Les perspectives sont dans une matérialisation forte du côté industriel (nouveau marché des micro-cogénérateurs) et du côté scientifique une présence française affirmée sur les systèmes énergétiques, point encore faible par rapport à beaucoup d'autres pays d'Europe.

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, 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY

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

FEIDT Michel, Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), UMR 7563, 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY

L'objectif du projet "Plate-forme MiCoDo" est de contribuer à la mise en place d'une plate-forme délocalisée de micro-cogénération multi-machines et multi-énergies. Cette plate-forme délocalisée est implantée pour partie à Nancy (Fédération J. Villermaux) et à Pau (LaTEP – locaux de l'IUT-GTE).

La plate-forme paloise est d'ores et déjà équipée des éléments suivants : un concentrateur solaire cylindro-parabolique de 6 m², des capteurs solaires plans et à tubes sous vide, deux ALGECO servant de charge thermique à chauffer/climatiser, une pompe à chaleur air/eau et deux ballons de stockage, un micro-cogénérateur Stirling SOLO (7 kW électrique, 22 kW thermique), un micro-cogénérateur Stirling WHISPERGEN (1 kW électrique, 7 à 14 kW thermique), une machine frigorifique à absorption ROTARTICA Solar 045 LiBr/H₂O de 4,5 kW, un prototype de moteur ERICSSON (cylindre de détente) monté sur banc d'essai. Le couplage de tous ces éléments est en voie d'achèvement. La plate-forme nancéenne est équipée d'un cogénérateur ECOPOWER qui sera à terme couplé à une machine à absorption Suninverse, à une chambre bi-climatique équipée d'un plancher chauffant et d'un plafond rafraîchissant. Par ailleurs, le site de l'ENSTIB (Epinal) dispose d'un micro-cogénérateur SOLO et le LEMTA (équipe ESPE) d'un micro-cogénérateur WHISPERGEN en cours d'installation.

Ces équipements ont permis d'obtenir différents résultats scientifiques. Ainsi, dans le cadre de la thèse soutenue par Muriel ALAPHILIPPE (LaTEP) en décembre 2007, l'intérêt du couplage d'un concentrateur solaire cylindro-parabolique avec un moteur ERICSSON a pu être démontré. En outre, il a été montré qu'un moteur ERICSSON utilisant l'air en cycle ouvert comme fluide de travail avec un rapport de pression de 3 et une température d'entrée de cylindre de détente de 650 °C est pertinent pour toutes les localisations géographiques considérées. Ces résultats ont permis le dimensionnement d'un prototype de moteur ERICSSON, dont le cylindre de détente a été réalisé et instrumenté grâce au financement du PIE-CNRS, et à l'aide précieuse apportée par S. Soubacq, embauché en CDD (10 mois) dans le cadre du soutien apporté par le PIE CNRS au projet MiCoDo. Le prototype est actuellement en cours de test au LaTEP (thèse de A. TOURE). La thèse en cours de F. LONTSI (LaTEP) sur la modélisation dynamique des moteurs ERICSSON montre qu'il n'y a pas d'instabilité à craindre sur le comportement de ce type de moteurs.

Des études thermiques et des tests menés en collaboration entre le LERMAB, le LEMTA et AMOES ont permis la qualification d'un nouveau type d'échangeur thermique pour le couplage entre une chaudière à biomasse et un moteur ERICSSON. Un état de l'art dans le domaine de l'encrassement dû aux biocombustibles a été réalisé et un modèle est en cours de développement. Le suivi sur site par le LEMTA depuis début 2009 d'un cogénérateur SUNMACHINE à granulés de bois permet de disposer d'une base de données expérimentales précieuse. Cela permet d'envisager des études sur l'hybridation énergie solaire – gaz naturel voire biogaz. Le LEMTA a développé des analyses énergétiques et exergetiques de micro-cogénérateurs Stirling et a mené des études de sensibilité paramétrique à partir de ces modèles. Ces modèles seront prolongés par des études thermoéconomiques. AMOES a réalisé une étude technico-économique complète démontrant que la micro-cogénération a sa place dans le mix énergétique renouvelable, et qu'elle a les atouts pour être un système énergétiquement et économiquement compétitif dans les bâtiments d'aujourd'hui et de demain.

Outre qu'elle sert d'outil dans le domaine de la recherche, la plate-forme délocalisée sert également de support pédagogique et d'outil à destination des acteurs institutionnels et industriels. Elle a permis le montage de nombreux projets notamment avec le CG 64, le CR d'Aquitaine, le CPER et l'Institut Carnot ICEEL, l'ADEME, GDF Suez, EDF, France Télécom, TET, EIFER, le projet européen KIC 2009 « Energies Durables » de l'European Institute of Innovation and Technology, les projets ANR (ORASOL, ABCLIMSOL, TACSOL, ...).

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

Responsable scientifique : Laurent PREVOND



Hamid BEN HAMED, Pierre FRANCOIS, Nicolas COLLARD, Sandrine LEBALLOIS, Eric MONMASSON, Bernard MULTON et Laurent PREVOND, Laboratoire SATIE UMR 8029 : « Systèmes et Applications Technologiques de l'Information et de l'Energie » 94235

CACHAN

ENS de Cachan – CNAM PARIS – Université de CERGY PONTOISE

Equipe SETE : Systèmes d'Energie pour les Transports et l'Environnement

Philippe NIKA et François LANZETTA, Institut FEMTO-ST UMR 6174, Département ENISYS: « Energie et Ingénierie des SYStèmes multiphysiques », 90000 BELFORT.

Renaud CAPLAIN : Chaire de matériaux industriels métalliques et céramiques, CNAM, 75141 PARIS

Le projet ESIMCETI devait permettre de lever des verrous techniques et technologiques d'un projet plus conséquent de cogénérateur innovant « CETI » Chaudière Électro Thermique Intégrée (ANR Blanc 2009-2011). Le projet ESIMCETI concerne l'étude des problèmes spécifiques liés à l'intégration dans une même enceinte d'un moteur thermique linéaire de type Stirling à piston libre à double effet et d'un générateur électrique de type asynchrone linéaire à « mover » massif. Ce projet possède des aspects pluridisciplinaires liés aux énergies électriques / thermiques mais aussi liés aux matériaux avec pour objectif d'augmenter l'efficacité énergétique de l'ensemble d'un système cogénéré. Le projet s'est décomposé en 3 parties.

- ▀ L'étude et la conception de machine asynchrone linéaire tubulaire à mover massif (SATIE Paris, Cergy, Rennes) ont permis la fabrication de 2 versions de maquettes linéaires asynchrones tubulaires à stator intérieur. De nombreux verrous ont pu être levés. Les modèles analytiques définis sont validés en mode statique. L'intégration de la commande vectorielle est en cours d'implantation sur le banc d'essai actuel. L'expérience acquise sera utilisée dans l'intégration de la machine au sein même du cogénérateur. Les modèles électriques seront associés aux modèles thermiques afin d'obtenir un modèle analytique couplé. Ce type de modèle est innovant et n'existe pas dans la littérature (Stirling double effet et machine asynchrone).
- ▀ L'étude de matériaux « innovants » pour la conversion asynchrone (SATIE CNAM) doit permettre d'augmenter la puissance massique et volumique du cogénérateur complet. L'objectif est de modifier les caractéristiques du « mover » actuellement en aluminium. Différentes voies ont été poursuivies (dépôts surfacique, fonderie avec particules, mousses de métaux, matériaux composites) mais seulement 2 semblent correspondre au cahier des charges fixé. Les aspects novateurs de cette étude apparaissent lors des diverses techniques de dépôt ou d'incorporation dans la matrice aluminium. Par ailleurs, il est possible d'envisager d'autres applications à ces nouveaux matériaux. Cette voie est prometteuse, c'est pourquoi nous avons déposé une enveloppe SOLEAU et le dépôt de brevet est en cours.
- ▀ Partie thermofluidique, (FEMTO ENISYS)

A ce stade du projet, nous avons dimensionné un moteur Stirling à pistons libres. Un premier prototype de moteur sera disponible pour début 2010. La réalisation d'éléments mécaniques tridimensionnels complexes (échangeurs, régénérateur) par prototypage rapide a été choisie. Cette technologie innovante permettra de baisser le coût de réalisation des pièces tout en autorisant des structurations complexes.

Un banc de caractérisation de différents matériaux pour les régénérateurs a été étudié et réalisé. Différents matériaux poreux sont étudiés : mousses métalliques, grillages, céramiques poreuses, canaux métalliques. Les mesures portent sur les pressions et les températures du gaz de travail en entrée/sortie du régénérateur ainsi que les températures des matériaux au cœur du régénérateur. Les débits des gaz pulsés sont estimés. Ce banc permettra également le test des performances des échangeurs (chaud et froid) sur la base de mesures identiques à celles réalisées pour le régénérateur. L'objectif est la détermination expérimentale de lois d'échange et de pertes de charge en écoulements oscillants aussi bien pour les échangeurs que pour les régénérateurs. La campagne de mesures est actuellement en cours. Les premiers résultats seront présentés lors de l'exposé.

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.

L'objectif de ce projet a été 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'agissait donc de développer une méthodologie et des outils de recherche systématique des couples produits-procédés optimaux.

Deux outils de simulation ont été 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.

Deux tâches principales ont composé ce projet :

- ▀ tâche 1 : Simulation et optimisation du procédé
- ▀ tâche 2 : Modélisation des propriétés thermodynamiques pour la sélection d'un mélange optimal.

Les simulations ont montré que la qualité de la séparation en phase liquide influe directement sur le saut thermique interne. Le critère de la largeur de la lacune de miscibilité est donc un critère primordial pour le choix d'un mélange de travail. Le travail actuellement en cours consiste à relier les paramètres de l'équation de Cox et Herrington avec le modèle de coefficient d'activité UNIFAC. Ce travail est poursuivi dans le cadre de la thèse de H. NOUBLI et du projet ANR OPTIDEMIX. Il sera alors plus aisé de prévoir les mélanges intéressants pour ce type de machine. De la même manière, on a pu remarquer que les performances étaient améliorées par une courbe de miscibilité dissymétrique avec un point critique déplacé vers les faibles titres molaires en composé le plus volatil.

Par ailleurs, l'enthalpie de vaporisation du composé le plus volatil n'a que peu d'influence sur le saut thermique interne, alors que pour le constituant le moins volatil une augmentation de ce paramètre permet une nette amélioration des performances. De même, seule l'influence de la capacité calorifique liquide du composé le moins volatil a une influence significative sur les performances.

Ces quelques considérations permettent déjà de constituer un premier crible dans le choix du mélange de travail. On se dirigera donc vers un absorbant (constituant le moins volatil) avec une enthalpie de vaporisation élevée et une capacité calorifique liquide faible. Une plus grande latitude nous est laissée dans le choix du réfrigérant puisque ses propriétés semblent avoir moins d'influence sur les performances.

La tâche confiée à l'équipe "Modélisation et Caractérisation Thermodynamique de Systèmes Fluides" était de tester un grand nombre de systèmes binaires susceptibles d'être utilisés dans une pompe à chaleur à absorption-démixtion. Deux étapes essentielles ont dû être franchies.

- ▀ collecter les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide (ELL) de systèmes binaires susceptibles d'être de bons candidats et procéder à la représentation de ces données à l'aide d'un modèle d'énergie de Gibbs d'excès (choix du modèle NRTL qui est un modèle à trois paramètres et développement d'un programme d'optimisation sous EXCEL
- ▀ simuler le cycle avec les paramètres thermodynamiques précédemment déterminés afin de juger de l'opportunité de retenir ou non le système binaire pour faire fonctionner la pompe à chaleur. Dans le cadre de cette étude, le cycle a été modélisé sous PRO/II.

Les performances du cycle PACAD ont été étudiés avec 12 mélanges binaires. Parmi ces mélanges, le système binaire : Methylcyclohexane + Furfural semble prometteur car il conduit à un saut thermique positif supérieur à 7 °C.

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'Énergie (LAPLACE), Université Paul Sabatier, Bât. 3R1, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9.

L'utilisation des microsystèmes de refroidissement diphasique comprenant un évaporateur et un condenseur à micro-canaux permet de travailler à très faibles quantités de fluides caloporteurs, de réduire les contraintes liées à l'encombrement et le bruit. 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. Ce projet consiste à étudier le transfert thermique local en condensation en microcanaux, les instabilités hydrodynamiques en microcanaux, les différentes structures d'écoulements diphasiques. L'intensification des transferts thermiques en utilisant les nanofluides ou la nano/microstructuration sera traitée dans le cadre de ce projet. Ces deux fonctions peuvent être parmi les clés permettant de réduire les nombreuses complexités limitant le développement énergétiques des applications en nano et microsystèmes.

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, Hakim MOHAND - Laboratoire de thermocinétique LTN - Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes - F-44306, NANTES

Patrice TOCHON, Zoé ANXIONNAZ, Jean-François FOURMIGUE - Laboratoire des Systèmes Thermiques CEA LITEN / DTS / GRETh-LETh - 38054 GRENOBLE

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

Philippe CARRIERE, Florence RAYNAL, Mikaël GOROKHOVSKY - 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

Le concept d'échangeur-réacteur multifonctionnel est lié à celui de l'intensification des transferts, et consiste à employer pour les écoulements réactionnels des géométries répondant aux principes suivants :

-une bonne efficacité énergétique (par rapport aux procédés traditionnels)

- une meilleure productivité (moins de dilution)
- une meilleure sécurité (contrôle local de la température par une évacuation de chaleur suffisante)
- une meilleure sélectivité (réduction des effluents).

Un précédent programme Energie (AC PR 2.1, Echangeurs multifonctionnels 2003-2006) a permis de confirmer la faisabilité et les bénéfices de ces systèmes notamment pour les réactions rapides fortement exothermiques, qui ont pu être réalisés dans des réacteurs en boucle ouverte (systèmes continus par opposition aux systèmes batch classiques pour ce type de réactions). En effet, les capacités d'évacuation de la chaleur enthalpique étant 100 à 10000 fois plus importants, les risques d'emballement sont diminués d'autant. Par ailleurs, ces échangeurs-réacteurs intensifiés produisent un mélange rapide et homogène dans un écoulement proche du piston, ce qui est un paramètre clé pour la mise en œuvre des réactions chimiques. Ainsi, l'on peut dire que ce type de procédé va dans le sens des objectifs du développement durable visant à des procédés plus propres et plus sobres.

Cet ensemble de bonnes caractéristiques ont été établies en laboratoire, pour des débits de production en phase liquide d'environ 1L/h, alors que les ordres de grandeur industriels exigent d'augmenter ceux-ci d'un facteur 100, voire 1000. Cet objectif ne peut pas être atteint par une simple homothétie de la géométrie de laboratoire, à cause de la dégradation de toutes les capacités de transfert dans l'augmentation de taille. Il est bien connu que les nombres sans dimensions qui gouvernent ces transferts ne peuvent être tous maintenus au même niveau dans une extrapolation. De plus, concernant l'extrapolation des réacteurs, l'idée majeure est de maintenir la puissance thermique évacuée, en jouant sur le maintien d'une certaine compacité (surface spécifique d'échange), du temps de séjour, et de l'adaptation de certains paramètres géométriques aptes à renforcer les transferts, afin de compenser la dégradation due à l'augmentation d'échelle. Dans ce domaine, l'expérience de notre partenaire du CEA en matière d'échangeurs de chaleur a été particulièrement importante.

Dans les grandes lignes, ce projet comporte un volet théorique et un volet expérimental.

Le volet théorique se décline en trois thèmes : tout d'abord une étude complète de l'extrapolation des réacteurs ouverts sur un critère de productivité et de temps de séjour a été menée en analyse dimensionnelle, afin de valider ou non des solutions d'intensification. Ensuite, une étude fondamentale sur mécanismes de transfert par l'analyse des étirements locaux a permis de montrer, notamment, l'intérêt des écoulements pulsés pour augmenter le mélange. Enfin, la réflexion a porté sur la prise en compte du micromélange selon le modèle de Fox dans des codes de calcul CFD pour l'aide à la conception des réacteurs chimiques en régime turbulent.

La partie expérimentale est consacrée à l'étude du comportement de géométries sélectionnées pour leur potentiel de compensation des transferts dans l'extrapolation. L'échangeur coudé DEANHEX permet de maintenir le niveau des échanges de masse et de chaleur grâce à une extrapolation différenciée du diamètre et du rayon de courbure, et l'échangeur HEV permet une intensification grâce aux générateurs de vortex. Une géométrie innovante, basée sur la recombinaison de flux, a également été développée dans le cadre de ce programme, c'est l'échangeur EXTRAPOLEX 3D qui a été réalisé dans le laboratoire de métallurgie du CEA, sur une suggestion de notre partenaire du LMFA.

L'ensemble de ces travaux permet de proposer une offre de solutions adaptées aux problématiques industrielles, selon les types de réactions chimiques et la gamme de nombres de Reynolds.

Les présentations du lundi 16 novembre
Efficacité énergétique - Optimisation - Conversion

Séance de 14:30 à 15:45

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, PROMES-CNRS, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan

LUO Lingai, LE PIERRES Nolwenn, SOUYRI Bernard, Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE), FRE 3220, Polytech'Savoie, Université de Savoie, Savoie Technolac, 73376 Le Bourget du Lac

Les rejets thermiques représentent un gisement énergétique considérable mais plusieurs verrous limitent leur valorisation: leurs bas niveaux de température et la distance entre sites producteurs et utilisateurs. Le transport de chaleur et/ou de froid sur de longues distances est donc un enjeu majeur pour la valorisation de ces rejets.

Au cours d'un précédent projet, des concepts de procédés thermo-chimiques originaux ont été établis et analysés. Ils sont basés sur des systèmes à sorption (réaction solide/gaz, absorption liquide/gaz) et permettent de réaliser une production thermique (chaleur, froid ou revalorisation thermique), à partir d'une source à distance. Ce projet doit maintenant quantifier les performances de chacun des systèmes et, ensuite analyser l'intérêt de chacun selon la source, l'utilité produite (froid, chaleur), les températures, puissances et distances de transport, et de les comparer aux procédés classiques de transport d'énergie (réseau électrique, transport par chaleur sensible).

Ces procédés à absorption liquide-gaz ont été abordés dans le cadre d'une collaboration entre le LOCIE et l'Institute of Refrigeration and Cryogenics de la Shanghai Jiaotong University. En raison de son intérêt thermodynamique et des connaissances acquises, le couple d'absorption eau-ammoniac a été choisi. 9 cycles possibles (du cycle simple effet au cycle hybride) ont été analysés pour déterminer la faisabilité d'un transport de chaleur basse température à longue distance. La comparaison a montré que le cycle simple effet était le meilleur choix, et que le cycle à deux étages avec expansion et le cycle hybride compression-absorption étaient également des candidats possibles. Par ailleurs, deux cycles innovants ont été proposés, combinant les avantages de plusieurs cycles étudiés. En fonction des conditions extérieures, la combinaison du cycle simple effet et de ces deux cycles innovants permet de répondre à l'ensemble des besoins annuels d'un bâtiment. Ces solutions permettent des températures de production sur le site utilisateur de -30°C à 140°C pour des températures ambiantes de -20 à 40°C , si une source chaude à 120°C est disponible sur un site source. Le COP thermique théorique des systèmes est toujours supérieur à 0,3 et le COP électrique atteint 50.

L'expérimentation du procédé simple effet ammoniac-eau est en cours, afin de quantifier les performances réelles du procédé de transport de chaleur ou de froid sur un prototype dédié de 3 kW.

Concernant la sorption solide gaz, l'étude s'est focalisée sur un concept de cycle prometteur : le cycle cascade couplant deux procédés, qui peut permettre à la fois le transport et la remontée du potentiel thermique d'une source basse température. Ce couplage est réalisé via un élément original : un co-réacteur couplant 2 réactions solide-gaz, et autotherme en fonctionnement idéal. Une étude expérimentale a permis d'approfondir ce composant clé, d'analyser son écart à l'autothermicité en fonctionnement réel et de montrer sa grande sensibilité aux cinétiques.

La comparaison des performances de ces divers procédés et des systèmes classiques de transport d'énergie impose le développement d'une méthodologie thermodynamique d'évaluation applicable à tous, quels que soient les processus en jeu et les extensités transportées. Ainsi, tous les systèmes envisagés sont divisés en 3 sous-systèmes dont on caractérisera l'efficacité exergétique ou la destruction d'exergie: 1) le convertisseur côté source qui convertit la chaleur en un flux d'une extensité donnée (électrons, gaz, liquide, solide), 2) le réseau de transport de cette extensité, 3) le convertisseur côté utilisateur produisant la chaleur ou froid utile.

Cette approche a été appliquée à plusieurs systèmes. Dans tous les cas comparés, le convertisseur côté source est alimenté une source de chaleur basse température (100°C et 400°C) et la production sur site utilisateur est fixée (en puissance et température). Les systèmes comparés associent: transport d'électricité et PAC, transport de chaleur sensible par caloporteur et convecteur, transport de chaleur latente (coulis), transport de liquide/gaz réactif et système à sorption. Sous les hypothèses utilisées, les systèmes à sorption peuvent être pertinents pour les grandes distances entre sources et utilisateurs.

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



Responsable scientifique : Xavier PY

PY Xavier, OLIVES Régis, CALVET Nicolas - Laboratoire PROMES UPR8521 CNRS, 66100 PERPIGNAN
DUMAS Jean-Pierre, BEDECARRATS Jean-Pierre – LaTEP Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés, EA1932, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000 PAU
JAY Frédéric – Société CRISTOPIA Energy System 78 chemin du moulin, 06140 VENCE
MICHEL Eric – Société ACD2 6 rue Lavoisier ZI St Christophe, 04000 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 développement d'interface d'échange (LaTEP, société CRISTOPIA) et l'intensification de la conductivité des matériaux (laboratoire PROMES). La synergie de ces compétences conjointes a pour but 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 portent 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 permettront ensuite d'appliquer le système de stockage intensifié aux problématiques de gestion et d'optimisation dans le contexte énergétique actuel. 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.

Au cours des deux premières années, les travaux ont été centrés sur les effets induits par des charges de graphite dans le PCM en termes d'inhibition potentielle de la surfusion et en termes d'intensification de transfert. On a pu montrer ainsi que le graphite a un effet réel sur les phénomènes de nucléation mais que ses performances sont inférieures à celle des agents nucléants utilisés industriellement actuellement. Cette étude a été réalisée pour différentes charges de graphite sur une collection de nodules soumis aux mêmes sollicitations thermiques et sur un nombre d'essais permettant une analyse statistique.

En termes d'intensification des transferts thermiques, les performances dépendent fortement du type de graphite mis en oeuvre. Dans le cas de graphite naturel expansé (GNE), une réduction des temps de charge/décharge de l'ordre de 50% ont été obtenus pour une fraction d'environ 1.5% en masse. Ces résultats permettent d'envisager des intensifications en puissance de cyclage thermique sur le procédé tout à fait significatives sans pour autant réduire la capacité de stockage.

L'étape sur laquelle portent les efforts actuels concerne l'élaboration du composite PCM/graphite dans le nodule de stockage. Deux voies sont ainsi étudiées : le remplissage par transport pneumatique de GNE et l'exfoliation in situ du graphite pour former le GNE dans le nodule. La première voie est actuellement la plus avancée mais présente deux limitations principale : l'utilisation de GNE en dehors des nodules nécessite l'usage d'un dispositif volumineux, le remplissage complet du nodule nécessite d'opérer sous pression. La seconde voie la plus innovante et potentiellement la plus prometteuse nécessite une mise au point délicate de l'exfoliation in situ des composés d'insertion graphité sous micro-onde dans un nodule en polymère.

Enfin, un prototype destiné à tester des nodules intensifiés a été monté. Il est composé de deux chauffe-eau solaires thermosiphons jumeaux instrumentés, l'un contenant des nodules conventionnels, l'autre destiné à recevoir des nodules composites. Pour une telle application, la phase de charge ne nécessite pas de puissance importante par contre la décharge est actuellement fortement limitée par les performances des nodules conventionnels. Les essais permettront ainsi d'illustrer les performances globalement obtenues sur une application solaire commerciale.

Capteurs fluxmétriques dynamiques et passifs innovants



Responsable scientifique : Bertrand GARNIER

GARNIER Bertrand, OULD EL MOCTAR Ahmed, HAMADI David, HURVY Mickael, Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN) - UMR CNRS 6607, Polytech Nantes, BP50609 rue Christian Pauc 44306 Nantes

WILLAIME Herve, MONTI Fabrice, Laboratoire Gulliver /Laboratoire de Microfluidique, MEMS et nanostructures ESPCI, 10 rue Vauquelin 75005 Paris

Les progrès en termes d'efficacité énergétique passe par une meilleure analyse mais également par des avancées sur le plan métrologique notamment en thermique. Dans de nombreuses situations, la compréhension ou le contrôle des phénomènes thermiques couplés ou non à d'autres phénomènes (physiques, chimiques ou mécaniques) nécessitent l'utilisation de capteurs thermiques.

L'objectif de ce projet consistait à mettre au point de nouveaux capteurs fluxmétriques soit dynamique, soit passif en associant une conception originale à des procédés de fabrication de couches minces afin d'obtenir des capteurs plus sensibles, aisément réalisables en série, à faible inertie thermique, avec des mesures peu biaisées.

Les travaux sur les capteurs fluxmétriques passifs ont porté sur l'étude des transferts thermiques dans des micro-canaux de hauteur de quelques dizaines de micromètres. Une instrumentation originale à base de dépôts couches minces submicroniques (85nm) a permis de relever les distributions de températures de paroi au sein de micro-canaux dans la direction de l'écoulement. En outre, la présence supplémentaire de capteurs sur la face arrière du substrat de borosilicate instrumenté permet le calcul de la distribution du flux de chaleur, l'alignement des capteurs d'une face par rapport à l'autre sur le substrat étant une étape délicate lors de la fabrication. Lors de l'utilisation de ces capteurs avec un microcanal de 25 μ m, les caractéristiques thermiques des écoulements pour des canaux de grande dimension ont été retrouvées. Les perspectives d'étude sont le suivi thermique de la réaction lors d'écoulement monophasique et d'autre part des réactions en goutte, l'application visée étant les micro-échangeurs multifonctionnels. Dans ce domaine, l'analyse et le contrôle des transferts thermiques sont essentiels pour la maîtrise des processus réactionnels.

Les travaux sur de nouveaux capteurs fluxmétriques dynamiques concernent principalement la thermique du bâtiment. En intégrant un micro dispositif de chauffage, ces capteurs pariétaux actifs peuvent caractériser globalement l'influence de multiples facteurs microclimatiques (vent, pluie, évaporation, rayonnement infrarouge ou solaire ...) en vue de permettre par exemple une meilleure gestion des échanges thermiques et par conséquent des pertes thermiques. L'utilisation de dépôts couches minces a permis d'obtenir des capteurs fluxmétriques dynamiques avec une faible inertie thermique. L'étude expérimentale effectuée montre que leurs constantes de temps sont seulement de l'ordre de la minute dans le domaine de vitesse exploré. Ainsi, il est possible de suivre des fluctuations microclimatiques de durée égale ou supérieure à 4 min. Les capteurs fluxmétriques dynamiques permettent de caractériser les échanges thermiques dans le domaine du bâtiment mais peuvent être utilisés dans de nombreuses autres applications industrielles lorsque les échanges thermiques sont complexes.

Optimisation de l'utilisation des énergies renouvelables en chaufferie collective hybride par stockage journalier d'énergie et gestion anticipée des besoins sur la base des données météorologiques



Responsable scientifique : Xavier PY

PY Xavier, OLIVES Régis - Laboratoire PROMES UPR8521 CNRS Rambla de la Thermodynamique Tecnosud 66100 PERPIGNAN

POLIT Monique, TALBERT Thierry – laboratoire ELIAUS EA3679 Université de Perpignan Via Domitia 52 Avenue Paul Alduy 66860 PERPIGNAN

MERMOUD Floriane – Société ELYO SUEZ L'Orée d'Ecully Chemin de la Forestière 69130 ECULLY

CANDEIAS Antoine – Société DEFI SYSTEME 94 Avenue du Dr Fleming ZI St Césaire NIMES

Le projet exploratoire Opti'EnR concerne l'optimisation de l'utilisation des énergies renouvelables en chaufferie collective hybride par stockage journalier d'énergie et gestion anticipée des besoins sur la base de données météorologiques. Ce projet a mobilisé deux laboratoires, PROMES (coordinateur) et ELIAUS ainsi que deux sociétés, Elyo Energie et DEFI Systèmes.

Les résultats attendus à l'issue de l'année de projet exploratoire étaient les suivants :

- 1- les contraintes du stockage de la chaufferie collective doivent être définies,
- 2- le site de chaufferie collective doit être instrumenté,
- 3- les données correspondantes en cours d'acquisition,
- 4- une banque de donnée de matériaux de stockage (avec leurs propriétés) réalisée,
- 5- des unités de stockage (sensible, latent) prédimensionnées.

L'ensemble de ces points a été abordé au cours de l'année et comme prévu, certains sont bien avancés alors que d'autres nécessitent des développements complémentaires (sujet d'une thèse en cours). Par ailleurs, certains verrous potentiels ont été abordés pour tenter de proposer des solutions envisageables qui ouvrent autant de perspectives à venir. Globalement les résultats obtenus au cours de ce projet exploratoire sont très prometteurs.

Le site de chaufferie collective d'Elyo a été instrumenté et modélisé. Les nombreux paramètres opératoires de fonctionnement sont donc disponibles. Le modèle développé couplé à des interfaces permettant de tenir compte de données météorologiques et de la demande énergétique de divers cas clients est dorénavant disponible pour les partenaires du projet pour étudier toute configuration envisageable intégrant le stockage. Concernant les matériaux de stockage, la difficulté réside en la concurrence forte de l'eau stratifiée devant tout autre matériau nécessairement plus coûteux. Cependant, le recensement des matériaux de stockage a permis d'identifier de bons candidats potentiels présentant parfois des propriétés avantageuses. On peut indiquer en particulier que les polyols et les matériaux à transition de phase solide-solide sont particulièrement intéressants tant pour leur capacité de stockage que pour leur souplesse potentielle d'utilisation (possibilité de réaliser des mélanges à façon). Ces matériaux nécessitent cependant des travaux complémentaires destinés à régler leurs problèmes de « surfusion ».

Par ailleurs, concernant la mise en oeuvre de ces matériaux au sein d'une unité de stockage, des travaux originaux relatifs aux intensifications de transfert aux interfaces (étape jugée limitante) ont conduit à des solutions innovantes et les premiers résultats expérimentaux obtenus sont très prometteurs. Il serait très intéressant de poursuivre en étudiant de manière systématique les différents paramètres en jeu comme l'influence du type de graphite, de la charge et du niveau de maturation du brai utilisé comme pont thermique aux interfaces.

Les deux laboratoires vont pouvoir poursuivre ces travaux en intégrant le module stockage au modèle développé de manière à étudier diverses possibilités d'intégration et d'exploitation.

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, TRAN Hoan 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 a permis de mettre 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 a travaillé, 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 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. Un prototype de chaîne éolienne passive, solution particulière issue du plan de Pareto, a été réalisé et testé avec succès, démontrant l'efficacité énergétique de cette solution en dépit de sa simplicité et de son coût minimal.
- ▀ De son côté le GRER a effectué des mesures anémométriques en Guadeloupe, sur un site de production d'électricité par machine éolienne². 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.

Détection et Surveillance de l'encrassement dans les échangeurs de chaleur isolés ou mis en réseau

Responsable scientifique : Sylvain LALOT



DESMET Bernard, Laboratoire de Mécanique et d'Energétique (LME), UVHC, Le Mont Houy, 59313 VALENCIENNES Cedex 9

DAMBRINE Michel, DELROT Sabrina, Laboratoire d'Automatique, de Mécanique, et d'Informatique industrielles et Humaines (LAMIH), UVHC, Le Mont Houy, 59313 VALENCIENNES Cedex 9

MERCERE Guillaume, POINOT Thierry, Laboratoire d'Automatique et d'Informatique Industrielle (LAI), Université de Poitiers, Hôtel Pinet, 15 rue de l'Hôtel Dieu, 86034 POITIERS Cedex

PALSSON Olafur Petur, PALSSON Halldor, GUDMUNDSSON Oddgeir, RUNARSSON Tomas Philip, Engineering Research Institute, University of Iceland, Hjarðarhaga 2-6, 107 REYKJAVIK, ISLANDE

► Calendar:

2007-2008

- creation of matlab and simulink models of heat exchangers (counterflow, crossflow)
- definition of the test rig
- first orders

2008-2009

- the monitoring and data acquisition systems are available (Labview and National Instruments Compact Field Point)
- the main part of the final test rig is available. Identification of 3 heat exchangers will be possible. Controlled particulate fouling is possible on the air side of 2 heat exchangers
- calibration of all the sensors is under progress
- test of detection techniques on simulated data (from the matlab and simulink models) have shown good results

Future:

An Icelandic Ph.D. student will come in Valenciennes from beginning of January to end of April to carry out experiments. They will allow us to build models of the heat exchangers in transient states; no longer based on simulated data. Then tests will be carried out to show the possibility to detect fouling. A French Ph.D. student will improve the fuzzy models.

Another heat exchanger will be added to the test rig so that milk will be used; leading to actual fouling in a very few hours. Fast temperature variations will also be possible using two tanks.

► Benefits:

A versatile model of a crossflow heat exchanger is validated. It will be improved to take account of the mass of the headers or the frames of the heat exchangers. This model can be used to study the possibility of local fouling detection.

Many publications have been accepted. Among these, 3 publications have been presented at the specialized conference "Heat Exchanger Fouling and Cleaning - 2009" held in Schladming (Austria) last June.



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

TIXADOR Pascal, G2ELab (Grenoble Génie Électrique Laboratoire), G2ELab (ENSIEG)

BP 46 - Cedex, 38402 Grenoble.

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

TURPIN Christophe, LAPLACE (Laboratoire PLAsmas et Conversion d'Énergie) 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 de l'élément supraconducteur et l'état bloqué son état normal.

Ce projet propose donc de réaliser un premier prototype d'interrupteur de courant avec des supraconducteurs HTC pour s'assurer de la faisabilité du concept. La commande envisagée de cet interrupteur est également originale tant sur la mise en œuvre que sur le concept. Il est effectivement prévu de commander le composant supraconducteur au blocage par une action thermique.

Résumé du travail de la réalisation des échantillons

Les échantillons réalisés sont basés sur la gravure de couches minces d'YBaCuO qui paraissent les plus appropriés à l'application visée. Pour commander thermiquement l'élément supraconducteur, il faut déposer une résistance de chauffage à travers une couche isolante sur le conducteur YBaCuO. Un deuxième dépôt d'une résistance métallique (Cu, Pt, ...) servira de thermomètre pour suivre les phénomènes thermiques et permettre d'élaborer un premier modèle thermique.

Résumé du travail de test des échantillons

Quelques calculs préliminaires ont permis d'obtenir des ordres de grandeur en ce qui l'énergie nécessaire à mettre à œuvre pour réaliser le blocage de l'interrupteur par une action thermique (via la résistance de chauffage).

Les essais des interrupteurs ont été effectués dans deux conditions différentes de température et d'échanges thermiques (azote liquide, refroidissement par conduction) pour trouver les meilleures conditions pour le fonctionnement visé :

- Un environnement où les échantillons sont refroidis par conduction et par convection dans l'azote liquide.
- Un environnement où les échantillons sont uniquement refroidis par conduction.

Le premier cas est plus défavorable pour « réchauffer » l'échantillon (i.e. pour la commande au blocage) mais est plus favorable pour le refroidissement de ce dernier (i.e. pour le retour à l'état passant). Le second cas présente les propriétés inverses.

Les essais effectués ont permis d'une part de confirmer les ordres de grandeurs évalués dans les calculs préliminaires, mais font néanmoins apparaître une sous-évaluation de l'énergie nécessaire de chauffage lors des calculs théoriques. D'autre part, ces essais ont également permis d'estimer les performances accessibles : temps de réponse (passant – bloqué et bloqué - passant) dans les deux environnements décrits ci-dessus. De nouveaux essais sur les tests des interrupteurs doivent donc être effectués pour confirmer ces premiers résultats. Il s'agira également d'obtenir d'autres ordres de grandeur sur les pertes par commutation. A plus long terme, il sera possible de mettre en œuvre les différents mécanismes de commutation envisagés compte tenu des spécificités que présente un futur interrupteur supraconducteur.

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.

Suite à l'étude menée dans le cadre d'IMADEL, il s'avère que la production d'énergie photovoltaïque peut alimenter, en couplage c.c./c.c., un système d'éclairage basse consommation avec une efficacité globale bien supérieure au couplage traditionnel c.c./c.a (fig.1). Une construction optimisée énergétiquement des convertisseurs de la chaîne de production pourrait accroître encore plus cette efficacité. D'autre part, disposer d'autant de convertisseurs qu'il y a de lampes et les choisir chacun bien calibrés à la puissance nominale de la charge, présente l'avantage d'obtenir un rendement individuel et une performance globale du système plus élevés. Les LEDs, en tant que source d'éclairage général d'intérieur, représentent la charge idéale pour un couplage efficace sur un bus continu. Cependant, il y a besoin d'une continuité des travaux de recherche dans ce domaine, et notamment au sujet de l'optimisation énergétique des convertisseurs pour les LEDs, car leur rendement est un paramètre critique qui pourrait aider la LED à devenir la véritable source d'éclairage d'intérieur de demain.

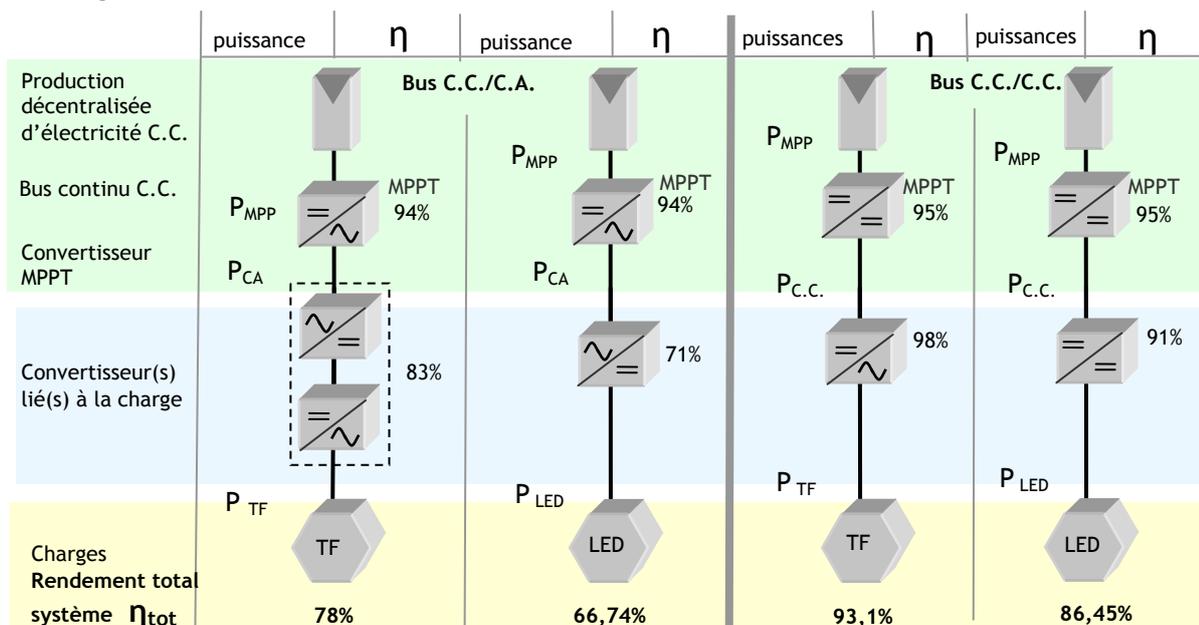


Fig. 1 : bilan des efficacités des différents couplages cc/ca

Les présentations du lundi 16 novembre
Efficacité énergétique - Habitat - Procédés

Séance de 16:00 à 17:00

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 de capitalisation et de ré-utilisation des modèles de calcul physiques en vue de concevoir, simuler et optimiser les composants et les systèmes de production (Panneaux photovoltaïques, éolienne, ...), de conversion (transformateurs, moteurs, ...), de stockage (batterie, murs à changement de phase, ...) et de consommation d'énergie (actionneurs, ...)

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 le projet DIMOCODE 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 de production et de gestion de l'énergie. Ceci doit permettre d'atteindre les deux objectifs opérationnels suivants :

- ▀ La capitalisation et l'échange de ces modèles entre les acteurs des communautés de recherche travaillant à la conception et à la modélisation des dispositifs énergétiques
- ▀ 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 énergétiques, et induire un impact significatif vers une conception énergétiquement efficace de ces derniers.

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

- ▀ des laboratoires spécialistes dans la conception de systèmes énergétiques en particulier électriques (G2ELAB, AMPERE, SPEE-LAB, L2ES, L2EP)
- ▀ 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).

La version 2.0 de cette plate-forme est en cours de finalisation et sera expérimentée dans les semaines à venir dans des communautés utilisateur (GDR Seeds, GDR national regroupant les laboratoires du génie électrique, potentiellement la fédération e-bati, ...)



LE QUERE Patrick, SERGENT Anne, LIMSI, UPR 3251, BP133, 91403 Orsay
LEMONNIER Denis, PENOT François, SAURY Didier, Lab d'Etudes Thermiques, UMR
6608, LET-ENSMA, 86891, Futuroscope

XIN Shihe, CETHIL UMR 5008 CNRS-INSA-Lyon

SOUFIANI Anouar, RIVIERE Philippe, EM2C, UPR 288, ECP, 92295 Chatenay Malabry

LAURIAT Guy, MSME, Bat. Lavoisier, Université de Marne-la-Vallée, 5 Bd Descartes, 77454 Champs-sur-Marne

JOUBERT Patrice, LEPTAB, Univ. La Rochelle, Av. Michel Crépeau, 17042, La Rochelle

Le projet COCORACOPHA 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. Dans ce contexte, la question se pose de savoir quels sont les bons niveaux de modélisation des différents ingrédients permettant d'obtenir un modèle global le plus simple possible tout en étant doué de capacités prédictives avérées dans le contexte de la thermique de l'habitat. Cette question se pose en particulier en ce qui concerne la prise en compte de la turbulence et le degré de finesse de la modélisation des transferts radiatifs, deux sujets dont les différentes hypothèses de modélisation aboutissent à des modèles de complexité grandement variable mettant en jeu des temps de calcul variant de plusieurs ordres de grandeur. Notre objectif est donc de déterminer, à partir de modèles numériques reposant sur différentes hypothèses et de données expérimentales pertinentes et fiables, quel est le niveau de modélisation 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.

Les objectifs de ce programme de recherche sont donc multiples :

Développer différentes approches de modélisation de la turbulence, différents modèles de couplages radiatifs (pariétal, gaz participatif idéal et réel), des modèles de condensation.

Intégrer ces modèles dans une plateforme logicielle permettant de tester, toutes choses égales par ailleurs, les effets relatifs des différentes hypothèses de modélisation

Obtenir des données expérimentales précises et fiables dans des conditions modèles pertinentes par rapport au contexte applicatif envisagé pour valider la chaîne de modélisation. A cette fin, un dispositif expérimental de grande taille, une cavité de 4m de haut, a été développé au LET à Poitiers.

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

Les résultats obtenus jusqu'ici ont montré que la reproduction des résultats expérimentaux dans des cavités de taille de l'ordre du mètre, nécessitait la prise en compte des conditions aux limites en température sur toutes les faces et de la cavité, et de manière peut-être non intuitive, les conditions sur les faces avant arrière étaient plus importantes que celles sur les parois haute et basse par exemple. Il a été montré que ces conditions aux limites résultent d'un couplage principalement radiatif pariétal. Il subsiste toutefois un petit écart systématique, dont l'origine est pour le moment inconnue, et pour l'explication duquel des investigations complémentaires sont en cours, reposant sur l'investigation d'un couplage radiatif volumique. Par ailleurs, un modèle de condensation thermodynamiquement consistant a été développé, qui montre que les gradients de masse volumique dus à la condensation/vaporisation pariétale ont des effets importants sur la dynamique spatio-temporelle des écoulements thermo-convectifs. Sur le plan expérimental, les résultats récents obtenus sur la cavité de grande taille au LET semblent montrer que les écoulements n'y respectent pas les lois de similitude attendues. Si les simulations directes ou LES fortement résolues sont en bon accord avec ces résultats expérimentaux, des efforts restent cependant à faire pour maintenir les qualités prédictives des modélisations LES pour des maillages plus grossiers, nécessaires pour diminuer les temps de calcul. Enfin, le développement d'une plateforme logicielle autorisant un couplage efficace et robuste des différents modules développés nécessitera des efforts importants en matière de génie logiciel portant sur la parallélisation des algorithmes, leurs couplages, et leurs interfaçages.

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

Ce projet Trigé-Bât propose un nouveau procédé pour la trigénération (production de chaleur et/ou de froid et/ou d'électricité) adapté à l'habitat individuel et qui utilise comme source de chaleur primaire une énergie renouvelable (solaire thermique ou combustion de biogaz).

Ce procédé est basé sur deux machines dithermes, l'une motrice et l'autre réceptrice. La machine motrice seule délivre du travail convertible en électricité et si elle est couplée mécaniquement à la machine réceptrice, aboutit à un système tritherme produisant comme effet utile du froid et/ou de la chaleur. Ces machines dithermes et les diverses associations possibles (couplage mécanique ou cascade thermique) ont fait l'objet de deux demandes de brevet par le CNRS (PROMES). Chaque machine (motrice ou réceptrice) présente deux variantes principales, qualifiées de 1^{er} ou de 2^{ème} type selon qu'une seule ou que les deux étapes adiabatiques du cycle est ou sont isentropiques.

L'originalité de ces machines est que les échanges de travail entre la machine et l'environnement se font au niveau d'un convertisseur hydraulique/mécanique traversé par un liquide de transfert LT qui se déplace alternativement entre deux enceintes adiabatiques, elles mêmes connectées pendant les phases isothermes à l'évaporateur et au condenseur. Ce faisant LT joue le rôle d'un piston liquide, d'où le nom de ces machines appelées "CAPILI" pour Carnot à Piston Liquide.

Les performances de quelques machines ou associations de machines CAPILI ont été évaluées sur la base de bilans enthalpiques avec quelques hypothèses simplificatrices (régime permanent, pas de pertes thermiques, etc...). Rapportées aux machines de Carnot correspondantes (à mêmes températures extrêmes des fluides de travail) les efficacités de ces différentes machines CAPILI, c'est-à-dire les rapports de rendements, COP ou COA selon l'utilité visée, sont très bonnes : entre 77% pour les machines de 1^{er} type (ou leurs associations) et 100% pour les machines de 2^{ème} type.

Toutefois ces efficacités ne rendent compte que du travail délivré ou reçu par le liquide de transfert LT. Pour les CAPILI moteurs, la transformation de cette énergie « hydraulique » en énergie utilisable sous forme « mécanique » pour une autre machine réceptrice ou sous forme « électrique » se fera avec un rendement inférieur à 1 ; et vice-versa pour les machines CAPILI réceptrices. Une des activités du partenaire FEMTO-ST a consisté à lister de façon exhaustive les différentes façons de convertir le travail et de voir plus précisément lesquelles seraient plus adaptées aux machines CAPILI.

Parallèlement le partenaire SATIE a étudié les différentes filières envisageables pour la conversion hydraulique/électrique des machines CAPILI motrices: génération électrique via une générateur linéaire (synchrone ou asynchrone) ou selon une approche plus classique par un alternateur raccordé à une machine tournante. Actuellement il n'existe pas de convertisseur hydraulique / mécanique ou électrique bien adapté à la machine CAPILI, mais il n'y a pas d'impossibilité théorique à le concevoir.

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

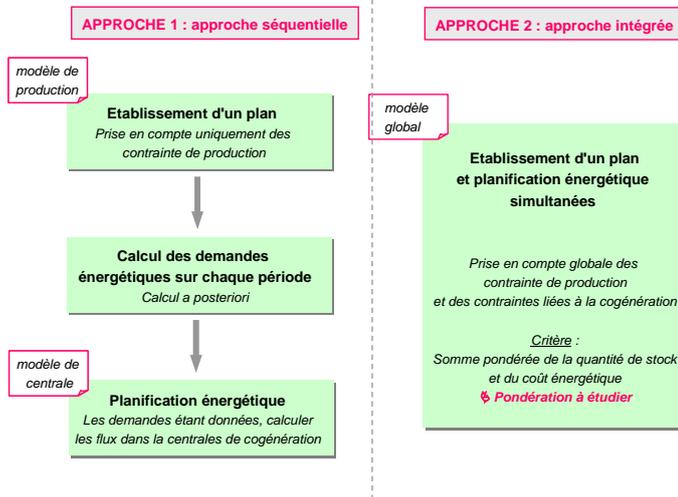
La question de l'énergie est un point majeur des réflexions de notre société actuelle. Celles-ci touchent tout particulièrement le secteur industriel, important consommateur d'énergie sous différentes formes. L'augmentation des coûts, la volonté de ne pas dépendre d'un seul fournisseur, les contraintes 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'ordonnement 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**"¹ qui s'intéresse à des procédés batch et/ou semi-continus. Il s'agit ici de développer un modèle de gestion intégrant à la fois la production d'utilités par cogénération et l'ordonnement des tâches de production de l'atelier. Afin de montrer l'intérêt de cette démarche, elle est mise en œuvre et comparée avec une approche « classique » dans laquelle les phases d'ordonnement et de planification énergétique sont réalisées de manière séquentielle (voir figure ci-contre).

- l'exploration du cas dit "**multisite**"² qui vise à étudier les échanges d'énergie entre sites géographiquement proches (par exemple, au niveau d'une agglomération). Outre la constitution d'un réseau adéquat, ces 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.



¹ THERY R., HETREUX G., AGHA M., Modèle intégré pour l'ordonnement d'ateliers batch et la planification de centrales de cogénération, Contribution soumise au congrès MOSIM 08, PARIS 2008

² 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



HETREUX Raphaële, HETREUX Gilles, AGHA Mujtaba, MERCE Colette, Laboratoire d'Analyse de d'Architecture des Systèmes (LAAS), UPR 8001, 7 avenue du Colonel Roche, TOULOUSE
FONTAN Gérard, ARTIGUES Christian, Laboratoire d'Analyse de d'Architecture des Systèmes (LAAS), UPR 8001, 7 avenue du Colonel Roche, TOULOUSE

Le projet de recherche **GIMEP** vise à mettre au point un prototype de système de gestion qui couple les échanges d'énergie et les activités de production dans un réseau multisite, en s'appuyant sur l'expérience complémentaire du LGC et du LAAS dans les domaines de l'énergie et de la gestion de la production et des flux. Le projet **GIMEP** s'inscrit dans la continuité du **projet exploratoire PRIME** déposé lors de l'appel à projet du programme interdisciplinaire énergie du CNRS en 2007. Ce dernier ayant permis de montrer l'intérêt de la mise en place d'une gestion intégrée de la production des biens et de la production des utilités, le projet **GIMEP** vise à formaliser l'approche en développant trois axes :

1. La formalisation d'une méthodologie générique et systématique permettant aux entreprises de coupler la fabrication des utilités et les activités de production au sein d'un site de production.

Dans le secteur industriel, le développement de centrales de production d'utilités sur le site industriel (en général des centrales de cogénération) contribue grandement à l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés. Traditionnellement, la gestion de ce type de système repose sur une approche séquentielle : ordonnancement de l'atelier de production, calcul des besoins énergétiques et planification de la centrale de cogénération. Toutefois, dans ce type d'approche, l'accent est mis avant tout sur l'atelier de production, la centrale de cogénération étant considérée comme une unité esclave. Pour améliorer le processus de décision, une approche intégrée pour l'ordonnancement simultanée et cohérent des ateliers de production et des centrales de production d'utilités a été développé. La méthodologie proposée repose sur une formulation MILP à temps discret. Par ailleurs, une extension du formalisme RTN a été développée : les ERTN (« Extended Resource Task Network »). Celui-ci permet d'une part, de décrire de manière systématique les recettes et d'autre part, permet une modélisation explicite et générique des différents types de systèmes dont notamment les centrales d'utilités.

Les résultats montrent que l'approche intégrée permet d'obtenir une réduction notable du coût énergétique grâce une meilleure coordination des activités de production et de fabrication d'utilités. En effet, les tâches de production sont ordonnancées de manière à consommer sur les mêmes périodes les utilités générées simultanément par la centrale de cogénération, conduisant ainsi à une réduction significative du rapport quantité de biens fabriqués / quantité de carburant consommé et des émissions de gaz à effet de serre.

2. L'implémentation d'un prototype logiciel s'appuyant sur cette méthodologie afin de la valider sur des cas d'études et/ou des installations de partenaires industriels.

Le formalisme ERTN conduit à une relation directe entre la représentation graphique et la formulation mathématique. A chaque élément sémantique correspond un ensemble de contraintes mathématiques. Cette généralité ouvre donc naturellement la voie au développement d'un logiciel de modélisation qui, à partir de la représentation graphique du comportement du système, permettrait non seulement de valider le modèle en s'appuyant sur les règles de construction d'un modèle ERTN mais aussi de générer de manière automatique le modèle mathématique.

3. L'extension de l'approche précédente à un cas dit « multisite »

Dans ce cadre, il s'agit d'étudier les échanges d'énergie entre sites géographiquement proches (par exemple, au niveau d'une agglomération ou d'un site industriel constitué de plusieurs entreprises). Outre la conception d'un réseau adéquat, ces 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.

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.

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

Il s'agit de développer des matériaux assurant le fonctionnement optimal des procédés de dépollution par utilisation de l'énergie solaire. Lors de la première réunion, les lignes directrices du projet MACAO ont été discutées. Chaque partenaire a pu établir une ligne directrice visant à répondre aux exigences du projet. Notre démarche consistait en trois volets. La première a consisté à réaliser une étude bibliographique en vue de sélectionner la molécule modèle, les bons candidats pour la photocatalyse (semi-conducteur) et le stockage de matière (matériaux poreux) : les critères sont les capacités et les cinétiques de sorption des matériaux vis-à-vis de la molécule choisie. La mise en place d'un banc expérimental et de protocole permettant d'établir les isothermes de sorption-désorption de la molécule choisie (DCP) sur les matériaux sélectionnés a été l'étape suivante de notre travail. La troisième étape, essentielle et commune à tous les partenaires, est expérimentale et porte sur la possibilité d'associer les deux constituants clefs que sont le support carboné sous forme de grain et le photocatalyseur. Notre choix s'est porté sur trois méthodes d'élaboration distinctes pour élargir notre champ de possibilités et confronter la qualité (l'activité photocatalytique résultante) des matériaux obtenus. Chaque partenaire a étudié la méthode d'association TiO_2 -Carbone activé par le procédé qui lui est propre et a démontré la faisabilité du procédé en réalisant des essais/tests expérimentaux. Les méthodes choisies sont le procédé par imprégnation (PROMES), la CVD en lit fluidisé (LGC) et la granulation (EMAC). Les premiers résultats montrent que les matériaux carbonés associés de TiO_2 par FBCVD présentent une réactivité de dégradation vis-à-vis de la molécule cible. Ces travaux donnent lieu à une publication.

Les partenaires ont développé et montré la faisabilité des méthodes d'élaboration ce qui constituait l'objectif premier du projet. En ce qui concerne le dépôt de TiO_2 par lit fluidisé CVD, aucune étude de la littérature n'était disponible concernant l'utilisation d'un lit fluidisé dense pour déposer du TiO_2 . En conséquence, les travaux menés et le savoir-faire développé par le LGC semblent inédits et mèneront probablement au dépôt d'un brevet.

Les caractérisations réalisées sur les supports confirment la qualité du dépôt et répondent aux critères du revêtement (cristallinité, taux de recouvrement). Les dépôts réalisés présentant des caractéristiques propices à la photocatalyse ; les taux de recouvrement sont supérieurs aux supports industriels de références. Les bancs et les moyens techniques adéquats ont pu être développés afin de réaliser les mesures des activités des matériaux. Les mesures visant à définir les propriétés clefs (isotherme cinétique de sorption) ont montré que les matériaux de référence étaient fonctionnels. Les travaux concernant les mesures **de l'activité photocatalytique des matériaux de référence et des matériaux associés** montrent tout le potentiel et l'intérêt de l'association de matériaux carbonés et de photocatalyseur. En effet, les cinétiques et la capacité de concentration des matériaux associés en fonctionnement dans le procédé sont fortement améliorées par la présence de matériau carboné. De plus, les récents essais montrent une bonne capacité à dégrader la molécule cible : la réactivité des matériaux est démontrée.

Ce premier pas réalisé, les étapes suivantes sont la validation et l'optimisation des matériaux en fonctionnement au sein du procédé photocatalytique en vue de comparer l'efficacité des matériaux. Une deuxième étape sera la mise en place d'une méthode d'élaboration de mousse revêtue de manière homogène et maîtrisée de matériau carboné et de photocatalyseur. Ces travaux prometteurs ont donné lieu à une conférence internationale [G. Plantard, JEP 2009]. L'architecture et la texture devront assurer respectivement, in situ et temps réel, la distribution du rayonnement (macroporosité) au sein du procédé et la concentration des molécules polluantes (microporosité). À terme il s'agit d'intégrer le matériau opérationnel dans un procédé d'héliocatalyse, utilisant le rayonnement solaire comme source d'énergie, et de réaliser une analyse de fonctionnement du matériau au sein du procédé en vue de dimensionner et d'optimiser les performances du matériau et du procédé. Dans la continuité de ce travail, notre démarche avenir consiste à mettre en place des projets supports pour accompagner nos collaborations : développement de projets PRC/ANR.

Les présentations du mardi 17 novembre

Atelier 1 - H₂ et PAC

Séance de 9:00 à 11:00

Conception de Biopiles à base de Nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs) et d'Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Responsable scientifique : Serge COSNIER



COSNIER Serge, HOLZINGER Michael, GONDRAN Chantal, SHAN Dan, DING Shou-Nian, Département de Chimie Moléculaire UMR 5250, Université Joseph Fourier, BP-53, 38041 GRENOBLE Cedex 9

MOUSTY Christine, FORANO Claude, CELIER Joel, CHEREMOND Yvens, Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI, UMR CNRS 6002, Université Blaise Pascal CLERMONT-FERRAND, 63177 AUBIERE)

INNOCENT Christophe, TINGRY Sophie, ZEBDA Abdelkader, Institut Européen des Membranes CNRS UMR 5635 MONTPELLIER

L'objectif de notre programme concerne la conception et le développement des biopiles pour la production d'électricité par bioconversion électro-enzymatique. Le principe des biopiles enzymatiques consiste à produire une puissance électrique par catalyse enzymatique de l'oxydation de saccharides comme vecteur d'énergie, couplée à la réduction de l'oxygène en eau. Dans un premier temps, nos efforts portent donc sur la conception d'architectures conductrices de hautes densités d'enzymes immobilisées et électriquement connectées aux deux électrodes (anode et cathode) supportant les bioarchitectures. Ce challenge (qui constitue un réel verrou technologique) résolu, nous caractériserons par la suite les performances de la biopile en termes de tension et intensité de courant maxima délivrées, de puissance surfacique et surtout de stabilité opérationnelle lors de décharge à intensité constante. Ce dernier paramètre, si nous obtenons une puissance suffisante, permettra de délimiter les champs d'applications de tels outils biotechnologiques. Dans ce contexte, nos objectifs initiaux concernaient et concernent toujours l'immobilisation non-dénaturante de fortes quantités d'enzymes sur des surfaces d'électrode par une méthode simple automatisable voire spatialement contrôlée. Ils concernent également la connexion électrique de ces enzymes, c'est à dire la recherche et la fixation à la surface de l'électrode, de médiateurs rédox capables d'établir une communication électrique avec le centre prosthétique de ces enzymes. Enfin, nos efforts devront circonvier le verrou scientifique majeur des biopiles qui réside dans le fonctionnement conjoint des deux demi-piles dans un milieu confiné commun aux deux systèmes électro-enzymatiques. En particulier, il faudra déterminer des systèmes s'affranchissant du rôle néfaste de l'oxygène pour la connexion électrique des oxydases, l'oxygène étant par ailleurs nécessaire au fonctionnement de la cathode !

Premiers résultats obtenus :

Comme planifiée, l'immobilisation d'enzymes a été entreprise dans les trois laboratoires suivant différentes stratégies :

- Le piégeage dans des polymères électrogénérés (polypyrrole à Montpellier, polypyrrole-ammoniums à Grenoble)
- Le piégeage dans des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) rédox, des matériaux inorganiques lamellaires synthétiques intercalés par des médiateurs rédox (Clermont-Ferrand)
- Le piégeage dans des matériaux hybrides polymères-HDL (Montpellier) et nanotubes de carbones-HDL (Grenoble).

Les procédures d'immobilisation ont conduit à la fixation durable d'enzymes sur les surfaces d'électrodes.

Quant à la connexion d'enzyme, elle a été entreprise par la co-immobilisation d'enzyme et de médiateurs selon trois approches:

- Piégeage physique et interactions électrostatiques de dérivés quinone et d'antraquinone dans des polypyrroles-ammoniums (Grenoble)
- L'intercalation de dérivés de ABTS, ferrocène, quinone, d'antraquinone et ferrocyanure dans les HDL synthésités par coprecipitation (Clermont-Ferrand).
- La combinaison des matériaux inorganiques précédents et du polypyrrole (Montpellier)

La première approche s'est révélée totalement infructueuse, ne débouchant sur aucun système électro-enzymatique exploitable. La deuxième procédure a permis d'obtenir un système efficace pour la réduction de O_2 mais peu efficace pour l'oxydation du glucose. Quant à la troisième, elle a récemment permis de réaliser une biopile débitant $40 \mu W cm^{-2}$. Enfin, une nouvelle stratégie de fabrication de biopiles par compactage sous hautes pressions de particules de graphite, d'enzymes et de médiateurs et par combinaison des HDL rédox et de nanotubes de carbone est actuellement en cours de développement, les premiers résultats étant une biopile fournissant $6 \mu W cm^{-2}$. Deux manuscrits sont en cours de rédaction sur ces premières réalisations.

Activation de la réduction de l'oxygène moléculaire par génie enzymatique dans une biopile à combustible glucose/O₂.



Responsable scientifique : Sophie TINGRY

TINGRY Sophie, Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635, Place E. Bataillon, CC 047, 34095 MONTPELLIER

KOKOH Boniface, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), UMR6503, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau 86022 POITIERS

BERGES Thierry, Laboratoire de Physiologie Moléculaire du Transport des Sucres chez les Végétaux (PhyMoTS), FRE 3091, 40 avenue du Recteur Pineau 86022 POITIERS

Les biopiles enzymatiques sont des systèmes qui utilisent des biocatalyseurs pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. Un prototype écologique est la biopile à sucre utilisant du glucose comme combustible et de l'oxygène comme comburant dont la réduction électrochimique est réalisée par des enzymes oxydoréductases. Un des verrous scientifiques à la performance de ces systèmes est lié à la stabilité des enzymes sensibles à l'environnement, aux variations de pH et de températures en milieu physiologique. Une piste encore peu exploitée est la modification génétique dirigée des enzymes afin d'améliorer leur activité et leur stabilité. Un prototype de biopile à glucose/O₂ a été mis au point basé sur l'immobilisation des enzymes aux électrodes. A l'anode, le glucose est oxydé en gluconolactone par l'enzyme glucose oxydase et à la cathode, l'oxygène est réduit par les enzymes laccase ou bilirubine oxydase. La laccase a prouvé son efficacité mais son activité optimale se situe à pH 3 et la bilirubine oxydase a fonctionné correctement à pH 7 mais avec une stabilité limitée due à la présence d'impuretés. Dans l'objectif d'augmenter la densité de puissance délivrée par la biopile, l'enjeu de ce projet a concerné la purification d'enzymes puis leur immobilisation à la surface d'électrodes afin d'élaborer des biocathodes plus performantes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène moléculaire. Deux voies d'optimisation des enzymes ont été proposées :

- la purification de 2 types de bilirubine oxydase (BOD) commerciale : la BOD fongique Sigma-Aldrich (*Myrothecium verrucaria*) qui se développe sur les végétaux et sur les substrats riches en cellulose, et la BOD Amano. Afin d'augmenter la pureté de ces enzymes en vue d'améliorer leur efficacité, nous nous sommes inspirés d'une procédure de purification, basée sur l'utilisation d'une chromatographie d'échanges d'ions suivie d'une étape de gel filtration.

D'autre part, une BOD recombinante d'origine bactérienne issue du produit du gène *CotA* de *Bacillus subtilis*, gracieusement fourni par une équipe japonaise, a été également testé.

- la modification de la laccase par mutagenèse. Sur le temps imparti du projet (1 an), cette étude n'a pas été exploitée.

Dans la biopile glucose/oxygène, à la cathode la BOD catalyse la réduction de l'oxygène en présence du médiateur rédox 2,2'-azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS) qui joue le rôle de relais d'électrons. Des électrodes enzymatiques ont été construites par co-immobilisation de BOD et d'ABTS à la surface de tubes poreux de carbone par piégeage dans un polymère conducteur électronique de type polypyrrole, généré par électrochimie. L'activité enzymatique et la stabilité de la BOD purifiée et immobilisée ont été étudiées par des mesures de spectrophotométrie en fonction du temps et des conditions de stockage des bioélectrodes à +4 °C. Les résultats ont mis en évidence une différence de stabilité au cours du temps entre les différentes souches d'enzymes qui peut s'expliquer par les méthodes de préparation, de conditionnement et par l'adjonction de conservateurs. D'autre part, il a été observé que l'enzyme purifiée se dégrade rapidement après transport (expédition de l'enzyme entre les laboratoires de Poitiers et de Montpellier) et qu'il est donc nécessaire de réaliser la mise en œuvre des biocathodes sur place.

Les caractéristiques électrochimiques des biocathodes ont été déterminées à partir des courbes de polarisation (intensité-potentiel) pour les différentes souches de BOD non purifiées et purifiées. Les résultats obtenus ont confirmé les problèmes de stabilité des enzymes purifiées liés au conditionnement et au transport. Les caractéristiques électrochimiques les plus intéressantes ont été obtenues avec la BOD Amano (brute ou purifiée) : densités de courant élevées vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Nous avons également montré que les performances électriques peuvent être améliorées en remplaçant le film de polymère conducteur pour piéger les espèces à la surface des électrodes par un polymère à base de Nafion. Des études de piles complètes (biocathode à base de BOD Amano et bioanode à base de glucose oxydase) sont actuellement en cours.

Assemblages Membrane Electrodes Innovants pour Pile Alcaline à Membrane Sans Platine



Responsable scientifique : Christophe COUTANCEAU

COUTANCEAU Christophe, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), UMR 6503, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 POITIERS Cedex.

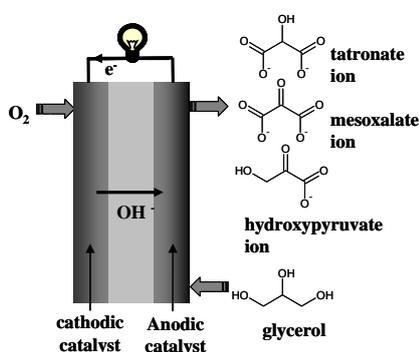
BRAULT Pascal, Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI), UMR 6606, Université d'Orléans BP6744, 14 rue d'Issoudun, 45067 ORLEANS Cedex 2

ROUALDES Stéphanie, Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635, Université de Montpellier 2, CC047, place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER

MARTEMIANOV Serguei, Laboratoire d'Etude Thermique (LET), UMR 6608, Université de Poitiers - ENSMA, LET – ESIP, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 POITIERS Cedex.

Cédric Loubat, SPECIFIC POLYMERS, Avenue de l'Europe –Cap-Alpha, 34830 CLAPIER;

www.specificpolymers.fr



L'oxydation directe du glycérol peut conduire à la production d'énergie électrique et à la formation de produits oxygénés normalement difficiles et chers à produire. La nature, la structure et la composition des catalyseurs pluri-métalliques ont un réel effet sur l'électro-oxydation du glycérol (production d'énergie) et sur la sélectivité vis à vis d'un produit de réaction (cogénération chimique).

L'objectif principal du projet consiste à valoriser un des sous produits de la réaction de transestérification pour la production des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), ajoutés à raison de 5% au gazole : le glycérol. Parce que tous les atomes de carbone de ce polyol portent une fonction alcool, il a été supposé qu'il serait

assez facilement oxydable au sein d'une pile à combustible, permettant ainsi la production d'énergie électrique pour des applications nécessitant de petites puissances (portables). Pour réaliser cette réaction, l'utilisation de piles à membrane alcaline de type SAMFC (Solid Alkaline Membrane Fuel Cell) a été privilégiée : les réactions mises en jeu au sein de la pile (réduction de l'oxygène à la cathode et oxydation de l'alcool à l'anode) possèdent des cinétiques plus élevées qu'en milieu acide, ce qui laisse entrevoir la possibilité d'utilisation de catalyseur sans platine.

Une étude faisant appel à un plan d'expériences simple a été réalisée au LET afin de déterminer les meilleures conditions de tests en pile (concentrations de glycérol, concentration d'ions hydroxydes, contre-ions, etc.). Cette étude, réalisée avec des électrodes à base de platine et des membranes commerciales de chez Solvay, permet d'avoir des bases de comparaison avec les catalyseurs fabriqués par le GREMI et le LACCO, et les membranes modifiées à l'IEM et fabriquées par SPECIFIC POLYMERS (membrane polyéther aromatique greffées de fonctions ammonium quaternaire). Des catalyseurs à base de Pd, Au et Ni de différentes compositions atomiques ont été synthétisés, soit par voie chimique, soit par pulvérisation plasma et caractérisés ; leurs activité et sélectivité vis à vis de l'oxydation du glycérol ont été évaluées. Les catalyseurs Pd_xAu_{1-x}/C sont de vrais alliages dont la surface est riche en palladium alors que la structure des catalyseurs Pd_xNi_{1-x}/C est plus difficile à comprendre et semble être composée d'une phase palladium en interaction avec une phase amorphe d'hydroxyde de $Ni(OH)_2$. Tous les catalyseurs Pd_xMe_{1-x}/C présentent une valeur de début de potentiel d'oxydation inférieure à celle des catalyseurs monométalliques Au/C and Pd/C. L'ordre d'activité est: $Pt > Pd_{0.3}Au_{0.7}/C > Pd_{0.5}Au_{0.5}/C > Pd_{0.5}Ni_{0.5}/C > Pd_{0.7}Ni_{0.3}/C$. Les expériences électrochimiques couplées à la spectroscopie infrarouge *in situ* ont montré que la distribution des produits de l'électro-oxydation du glycérol dépendait du catalyseur employé. Avec Pt et Pd monométallique, la liaison C-C peut être rompue et du CO adsorbé à l'électrode a été détecté. Les catalyseurs Au et $Pd_{0.3}Au_{0.7}$ ne sont, en revanche, pas capables de casser cette liaison. La formation d'hydroxypyruvate a été obtenue sur de l'or pur, or ce produit possède une forte valeur ajoutée. Un des développements futurs de ce projet sera donc le fabrication de catalyseurs sans platine actifs et sélectifs pour la cogénération d'énergie électrique et de produits chimiques hautement oxygénés, généralement difficiles à produire, et donc à forte valeur ajoutée.

Développement d'une méthode originale, par microscopie Raman confocale, pour la détermination *in situ* des profils d'eau et de leurs établissement (cinétiques) dans une membrane polymère pour applications pile à combustible



Responsable scientifique : Stefano DEABATE

Stefano DEABATE, Patrice HUGUET, Philippe SISTAT, Institut Européen des Membranes (IEM), CNRS-UMR 5635, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER
Gérard GEBEL, Hakima MENDIL-JAKANI, UMR Structure et Propriétés des Architectures Moléculaires (SPrAM) 5819, CEA, CNRS, UJF, CEA-Grenoble, 17 avenue des martyrs, 38054 GRENOBLE
Arnaud MORIN, Pascal SCHOTT, Sébastien SOLAN, Laboratoire d'Innovations pour les Technologies des Energies et Nanomatériaux/Laboratoire de Composants pour Piles à Electrolytes Membranaires (Liten/DTH/LCPEM), CEA-Grenoble, 17 avenue des martyrs, 38054 GRENOBLE

Dans une PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) en opération, la teneur local en eau de l'électrolyte est extrêmement hétérogène, dans l'épaisseur comme à la surface, et dépend à la fois de l'architecture de la pile, des conditions et du régime de fonctionnement. Il est donc difficile d'établir des relations entre la conductivité macroscopique de l'électrolyte isolé (hors du cœur de pile) et les performances électrochimiques de la pile. L'analyse et l'optimisation du fonctionnement des PEMFCs passent donc par le développement de nouvelles approches expérimentales de caractérisation de l'électrolyte. De telles méthodes doivent permettre d'établir des relations entre les mécanismes de transport du proton, de l'eau et sa répartition au sein de la membrane hors fonctionnement mais également *in situ* et *operando* afin de pouvoir relier performances et répartition d'eau dans la pile.

L'objectif final de ce projet était la mise en œuvre d'une méthode d'analyse *in situ*, par microscopie Raman confocale, des profils de concentration en eau au travers d'une membrane Nafion® (électrolyte polymère de référence). Au préalable, nous avons réalisés une étude hors fonctionnement afin d'appréhender les difficultés techniques et de valider la faisabilité des caractérisations en fonctionnement. Pour cela, nous avons développé une microcellule de transport sous gradient d'activité d'eau, que ce soit en phase liquide ou gazeuse. Il s'agit des premiers profils déduits à une échelle micrométrique, ceci grâce à la définition spatiale du microscope confocal Raman. Au cours de cette étude préliminaire, nous nous sommes retrouvés confrontés à plusieurs problèmes dont l'origine semble être liée à l'évolution morphologique et structurale du Nafion® soumis aux contraintes mécaniques imposées par le montage en microcellule. En effet, ce matériau polymère non réticulé est excessivement sensible aux conditions de travail et son comportement diffère selon l'état d'hydratation de départ.

Cette étude préliminaire nous a permis d'affiner la méthodologie expérimentale nécessaire à l'acquisition des cartographies Raman dans un système dynamique et, ainsi, de réaliser les premières mesures dans une pile en fonctionnement à température ambiante. Une pile monocellule, fonctionnelle pour la génération d'énergie et adaptable sous un microscope optique, a été conçue et réalisée au cours du projet. La principale caractéristique de cette cellule est de présenter un passage optique pour l'excitation et la détection Raman de la membrane. Deux montages différents ont été réalisés, permettant l'acquisition de signaux Raman en correspondance d'une dent de collection de courant et entre deux dents, c'est-à-dire dans le canal de circulation des fluides. Cette conception particulière a pour but d'étudier les profils de concentration d'eau directement sous la dent et sous le canal où les conditions locales et, en conséquence, le fonctionnement électrochimique sont différents. Les premiers profils d'eau enregistrés au cours de la phase de démarrage de la pile ont permis de mettre en évidence une augmentation de l'hydratation de la membrane parallèlement à une diminution de la résistance ohmique de la cellule et en conséquence une augmentation de performances. Toutefois, les profils obtenus ne semblent pas mettre en évidence de profils marqués contrairement à ce qui est obtenu en diffusion de neutrons aux petits angles à 80°C. La différence de température de cellule explique probablement l'écart entre les résultats obtenus. Ces premiers tests nous ont permis de mettre en évidence les points techniques à améliorer pour que les mesures soient plus représentatives du fonctionnement réel, notamment, pour ce qui est de la température de fonctionnement. Plusieurs solutions peuvent être envisagées et leur mise en œuvre constitue la perspective à très court terme de ce travail. Nous avons démontré la potentialité de la méthode pour faire le lien entre propriétés de transport de l'eau dans les ionomères, la répartition de l'eau dans l'ionomère *ex situ* et *in situ operando*, et les performances électrochimiques.

Influence des harmoniques de courant générés par le convertisseur statique de sortie de Pile à Combustible PEM sur sa durée de vie



Responsable scientifique : Daniel HISSEL

Daniel HISSEL, FCLAB / FEMTO-ST, UMR CNRS 6174, Université de Franche-Comté, Rue Thierry Mieg, 90010 Belfort

Christophe TURPIN, LAPLACE UMR CNRS 5213, Institut National Polytechnique de Toulouse, Rue Camichel, 31071 Toulouse

En vue de l'intégration des piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) dans des systèmes complets, destinés aux applications transports ou stationnaires, la pile doit être associée à un grand nombre d'auxiliaires pour garantir son fonctionnement (compresseur d'air, circuit de refroidissement, échangeurs thermiques, ...). Parmi ceux-ci, le convertisseur statique de sortie est chargé de « mettre en forme » l'énergie électrique produite sous une forme « exploitable » aisément (en général distribuée par un bus continu haute tension). Ce convertisseur statique génère naturellement, dû à son fonctionnement, des harmoniques de courant haute fréquence. Ce projet exploratoire a permis de proposer des premiers résultats permettant d'évaluer l'impact de ces sollicitations en courant sur la durée de vie du cœur de pile et d'identifier les mesures correctrices à prendre pour augmenter cette durée de vie, en particulier du côté des spécifications imposées au convertisseur statique. Il s'agissait donc d'un projet « système » qui devait idéalement reposer sur des campagnes expérimentales conséquentes (essais de petits empilements sur quelques centaines d'heures) et sur des modèles de comportement développés par ailleurs au sein des laboratoires partenaires.

Parmi les **difficultés rencontrées** lors du projet, on peut citer le fait que dans un tel projet exploratoire à fort caractère expérimental, l'ambition initiale du projet se heurte souvent aux aléas de l'expérimentation et de l'approvisionnement en éléments de pile à combustible. Il s'avère malheureusement que notre projet n'a pas échappé à cette règle... En effet, tous les essais initialement prévus n'ont pu être menés à leur terme (au niveau du nombre d'heures d'essais). Ainsi, notre seconde campagne expérimentale a été prématurément interrompue (au bout d'environ 150h de tests) par une mise en sécurité des installations fixes de la plate-forme de Belfort suite à une erreur humaine sur cette même plate-forme. Cette erreur humaine a engendré une très importante (et irréversible) dégradation des éléments de la pile à combustible en cours de test.

Parmi les **faits marquants** de ce projet exploratoire, on peut citer :

- ▀ la réalisation de mesures comparatives du vieillissement d'un empilement soumis (ou non) à des sollicitations de courant haute fréquence. A noter que dans les 2 cas, les conditions opératoires et le point de fonctionnement statique ont été maintenus identiques, de manière à pouvoir comparer les résultats expérimentaux obtenus, pour une même quantité d'énergie fournie ;
- ▀ l'analyse, grâce à l'utilisation de modèles comportementaux existant chez les partenaires du projet, de l'origine des défaillances (ou pertes de performances) subies par un empilement de type PEMFC ;
- ▀ la soumission d'un projet de recherche (PR) à l'appel à projet PIE 2009 sur la co-conception simultanée d'un cœur de pile à combustible de type PEMFC associé à son convertisseur statique (dans un objectif d'accroissement de la durée de vie et d'accroissement de la compacité du système obtenu).

Les avancées scientifiques issues de ce projet concernent tant la compréhension des mécanismes de vieillissement et de défaillance au sein d'un empilement de type PEMFC, que l'accroissement de l'expertise et du savoir-faire expérimental dans le domaine du test de longue durée de petits empilements, ainsi que l'estimation de l'impact des ondulations de courant haute fréquence générées par le convertisseur statique de sortie de la pile à combustible sur la durée de vie de cette dernière et sur les mesures conservatoires à envisager quant au dimensionnement de ce convertisseur statique vis-à-vis de l'ondulation de courant maximale tolérable.

Production d'hydrogène par cycles thermo-chimiques solaires à base d'oxydes mixtes



Responsable scientifique : Stéphane ABANADES

ABANADES Stéphane, Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (CNRS-PROMES), UPR 8521, 7 Rue du Four Solaire, 66120 FONT-ROMEUE

CORDIER Anne, CNRS-PROMES, UPR 8521, 7 Rue du Four Solaire, 66120 FONT-ROMEUE

PERAUDEAU Gilles, CNRS-PROMES, UPR 8521, 7 Rue du Four Solaire, 66120 FONT-ROMEUE

FLAMANT Gilles, CNRS-PROMES, UPR 8521, 7 Rue du Four Solaire, 66120 FONT-ROMEUE

AYRAL André, Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER

JULBE Anne, IEM, UMR 5635, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER

L'étude s'est focalisée sur des cycles à 2 étapes mettant en jeu des oxydes mixtes à base de cérine dopée CeO_2-MO_x . Ces cycles de dissociation de l'eau sont proposés afin d'opérer dans le domaine 1200-1500°C, comme observé avec les ferrites. Dans le but d'abaisser la température de réduction de la cérine, le dopage par un élément cationique de moindre valence ou de plus faible rayon ionique que le cérium est envisagé. Ce dopage a pour but de créer des lacunes d'oxygène et/ou de déformer la structure cristalline du composé afin de faciliter la diffusion volumique des ions O^{2-} . La mise en œuvre de ces systèmes nécessite le développement de méthodes d'élaboration et de mise en forme des composés mixtes, ainsi que la maîtrise des systèmes réactifs à HT. Le projet a donc pour objectif d'identifier des systèmes aux oxydes mixtes binaires (ou ternaires) à base de cérine envisageables pour la production de H_2 et des méthodes de synthèse associées. Le matériel et les méthodes nécessaires à l'étude de ces cycles ont été définis. Les travaux concernent l'élaboration de différents échantillons d'oxyde mixte et la caractérisation de leur réactivité. Le projet regroupe deux partenaires (PROMES et IEM) ayant des objectifs complémentaires.

Dans une première étape, nous avons étudié différentes méthodes de synthèse par chimie douce. Les méthodes envisagées doivent permettre d'élaborer des matériaux nanophasés possédant une microstructure qui limite le frittage lors de l'étape de réduction, et faciliter l'élaboration de sols pour l'imprégnation de monolithes poreux. A partir des propriétés micro-structurales des oxydes obtenus, la méthode Pechini modifiée HMTA a été retenue par PROMES et les voies sol-gel à partir de sels métalliques ou Pechini EG par l'IEM. La méthode Pechini a été choisie car elle a permis d'élaborer une poudre ayant une petite taille de cristallites et une microstructure en forme de feuillets qui pourra limiter le frittage de la poudre. Les voies sol-gel à partir de sels et Pechini EG permettent la mise en forme de couches minces uniformes à fort pouvoir couvrant lors de la phase d'imprégnation et de stabilisation sur support céramique.

La réduction de ces poudres de synthèse a été comparée à celle de la poudre de CeO_2 commerciale. Le taux de réduction de la poudre de CeO_2 synthétisée (HMTA) est supérieur à celui de la poudre commerciale mais les rendements de réduction à 1500°C restent faibles. Cependant, les tests préliminaires de réduction réalisés sur les poudres synthétisées par les autres méthodes montrent que la poudre élaborée par précipitation des hydroxydes se réduit trois fois plus que les autres. L'étape suivante a été l'étude de l'influence de la nature du dopant (Al, Zn, Fe, Cu, Co, Zr, Mn, Zr₃Y, Zr₈Y) sur la température de réduction sous air statique et sous atmosphère neutre. Nous avons choisi arbitrairement de doper la cérine à 25% at. avec 9 dopants différents. Seules les poudres dopées avec Co et Cu se réduisent sous air statique. Lorsque ces mêmes poudres sont réduites sous N_2 , on observe une diminution de 100°C de la température de réduction. En outre, on observe une perte de masse importante pour les poudres dopées avec Zr (et Zr₃Y, Zr₈Y). Les caractérisations par spectroscopie Raman montrent que les dopages au Cu et Co ne permettent pas de catalyser la réduction du cérium. A l'inverse, le dopage par Zr permet de catalyser la réduction du cérium. Nous avons donc ensuite étudié l'influence de la quantité de zirconium sur la réduction du cérium dans le cas de solutions solides cérine-zirconium $Ce_{1-x}Zr_xO_2$. Lorsque la proportion de Zr augmente, la température de début de réduction diminue et le rendement de réduction du cérium observé en thermobalance augmente pour atteindre 70% malgré les conditions d'échange solide-gaz non optimales. La quantité absolue de cérium réduit augmente aussi avec la proportion de Zr, mais tend à se stabiliser autour de 0,35 mole par mole d'oxyde pour les proportions de Zr les plus élevées (50%). La poudre contenant le plus de cérium réduit a donc été testée pour la production d'hydrogène. Plus la température d'hydrolyse augmente et plus la poudre est réactive. Bien que la quantité de H_2 produite soit relativement faible, nous avons démontré pour la première fois que ce type de matériau pouvait être utilisé pour la production d'hydrogène.

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, JULBE Anne, Institut Européen des Membranes, UM2-CC047, place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER
 ESTOUNES Claude, RAIMBEAUX Gwenaëlle, Institut Carnot, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE.

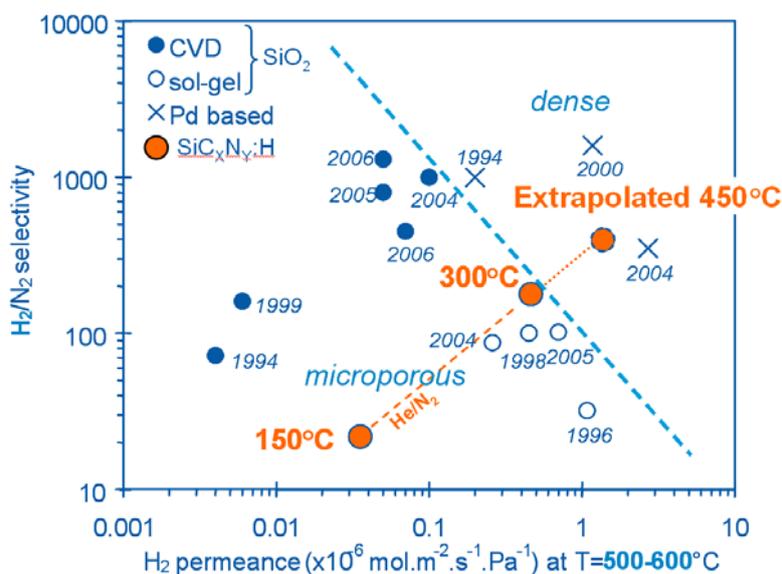
Les membranes à base de silice sont des candidates sérieuses pour la purification de H₂ au-delà de 100°C, mais leur faible résistance à la vapeur d'eau nuit fortement à leur compétitivité.

La technique PECVD développée à l'IEM offre l'avantage de pouvoir préparer des couches hydrophobes quasi-denses microporeuse permselectives aux petits gaz, 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 proposait 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,

Le gradient radial de porosité doit assurer une perméabilité optimale aux gaz au centre du support et une étanchéité parfaite sur son pourtour et sa tranche, et doit contribuer ainsi à un étanchage aisé des assemblages membrane/support dans le carter de mesure de perméation.

- la réalisation de membranes inorganiques quasi-denses a-SiC_xN_y:H hydrophobes par la technique PECVD à l'IEM. Ces membranes n'ont pu être testées pour l'instant que jusqu'à 300°C. Néanmoins, elles ont des performances qui égalent celles des membranes de silice synthétisées par CVD ou sol-gel, mesurées à 500-600°C : perméance P(He) = 6x10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ et sélectivité idéale α(He/N₂) = 170 à 300°C.



Performances des membranes a-SiC_xN_y:H vis à vis des performances des principales membranes de silice microporeuse et des membranes à base de palladium .

[1] A. Ayral, A. Julbe, V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand, in Inorganic Membranes: Synthesis, Characterisation and Applications, R. Malada and M. Menendez (Eds), Elsevier, Amsterdam, 2008, Vol 13, Chap 2, pp 33-79.

Reprogrammation du métabolisme cyanobactérien pour une meilleure bio-production d'hydrogène à partir de l'énergie solaire



Responsable scientifique : Corinne CASSIER-CHAUVAT

CASSIER-CHAUVAT Corinne, URA2096, Systèmes Membranaires, Photobiologie, Stress et Détoxication. iBiTecS, Bat142, CEA Saclay 91191 GIF SUR YVETTE Cedex
COURNAC Laurent UMR6191 Biologie Végétale et Microbiologie Environnementales UMR6191 Bat 161 IBEB/SBVME/LB³M CEA Cadarache 1308 SAINT PAUL LEZ DURANCE

Le développement futur d'organismes photosynthétiques capables d'utiliser l'énergie solaire pour une vraie production d'hydrogène par voie biologique, passe par une meilleure compréhension du rôle de l'hydrogénase dans le métabolisme photo-autotrophique. C'est pourquoi, nous utilisons une approche de "Biologie Intégrative" pour analyser l'influence d'une production accrue d'hydrogène sur le métabolisme global de la cyanobactérie modèle *Synechocystis* PCC6803. L'hydrogénase de *Synechocystis* est une métalloenzyme composée de 5 sous-unités protéiques: HoxEFUYH. HoxEFU forment la partie diaphorase qui alimente en pouvoir réducteur la partie catalytique, HoxHY, qui produit l'hydrogène (H₂) à partir des protons.

Les connaissances acquises au cours de notre projet, impliquant 2 équipes d'expertise complémentaire, serviront à l'élaboration de stratégies de re-programmations métaboliques nécessaires à une production d'hydrogène forte et durable (les protocoles existants ne permettent qu'une production faible et transitoire).

Dans la première phase du projet, l'équipe 1 (URA2096) a construit des mutants dépourvus ou surproducteurs des régulateurs potentiels LexA, AbrB1 et AbrB2 de l'expression de l'opéron *hoxEFUYH*. Le phénotype de ces mutants est en cours d'analyse détaillé (croissance, transcriptome, et production d'hydrogène dans diverses conditions pertinentes). Nous avons déjà analysé leur croissance et profil transcriptomique dans les conditions physiologiques standard. Ceci nous a permis d'établir un premier modèle de réseau de régulation de l'expression des gènes *hox*, et de montrer que le métabolisme du carbone (notamment l'assimilation du CO₂), de l'azote et la production de l'hydrogénase sont intimement liés. Pour mieux comprendre l'influence des métabolismes azotés et carbonés sur l'abondance et l'activité de l'hydrogénase, nous avons développé, en collaboration avec une équipe de l'iBiTecS à Saclay (LMM), une méthode performante d'extraction et d'analyse des métabolites de *Synechocystis* par LC-ESI/LTQ ORBITRAP. Nous sommes désormais capables de comparer les profils métaboliques de cellules sauvages et mutantes, cultivées dans diverses conditions propices à la production d'hydrogène.

En parallèle, l'équipe 2 (UMR6191) a défini des conditions expérimentales (conditions de culture, d'échantillonnage et d'analyse) permettant d'augmenter le niveau et la durabilité de la production d'hydrogène (addition de glucose exogène en anaérobiose). Dans ces conditions, l'hydrogénase participe activement au métabolisme cellulaire qui sera analysé prochainement par les techniques développées par l'équipe 1.

L'équipe 2 a également analysé des mutants de la sous-unité catalytique HoxH de l'hydrogénase ainsi que de 2 sous-unités de la partie diaphorase (Hox E et HoxF). L'activité de l'hydrogénase a été mesurée *ex vivo* dans divers extraits cellulaires des souches mutantes et sauvage. Ceci a permis de montrer, pour la première fois, que le NADPH joue préférentiellement un rôle d'activateur de l'enzyme, tandis que le couple NAD⁺/NADH sert plutôt au transfert d'électrons vers la sous-unité catalytique HoxH. De plus, il est apparu que la partie catalytique (HoxHY) de l'enzyme peut s'assembler indépendamment de la présence de la sous-unité HoxE (partie diaphorase). Ces résultats montrent que les échanges d'électrons participant à l'activation de l'enzyme et les transferts d'électrons continus de l'enzyme activée utilisent des partenaires et des voies rédox différentes.

Dans la suite du projet, les deux équipes analyseront, en collaboration étroite, les conséquences métaboliques (transcriptomes et métabolomes) dans diverses conditions de production accrue d'hydrogène chez diverses souches (sauvage et mutantes surproductrices de l'hydrogénase). Ces résultats permettront de proposer des stratégies de reprogrammation des flux métaboliques pour optimiser la photo-production d'hydrogène.

Production d'hydrogénases multi-résistantes



Responsable scientifique : Marie-Thérèse Giudici-Orticoni

GIUDICI-ORTICONI Marie Thérèse, LOJOU Elisabeth, ILBERT Marianne, ABBED Mouna, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines, CNRS 31 chemin Joseph Aiguier 13402 MARSEILLE cedex 20
JOURLIN-CASTELLI Cécile, MEJEAN Vincent, Laboratoire de Chimie bactérienne, CNRS 31 chemin Joseph Aiguier 13402 MARSEILLE cedex 20

Dans un contexte de promotion des énergies propres, la recherche et la création de nouveaux biocatalyseurs pour la consommation et la production de biohydrogène constitue un enjeu majeur et novateur tant sur le plan scientifique qu'industriel. Le projet PRODHYD vise à comprendre et utiliser les bases moléculaires de la résistance de certaines hydrogénases, catalyseurs réversibles de l'oxydation de l'hydrogène, aux environnements extrêmes et à mettre en place une stratégie d'optimisation de ces biocatalyseurs à haut potentiel technico-économique. Notre stratégie est basée sur une sélection des hydrogénases naturellement résistantes, la compréhension des bases moléculaires de cette résistance, la mise au point des conditions de production hétérologue qui permettront l'optimisation de cette résistance. A terme l'objectif de ce projet est de lever les verrous conduisant à la création de nouvelles enzymes hybrides multi-résistantes.

Les gènes codant pour deux hydrogénases d'un organisme hyperthermophile *Aquifex aeolicus* ont été clonés dans un organisme hôte *Shewanella oneidensis*. Ces hydrogénases ont comme particularité d'être particulièrement résistantes à l'oxygène et aux sulfures et de fonctionner à des températures supérieures à 80°C. Nous avons donc décidé de mettre en place le clonage puis l'expression de l'hydrogénase soluble (Hasell) et de l'hydrogénase membranaire (Hasel). En parallèle, nous avons mis en place une série d'études spectroscopiques afin de mieux comprendre leurs mécanismes de résistance.

Après un screen des conditions de cultures et de substrats énergétiques, nous avons mis en place une méthode de détection rapide d'une enzyme active in vivo par électrochimie sur cellule entière associée à une identification par protéomique fonctionnelle. Ces travaux ont conduit à la mise en évidence de l'expression d'une faible quantité d'hydrogénase recombinante active.

Parallèlement à ces études, nous avons entrepris des recherches pour comprendre les bases moléculaires de la résistance aux inhibiteurs de l'hydrogénase. Par électrochimie, nous avons ainsi montré que le potentiel d'activation de l'enzyme est beaucoup plus élevé que celui décrit pour les hydrogénases « classiques » suggérant des potentiels d'oxydoréduction des différents centres métalliques beaucoup plus élevés et donc moins sensibles à l'oxygène. Cette hypothèse a été validée par la détermination des différents potentiels d'oxydoréduction par FTIR et RPE. Par ailleurs, des résultats récents suggèrent une modification dans l'environnement proche du site actif qui pourrait faire intervenir une structuration différente nécessitant un processus de maturation spécifique non présent dans les autres hydrogénases. Nos travaux se poursuivent sur cet axe. Leur aboutissement permettra de lever les verrous technologiques à l'utilisation d'hydrogénases avec comme perspectives essentielles la création et la production d'enzymes multi-résistantes utilisables dans un processus biotechnologique de production et/ou consommation de biohydrogène.

MEMbranes Tubulaires et MULTicanaux : nouveaux matériaux céramiques et architectures fonctionnelles pour la purification de l'HYdrogène

Responsable scientifique : Anne JULBE



JULBE Anne, MOTUZAS Julius, Institut Européen des Membranes, Université Montpellier 2, 34095 MONTPELLIER
ESTOURNES Claude, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (Institut Carnot CIRIMAT), UMR 5085 CNRS-UPS-INP, Université Paul Sabatier, 31062 TOULOUSE
JOULIN Jean-Pierre, LOURADOUD Eric, Céramiques Techniques et Industrielles (CTI SA), 30340 SALINDRES
LASSERE Jean-Christophe, TechnoMembranes Développement, ZA des Tannes Basses, Rue de l'Aramon, 34800 CLERMONT-L'HERAULT

Parmi les membranes inorganiques les plus étudiées pour la purification de l'hydrogène, se distinguent les membranes métalliques à base de Pd, les membranes microporeuses à base de silice, et les membranes céramiques denses conductrices mixtes protoniques-électroniques. Ces dernières sont théoriquement infiniment sélectives à l'hydrogène et relativement stables en fonctionnement, mais pèchent par une faible perméabilité. La réduction de l'épaisseur de la membrane et l'utilisation d'un support poreux assurant la stabilité mécanique de l'architecture sont des approches pertinentes pour pallier ce problème. Ainsi, la réalisation de telles membranes denses supportées fait l'objet d'une recherche croissante à l'échelon international.

Le projet MEM-sTiMULHY cible la synthèse, la caractérisation et la mise en œuvre de nouvelles membranes architecturées à géométrie tubulaire et multicanaux pour la séparation de H₂ à température intermédiaire 400-800°C. Le projet est structuré en 4 tâches :

- i) Synthèse par chimie douce, frittage SPS et caractérisation de nouveaux matériaux membranaires,
- ii) Développement de supports poreux céramiques à géométrie complexe par des techniques céramiques industrielles,
- iii) Réalisation de membranes architecturées à microstructure contrôlée,
- iv) Propriétés d'usage des nouvelles membranes, stabilité et cyclage.

Dans la première moitié du projet nous avons principalement focalisé nos efforts sur la réalisation de CerMet à partir de suspensions de nanopoudres et sur l'étude de leur densification par frittage classique, assisté par micro-ondes ou encore par Spark Plasma Sintering. Dans ce cadre une méthode originale simple et robuste de synthèse de suspensions aqueuses de nanoparticules de Ni (50-150 nm) a été mise au point. Des suspensions stables et homogènes ont ainsi été obtenues lors de l'intégration des nanopoudres de zirconate de strontium dopées, produites également par chimie douce. La densification du matériau a été étudiée dans la gamme 1200-1400°C, sur poudres compactées contenant jusqu'à 40% en poids de Ni. Les matériaux densifiés ont été analysés par MEB, EDX et DRX. Les effets d'une réduction sous H₂ et d'un traitement hydrothermal ont également été étudiés. Bien qu'aucune nouvelle phase ne soit détectée par DRX sur les matériaux densifiés, l'étude des interactions entre SrZr_{0,9}Yb_{0,1}O_{3-α} et Ni(O) s'avère complexe car les effets bénéfiques d'aide au frittage peuvent aussi altérer les propriétés de conduction. Ces études sont poursuivies en collaboration avec le LEPMI à Grenoble.

Des supports céramiques tubulaires en zirconite yttrée (8% Y₂O₃) ont été développés par la société CTI SA et utilisés à l'IEM pour y déposer les suspensions SZYb-Ni. La texture macroporeuse de ces supports a été étudiée par MEB et porosimétrie Hg dans la gamme 1000°C-1500°C. Pour les couches supportées, le frittage assisté par micro-ondes s'avère favorable à l'obtention de couches non craquelées, dont la densification est avérée entre 1300 et 1400°C. La rugosité de surface des supports est un paramètre important qui devra être amélioré pour l'obtention de membranes d'épaisseur uniforme et ainsi permettre un transfert à des géométries plus complexes.

Parallèlement à ces études sur les supports et matériaux membranaires, un petit montage de laboratoire (équipé d'un spectromètre de masse) a été réalisé à l'IEM, afin de pouvoir tester, entre 400°C et 800°C, la semi-perméabilité à l'hydrogène des membranes densifiées (à partir d'un mélange humidifié H₂/N₂). La conception d'un pilote spécifique dont le cahier des charges doit être adapté aux caractéristiques de fonctionnement et à la géométrie des assemblages membranes/supports sélectionnés est à l'étude dans la société Techno-Membranes.

Les présentations du mardi 17 novembre

Atelier 2 - Solaire PV & concentré

Séance de 9:00 à 11:00



RONCALI Jean, Groupe Systèmes Conjugués Linéaires, CNRS, CIMA, Université d'Angers, 2Bd Lavoisier 49045 Angers

ZIESSEL Raymond, Laboratoire de Chimie Moléculaire, ECPM UMR 7509, CNRS, Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg

Les cellules solaires organiques à base d'hétérojonction en volume (bulk heterojonctions (BHJ)) entre un matériau donneur d'électrons et un matériau accepteur, généralement un dérivé soluble de fullerènes, sont actuellement les plus performantes et présentent l'avantage d'une mise en œuvre simple et économique à partir de solutions.

Les BHJ les plus efficaces actuellement connues utilisent comme matériau donneur des polymères conjugués et ont permis d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 6%. Cependant, en dépit de ces résultats, l'utilisation de donneurs polymères pose un certain nombre de problèmes liés à leur synthèse et à leur purification et en particulier au contrôle de différents paramètres tels que masse moléculaire, polydispersité et régio-régularité.

Afin d'apporter une réponse à ces problèmes, nous développons une approche alternative basée sur la mise en œuvre des deux concepts originaux. D'une part l'utilisation de matériaux donneurs moléculaires monodisperses, de structure chimique parfaitement définie, reproductible et facile à purifier. D'autre part le concept de donneur à transfert de charge interne qui permet d'étendre la réponse spectrale des BHJ moléculaires vers les grandes longueurs d'onde, d'augmenter de manière significative le voltage des cellules et d'améliorer la stabilité du matériau donneur.

La validité de ces idées a déjà été démontrée sur différentes séries de matériaux donneurs moléculaires dérivés de systèmes conjugués 3D qui offrent par ailleurs l'avantage de présenter des propriétés d'absorption et de transport isotropes, contrairement aux systèmes conjugués unidimensionnels.

Le projet SISCO vise à développer ces idées à partir de la synthèse, la caractérisation et la mise en œuvre de trois séries de donneurs moléculaires :

- Les donneurs dérivés de la triphénylamine (TPA)
- Les systèmes tétrahédriques dérivés de quaterthiophènes cruciformes.
- Les donneurs dérivés du BODIPY, travail effectué en collaboration avec l'équipe de Raymond Ziessel à Strasbourg.

Tous ces systèmes ont en commun d'être solubles et de conduire à des matériaux amorphes de propriétés électroniques isotropes.

Le bilan de cette première année de travail peut être résumé comme suit :

Dans le cas des donneurs TPA, de nouvelles séries de molécules comportant des chaînes latérales conjuguées étendues ont été synthétisées afin de décaler le spectre d'absorption vers le rouge, ces nouveaux donneurs sont actuellement en cours d'évaluation.

Concernant les donneurs à base de quaterthiophènes cruciformes, l'essentiel de l'effort de synthèse a porté sur l'optimisation des propriétés de transport de charges. Nous avons ainsi montré sur des systèmes modèles comportant des chaînes conjuguées courtes que l'introduction de groupes carbazole ou dithiénylpyrrole dans ces structures 3D permettait d'améliorer considérablement le rendement de conversion des cellules (près d'un facteur 3) alors que le maximum d'absorption reste inchangé voire même décalé vers le bleu.

Enfin, les premiers résultats obtenus en série BODIPY nous ont permis d'atteindre des rendements de conversion qui figurent parmi les plus élevés obtenus jusqu'à présent sur des BHJ moléculaires. De plus nous avons montré que grâce à la flexibilité structurale de ces systèmes il est possible de moduler le spectre d'absorption tout en conservant des niveaux HOMO proches. Ce résultat a permis de mettre pour la première fois en évidence des effets coopératifs dans des BHJ utilisant des donneurs multiples.

Cette première phase du projet a fait l'objet de cinq publications parues, deux autres sont en cours de finalisation.

Amélioration de la stabilité des cellules solaires organiques par l'utilisation de matériaux photoactifs réticulables



Responsable scientifique : *Christine DAGRON-LARTIGAU*

DAGRON-LARTIGAU Christine, IPREM EPCP, Hélioparc 2 av du Président Angot, 64053 PAU
WANTZ Guillaume, Laboratoire IMS site ENSCPB 16 avenue Pey Berland, 33607 PESSAC
DAUTEL Olivier, Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés AM2N, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'Ecole Normale, 34296 MONTPELLIER

L'un des verrous à lever concernant les cellules solaires organiques est la stabilité des performances dans le temps, liée à la fois à la qualité de l'encapsulation et à la stabilité des couches constituant le dispositif. Très peu d'études à l'heure actuelle visent à améliorer la stabilité de la couche active. Pourtant, celle-ci étant constituée d'un mélange physique de donneur (D) et d'accepteur (A), subit au cours du fonctionnement une séparation de phases provoquant une diminution de la conversion photovoltaïque. La stratégie abordée dans ce projet est d'utiliser des matériaux fonctionnalisés par des groupements réticulables permettant de figer par traitement chimique, thermique ou photochimique le donneur et l'accepteur dans un réseau.

Deux voies différentes sont explorées pour créer ces nœuds de réticulation dans la couche photoactive : i) réticulation entre chaînes de polymère donneur (par l'intermédiaire des chaînes latérales) ; ii) réticulation entre le polymère donneur et l'accepteur fullerène.

Les deux stratégies sont principalement développées par AM2N et IPREM, respectivement, en étroite relation avec l'IMS pour les caractérisations des matériaux en cellules photovoltaïques.

Premiers résultats obtenus :

i) Des dérivés du polythiophène fonctionnalisés sur les chaînes latérales par des groupements susceptibles d'être réticulés ont été synthétisés. Les groupements choisis sont hydrolysables/polycondensables tels que le triéthoxysilane ou encore des groupements photoréticulables tels que la fonction vinyle.

Un polythiophène silylé a été envisagé pour la mise en place de réseaux semi-conducteurs réticulés. Des calculs de modélisation moléculaire ont en effet montré que le réseau bidimensionnel généré par le procédé sol-gel peut donner naissance à une architecture composite optimisant les interactions interchromophores tout en stabilisant la couche.

La mise au point de la synthèse de ce polythiophène silylé a été réalisée selon une approche originale permettant d'obtenir un polythiophène régiorégulier ou non en fonction de la taille du groupement protecteur de la fonction alcool. La mise en œuvre de cellules solaires basées sur le polythiophène silylé en tant que donneur et sur le C₆₀ en tant qu'accepteur a été réalisée. Ceux préparés à partir de polythiophènes non hydrolysés-polycondensés ne présentent pas d'effet photovoltaïque. Par contre, lorsque le film de polythiophène a subi la réaction d'hydrolyse-polycondensation des fonctions triéthoxysilanes, l'effet photovoltaïque est obtenu.

ii) Des dérivés du polythiophène ont été fonctionnalisés en bouts de chaînes par des groupements photoréticulables. Des premiers essais réalisés sur le polymère seul n'ont pas abouti à des résultats probants. Par contre, lorsque ce dérivé est mélangé au dérivé du fullerène C₆₀ (PCBM), traité par irradiation dans l'UV après dépôt par spin-coating, il est observé une nette amélioration de la stabilité de la morphologie du mélange. Par contre, avec des échantillons témoins non irradiés, la morphologie évolue rapidement lors des traitements thermiques (simulant un vieillissement accéléré). Ces observations encourageantes ont été confirmées lors des premiers tests réalisés en cellules solaires, à partir de ces polythiophènes modifiés. La couche active est stabilisée grâce aux réactions intervenant entre les bouts de chaînes du polymère donneur et le fullerène C₆₀, permettant de « figer » celui-ci dans le volume de la couche active et de prévenir ainsi la séparation de phases. Les cellules solaires réalisées présentent des rendements proches de l'état de l'art. Ces rendements ne sont pas réduits suite à la réticulation et la stabilité de ces composants dans le temps est en cours d'étude.

Les stratégies abordées dans les points i) et ii) seront bien évidemment poursuivies. Les résultats encourageants sont à préciser, en particulier en travaillant sur la mise en œuvre des films et sur l'architecture des dispositifs.

Pérennité de l'encapsulation de cellules solaires flexibles : vieillissement sous l'impact de la lumière des couches organiques polymères, hybrides et nanocomposites utilisées pour l'élaboration de structures ultra-barrières



Responsable scientifique : Jean-Luc GARDETTE

GARDETTE Jean-Luc, THERIAS Sandrine, RIVATON Agnès, GAUME Julien, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM), UMR 6505, Clermont Université, Université Blaise Pascal 63173 AUBIERE
CROS Stéphane, Laboratoire des Composants Solaires (LCS), CEA/DRT/LITEN/DTS/LCS, BP 332, 50 avenue du Lac Léman 73370 LE BOURGET DU LAC

Afin d'obtenir des cellules organiques sur substrats flexibles possédant une durée de vie d'au moins 5000 heures pour les applications extérieures et 10000 heures pour l'*indoor*, il est indispensable de développer des matériaux d'encapsulation hautement barrières à l'eau et l'oxygène, transparents dans le visible, flexibles, bas coûts et technologiquement transférables sur de grandes surfaces. L'ensemble des propriétés fonctionnelles de ces matériaux devra être préservé tout au long du cycle de vie de la cellule, donc sous l'impact des contraintes de l'environnement d'usage de la cellule, c'est-à-dire en particulier sous irradiation lumineuse. Seules des couches inorganiques pourraient permettre d'atteindre les niveaux d'imperméabilité souhaités. Cependant l'obtention de propriétés hautement barrières nécessite de s'affranchir des défauts des couches inorganiques denses. On peut contourner ce problème en augmentant la tortuosité du chemin de diffusion du perméant par alternance de couches inorganiques denses et de couches organiques ou hybrides dites d'intercalation. Le rôle de ces dernières est de limiter la propagation des fissures entre les couches inorganiques et d'assurer un lissage de leur surface. Ces couches, jusqu'ici tout polymère, représentent le point faible de la structure notamment du point de vue du photovieillissement. L'objectif du projet est d'élaborer des matériaux optimisés pour la réalisation des couches d'intercalation, d'en étudier le comportement à long terme et d'en optimiser la durabilité. En effet, non seulement la maîtrise et l'amélioration des propriétés initiales sont requises, mais la pérennité de ces propriétés dans les conditions d'usage de la cellule est le verrou à l'émergence de ces dispositifs. Le choix des matériaux destinés à la réalisation des structures ultra-barrières est effectué en fonction de leurs qualités initiales, plus particulièrement la transparence, les propriétés barrières aux gaz, la tenue thermique, et la possibilité d'une mise en œuvre par voie humide. L'insertion de nanocharges à facteur de forme élevé dans les différentes matrices choisies, polymère ou hybride, permet de renforcer le spectre des propriétés, notamment barrières. L'étude des mécanismes de dégradation photochimique de la couche d'intercalation, en présence de très faibles concentrations d'oxygène, est l'objet principal de ce projet.

La première partie du travail a porté sur le choix du support polymère épais d'encapsulation. Un compromis doit être trouvé parmi toutes les propriétés requises afin d'avoir le matériau le meilleur en conditions d'usage. La deuxième partie du travail a porté sur le choix de la couche polymère d'intercalation au sein du système multicouche. Le polymère retenu est le poly(vinylalcohol) (PVA). La troisième partie de l'étude a porté sur l'insertion de nanocharges de type argile dans la matrice PVA, afin d'améliorer les propriétés de perméabilité aux gaz et à l'humidité. Différentes charges ont été testées, synthétiques ou naturelles, et les meilleurs résultats en terme de dispersion ont été obtenus avec la Cloisite Na⁺ et la Laponite. Les mesures de perméation ont montré l'intérêt de la Cloisite Na⁺ pour l'amélioration des propriétés barrières à l'oxygène. L'étude de PVA modifiés par réticulation ou modification de surface est prévue et leurs propriétés seront comparées à celles des PVA nanochargés.

La suite du travail prévoit l'étude du vieillissement artificiel accéléré des nanocomposites et celle de l'influence des argiles sur le comportement photochimique du PVA. On s'intéressera également à l'influence du taux de charge dispersé sur le vieillissement photochimique du nanocomposite d'une part, et sur les perméabilités à l'oxygène et à l'eau d'autre part. Il conviendra ensuite d'effectuer les premiers dépôts de nanocomposites sur les substrats retenus et d'en étudier le photovieillissement. L'objectif sera de déterminer l'influence de la dégradation du substrat ou de la couche organique sur les propriétés mécaniques, d'adhésion et de perméabilité de la structure dans son ensemble. Enfin, nous étudierons le comportement photochimique des substrats et des couches organiques en présence de faibles pressions d'oxygène. Pour cela, un dispositif permettant d'introduire de faibles quantités de gaz dans les réacteurs utilisés pour irradier les échantillons est en cours de montage au LPMM. Les échantillons seront alors exposés en conditions de photovieillissement artificiel accéléré.

Cellules solaires organiques à bas coût et rendement optimum par contrôle à l'échelle nanométrique de la couche active



Responsable scientifique : Bernard RATIER

RATIER Bernard, Institut de recherche XLIM, UMR 6172 CNRS, Université de Limoges, 123 Av. Albert Thomas, 87060 Limoges

ROSSIGNOL Fabrice, Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) UMR 6638 CNRS, ENSCI, Université de Limoges

DEMADRILLE Renaud, GREVIN Benjamin, Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires (SPrAM), UMR 5819 (CEA, CNRS, UJF Grenoble), 17, rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE

Les cellules solaires organiques développées pour la production d'énergie par conversion photovoltaïque peuvent être une alternative à la technologie silicium pour une production de masse: les matériaux constituant ces cellules nécessitent en effet des procédés de synthèse peu coûteux en énergie. Elles ne présentent toutefois que des rendements voisins de 5 %, très faibles par rapport aux cellules silicium. Elles reposent sur le concept de couche absorbante composite exploitant le transfert de charge photo-induit entre un polymère donneur d'électrons et une molécule accepteuse d'électrons. Le contrôle de la nanostructure de ces composites est crucial pour atteindre de tels rendements. La nanostructure conditionne en effet la séparation des charges photogénérées et leur acheminement vers les électrodes. CELASOL se donne pour but de réaliser des cellules à rendement optimum par contrôle, à l'échelle nanométrique, de la morphologie de la couche active. La caractérisation fine des cellules et de leur fonctionnement est effectuée selon deux axes principaux :

- (i) l'étude des propriétés d'auto-organisation par AFM et AFM non contact sous ultra-vide en résolution sub-moléculaire.
- (ii) la cartographie de courants par AFM dans des conditions d'illumination simulant un spectre solaire et des mesures du potentiel électrique local de surface par microscopie à sonde de Kelvin.

L'équipe « Optoélectronique Plastique » d'XLIM/MINACOM a développé une méthode d'élaboration de cellules solaires polymères, à partir du couple donneur-accepteur (DA) P3HT-PCBM, qui permet de faire varier la nanostructure de la couche active. Elle est fondée sur une technique de formulation des mélanges DA en solution dans un solvant qui permet de jouer sur la cinétique de décomposition spinodale de ce mélange. Des cellules solaires avec des tailles de domaines donneurs ou accepteurs variant de la dizaine de nanomètres à la centaine de nanomètres ont pu être réalisées par cette méthode. Les mesures sous éclairage standard AM1.5G montrent des rendements de conversion en énergie à l'état de l'art dans le cas des domaines de l'ordre de la dizaine de nanomètres, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des longueurs de diffusion des excitons photogénérés dans ces matériaux. Un banc de mesure de photocourants et phototensions résolu en temps a été mis au point et a permis de révéler des temps de recombinaisons des porteurs pouvant varier de deux ordres de grandeurs suivant la nanostructure de la couche active de ces cellules solaires [1].

Pour permettre le développement de la technique de caractérisation de type *AFM Current Sensing* au SPCTS, le laboratoire XLIM a fait l'acquisition d'une source lumineuse fibrée et des accessoires permettant son couplage avec le microscope à force atomique du SPCTS (sources AM1.5 avec monochromateur et fibre de transmission vers l'AFM). Les premières cartographies AFM en mode « current sensing » ont été obtenues au SPCTS, sur des structures à tailles de domaines de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Les mesures effectuées par le SPPrAM en modes KPFM sur des échantillons à faible taille de domaines ont d'ores et déjà permis l'imagerie des potentiels de surface au niveau de la couche active avec une résolution jusqu'ici inégalée dans la bibliographie.

Les futurs efforts du projet CELASOL vont maintenant être centrés sur une modélisation et une interprétation des résultats obtenus par cartographie des courants et des potentiels de surface.



PERRIN Lara, Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS), CNRS-INES RDI, Savoie Technolac, Bâtiment IUT, 73376 Le Bourget-du-Lac Cedex
GUILLEREZ Stéphane, Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux (CEA/LITEN), CEA-INES RDI, Savoie Technolac, 50 av. du Lac Léman, Bâtiment Lynx, 73370 Le Bourget Du Lac

L'utilisation croissante du photovoltaïque comme source d'énergie renouvelable suscite une activité de recherche intense pour le développement de cellules solaires moins chères et plus efficaces. En raison de leur mise en forme facile et de leur faible coût de production, l'utilisation de matériaux organiques pour la préparation de dispositifs photovoltaïques dits « plastiques » semble être une alternative à la filière inorganique à base de silicium.

Dans le cadre de ce projet, nous développons, en tant que matériaux actifs, de nouveaux polymères permettant d'améliorer les performances des cellules solaires.

Nous travaillons actuellement sur deux stratégies de développement de nouveaux matériaux actifs afin d'améliorer les performances des cellules solaires organiques. Les approches suivantes sont développées :

- ▀ La synthèse de polymères à faible gap : la différence entre le spectre d'émission du soleil et le spectre d'absorption des matériaux actifs constitue l'un des paramètres limitant majeur des rendements de conversion photovoltaïque. La diminution de la valeur du gap des matériaux actifs est donc un facteur crucial à prendre en compte pour améliorer l'efficacité des cellules solaires organiques. Ainsi le laboratoire développe 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. Il est effectivement important d'envisager 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).
- ▀ La synthèse de polymères compatibilisants : le rendement photovoltaïque est directement lié à la nano-structuration de la couche active constituée du mélange d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur d'électrons. Nous nous intéressons à la synthèse de matériaux compatibilisants afin d'améliorer la nano-structuration de la couche active ce qui permettrait d'augmenter les interactions entre le donneur et l'accepteur et donc le rendement des cellules solaires organiques. Les compatibilisants élaborés seront prochainement testés en cellules photovoltaïques dans diverses conditions de dépôt et de recuit, afin d'étudier leurs influences sur l'organisation de la couche active. L'objectif serait de pouvoir observer un effet favorable sur le rendement photovoltaïque lors de l'ajout du compatibilisant dans la couche active. Plus précisément, nous devrions être en mesure de corréler la modification de certains paramètres chimiques (longueur de chaîne, nature des substituants, ...) avec des effets sur la morphologie de la couche active et sur le rendement mesuré en cellule photovoltaïque.

Cellules Solaires Nanostructurées à Base de ZnO Electrodeposé



Responsable scientifique : **Thierry PAUपोर्टÉ**

PAUपोर्टÉ Thierry, GUERIN Victoire-Marie, LE BAHERS Tanguy, Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'énergie, UMR7575, ENSCP, 75231 Paris
LINCOT Daniel, DONSANTI Frédérique, RENOUE Gilles, Institut de Recherche sur le Photovoltaïque, UMR7174, 78401 Chatou
SIMON Nathalie, ETCHEBERRY Arnaud, VIGNERON Jacky, Institut Lavoisier de Versailles, UMR8180, 78035 Versailles
LÉVY-CLÉMENT Claude, ELIAS Jamil, TENA-ZAERA Ramon, Institut de Chimie des Matériaux de Paris Est, UMR7182, 94320 Thiais

Ce projet vise à étudier des cellules du type cellules à colorants (DSC) et cellules *eta* en partant de l'utilisation de matrices nanostructurées à base de ZnO préparées par électrolyse. Cette voie d'élaboration permet l'obtention de couches de grande qualité et présentant une parfaite continuité électrique avec le substrat. Elle est originale par rapport aux méthodes classiques de frittage de nanoparticules. L'originalité du projet réside aussi dans l'utilisation du ZnO comme oxyde transparent (Le ZnO est un des oxydes les plus prometteurs dans le domaine du photovoltaïque en substitution du FTO). Contrairement au TiO₂ obtenu par frittage de poudre, les matrices de ZnO électrodeposées sont réalisées en une seule étape, sans recuit haute température, compatible avec l'utilisation de substrats plastiques. Elles possèdent un caractère monocristallin permettant un transport rapide des porteurs en absence de joints de grains. La surface de ZnO est également très réactive permettant le greffage aisé de molécules organiques.

Les recherches développées dans le cadre du projet ont été les suivantes :

- ▀ *Elaboration de nanostructures de ZnO (nanofils, nanotubes et matrices nanoporeuses) et étude des mécanismes de formation des nanostructures.* Des réseaux de fils et de tubes ont été obtenues par électrodépôt en jouant sur les paramètres du bain et la stabilité chimique des différents plans cristallographiques du ZnO. Pour la réalisation des couches mésoporeuses, des additifs organiques ont été utilisés pour le contrôle de la croissance puis éliminés de la couche par des méthodes douces et basse température.
- ▀ *Etude de la sensibilisation de ces couches par différents types de sensibilisateurs.* Dans le cas des DSC, différents colorants ont été étudiés. Une étude du mécanisme d'adsorption a été réalisée par des techniques fines d'analyse de surface sur des couches modèles. Dans le cas des nanofils, ceux-ci ont pu être sensibilisés à l'aide d'une couche conforme électrodeposée de CdSe.
- ▀ *Réalisation de cellules solaires à partir de ces nouvelles nanostructures de ZnO.* Des cellules de type DSC ont été réalisées avec les couches sensibilisées par différents colorants. Le plus prometteur avec ZnO est un colorant de type indoline, le D149. Une étude comparative de cellules préparées à partir de couches ZnO électrodeposé et de nanoparticules de ZnO frittées montre que les premières sont particulièrement intéressantes pour les colorants ayant un coefficient d'extinction molaire élevé.
- ▀ *Réalisation de couches de ZnO : Al conducteur et utilisation de ces substrats pour la réalisation de cellules.* Des couches de grande qualité et de différentes orientations ont été réalisées par pulvérisation cathodique et par ALCVD. Les premiers résultats sur leur utilisation pour les DSC sont encourageants avec des rendements de cellule supérieurs à ceux de cellules préparées sur FTO.

Les principaux objectifs de ce projet sont en cours de réalisation. Certaines difficultés ont été rencontrées qui ont été surmontée ou sont en cours de résolution. La dernière partie du projet visera à augmenter progressivement les performances des cellules afin d'atteindre l'objectif de 5% de rendement global pour les DSC. Les phases de mise au point des couches sensibilisées des cellules *eta* a été menée et la réalisation de cellules à partir de ces couches est en cours. L'utilisation de substrats ZnO en remplacement du FTO semble prometteuse, notamment pour les DSC à base de ZnO. Les premières études de stabilité ont été menées. Outre les différentes études à achever, la fin du projet portera sur les différents points qui n'ont pas été abordés jusqu'à présent : l'utilisation de substrats souples, l'ingénierie des faces arrière par ALCVD et l'utilisation de l'ALCVD et l'électrodépôt pour la réalisation de cellules tout solide.

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



Responsable scientifique : Alain FOURCARAN

Alain FOUCARAN, 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 avons souhaité 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 comportait 2 phases: une phase de modélisation et une phase d'expérimentations, qui ont été conduites de façon complémentaire.

Des protocoles expérimentaux de tests ont été mis en place à l'IES pour étudier les dispositifs de génération TE susceptibles d'être associés à ces cellules. Cette étude réalisée sur quelques mois nous a permis à l'IES d'appréhender d'un point de vue théorique et expérimental les potentialités d'utilisation d'un module thermogénérateur couplé à une cellule solaire soumise à concentration. La simulation de l'échauffement réalisée à l'aide un module Peltier monté en source chaude est tout à fait réaliste. Le rendement expérimental mesuré avec un module thermogénérateur standard du commerce est de 1,4% pour une température chaude de 70°C et un ΔT de 40°C entre ces deux faces, est comparable au rendement calculé à partir des données théoriques des matériaux (1,8%).

Même en l'absence du test expérimental final du dispositif, des calculs préliminaires effectués à PROMES (sur les cellules solaires) et des mesures réalisées à l'IES (sur le thermogénérateur), ont permis de conclure qu'un facteur de concentration standard ($X=500$ soleils), conduisait à une élévation de température de la cellule raisonnable (environ 70°C) ; cependant, le générateur thermoélectrique couplé à la cellule solaire ne permettra pas de compenser totalement la diminution du rendement photovoltaïque.

Il ressort de l'étude réalisée au LET qu'une cellule CPV posée sur un diffuseur en cuivre peut-être maintenue à une température de fonctionnement acceptable par évacuation de la chaleur par convection naturelle et rayonnement thermique lorsque la densité de flux solaire est de l'ordre de 1000 soleils. Pour des densités de flux supérieures, il convient de mettre en place des dispositifs plus élaborés. Etant donné les flux à évacuer, nécessitant des coefficients d'échange de l'ordre de 100W m⁻² K⁻¹, des solutions de types jets impactants sont envisageables. Une autre solution consiste à évacuer le flux thermique absorbé par la cellule à l'aide de caloducs.

Au terme de ce projet, des avancées significatives ont été obtenues notamment dans les problématiques liées à la dissipation de la chaleur des dispositifs PV soumis au flux des concentrateurs. La pertinence de l'exploitation du couplage CPV-TE semble remise en cause si l'on considère le surcoût lié au couplage d'un générateur TE à la cellule PV, l'association CPV-TE semble peu intéressante, du moins du seul point de vue du coût de l'électricité produite. Cependant il est à noter que l'un des points extrêmement positifs de ce PIE aura été de mettre en synergie trois équipes de recherche issues de trois laboratoires différents et ainsi de révéler la réelle opportunité que présente l'étude et la réalisation de dispositifs pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire sous fortes concentrations. L'obtention du PR FORCO-PV devrait permettre la pleine exploration de ce thème prometteur.

Fortes concentrations pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire



Responsable scientifique : Alain DOLLET

DOLLET Alain, Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES), UPR 8521, Tecnosud, rambla de la thermodynamique, 66100 PERPIGNAN

JOULAIN Karl, Laboratoire d'Etudes Thermiques (LET) UMR 6608, B.P 40109 86961 Futuroscope

FOUCARAN Alain, Institut d'Electronique du Sud (IES) UMR 5124, Université de Montpellier II, place E. Bataillon, CC084, 34095 MONTPELLIER

L'objectif principal du projet de recherche FORCO-PV est d'étudier la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire *très fortement concentré* par des cellules solaires III-V à haut rendement en Arséniure de Gallium ou multijonctions. Dans les systèmes CPV actuels (CPV est l'abréviation de Concentrating PhotoVoltaics), les niveaux de concentration du flux solaire sont généralement de quelques centaines de soleils (typiquement 500). L'utilisation de facteurs de concentration plus élevés permettrait une réduction significative des coûts de production du kWh photovoltaïque, mais de multiples problèmes scientifiques et techniques doivent d'abord être résolus et c'est précisément ce qui motive ce programme de recherche qui a démarré en 2008. Les travaux comportent 4 grands volets: i) la caractérisation in situ de cellules soumises à de très hauts flux solaires, ii) la réalisation de cellules PV adaptées aux fortes concentrations, iii) l'étude thermique et iv) l'optimisation énergétique de systèmes CPV à très forte concentration.

Le premier fait marquant obtenu dans le programme a été le test de différents types de cellules et la mesure in situ de leurs caractéristiques photovoltaïques jusqu'à des *facteurs de concentration exceptionnellement élevés*, soit environ *4000 soleils*. Dans cette première phase du projet, nous avons caractérisé essentiellement des cellules solaires commerciales à base de semi-conducteurs III-V: cellules en GaAs, cellules tandem en GaInP/GaInAs et triple-jonction en GaInP/GaInAs/Ge. Elles ont été, pour la plupart, fournies par l'ISE Fraunhofer (Freiburg, Allemagne). Il s'agit de cellules de petites dimensions (typiquement 2 mm de diamètre) fixées sur un dissipateur thermique en Cuivre qui peut être refroidi simplement par l'air ambiant ou par convection forcée. Les cellules ont parfaitement supporté les conditions de flux extrêmes pendant la durée des caractérisations (quelques minutes), l'élévation de la température est resté relativement modérée en utilisant un système de refroidissement actif (une simple circulation d'eau), avec pour conséquence une très faible diminution de la tension en circuit ouvert. Les densités de courant extrêmement élevées sous haut flux (une centaine d'A/cm²) conduisent cependant à une diminution du rendement de conversion des cellules au-delà d'un facteur de concentration de quelques centaines de soleils. En dépit de cette diminution du rendement, due aux résistances série de la cellule, la puissance électrique délivrée par cette dernière ne cesse de croître avec le flux solaire absorbé. Comme on pouvait s'y attendre, le rendement de conversion maximal a été mesuré sur la cellule solaire triple jonction (environ 35% à 300 soleils), mais un phénomène (réversible) de rupture de la jonction tunnel a été observé dans ce cas autour de 1600 soleils. Ce phénomène n'a pas été observé sur les cellules GaAs et tandem de l'ISE, ni même sur une cellule triple jonction d'un autre fournisseur. En collaboration avec l'Université Ben Gurion du Negev (Israël), nous avons finalement réalisé une campagne de mesures en irradiation partielle d'une cellule triple-jonction Emcore, soumise à des facteurs de concentration de 9000 soleils.

Parallèlement aux tests réalisés sur les cellules commerciales, un travail de conception/réalisation de cellules solaires adaptées aux fortes concentrations a débuté. Après une première phase de modélisation de la structure, la forme des grilles a été étudiée et optimisée. Des masques ont été fabriqués et de premières jonctions en GaSb ont été obtenues sur substrat en GaSb par Epitaxie par Jets Moléculaires; elles seront bientôt testées sous haut flux. Des structures tandem en GaAs/GaSb plus performantes seront envisagées dans un deuxième temps.

Sur le plan des transferts thermiques, des simulations ont d'abord été réalisées pour évaluer l'élévation de température de la cellule en fonction de ses dimensions, du niveau de flux solaire et du mode de refroidissement utilisé (passif ou actif). La prise en compte des phénomènes de transfert aux courtes échelles ne s'est finalement pas avérée nécessaire, malgré la faible épaisseur de certaines couches dans la cellule (une dizaine de nm). En accord avec les résultats de simulation, les expériences sous très haut flux ont été menées systématiquement en actif. Des systèmes de refroidissement plus performants doivent cependant être envisagés pour pouvoir étudier des cellules d'un peu plus grandes dimensions jusqu'à des concentrations de 10000 soleils. En parallèle, nous avons étudié des systèmes d'évacuation de la chaleur adaptés à des niveaux de concentration plus modestes (de l'ordre de 1000), à base de caloducs ou à base de matériaux à changement de phase.

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



Responsable scientifique : Alain FERRIERE

Alain FERRIERE, Laboratoire PROMES, CNRS, 7 rue du four solaire, 66120 Font-Romeu
Mouna EL HAFI, Laboratoire RAPSODEE, Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux
Pascal MAUSSION, Laboratoire LAPLACE, ENSEEIHT, INP Toulouse, 31000 Toulouse

Pierre CHAVEL, Laboratoire Charles Fabry, Institut d'Optique, Campus Université Paris Sud 11, Palaiseau

Le projet CONSOL vise à identifier les problématiques scientifiques et techniques rencontrées dans la conception, l'installation et l'exploitation de systèmes concentrateurs solaires mettant en œuvre un champ d'héliostats (miroirs mobiles) focalisant le rayonnement solaire sur un récepteur (chaudière) ou un réacteur placé en haut d'une tour. CONSOL s'attache également à développer des travaux pour apporter des outils d'analyse des performances optiques et pour rechercher des solutions techniques aux problèmes rencontrés dans la mise en œuvre de ces concentrateurs.

Les concentrateurs à tour ont fait l'objet de plusieurs réalisations expérimentales dans les années 1980 : centrale Thémis (2,5 MW) à Targassonne, France, centrales CESA 1 (2 MW) et SSPS (0,5 MW) à Almeria, Espagne, centrales Solar One puis Solar Two (12 MW) à Barstow, USA. Ce concept de concentrateur à tour est mis en œuvre aujourd'hui dans les centrales PS10 (11 MW) et PS20 (20 MW) construites et exploitées commercialement par la compagnie Abengoa Solar en Espagne depuis 2007 et dans la centrale GEMASOLAR (17 MW) en construction près de Cordoue, Espagne, par le groupement industriel Torresol Energy (Sener et Masdar).

La concentration du rayonnement solaire résulte de la multiplication au même point des images individuelles des héliostats. Ceux-ci sont eux-mêmes focalisant si leur surface de miroir dépasse celle de l'entrée du récepteur. Les principaux intérêts d'un concentrateur solaire à tour sont :

- Une grande liberté dans les paramètres géométriques : dimensions des héliostats, disposition des héliostats, taille du champ solaire, hauteur de la tour, dimension du récepteur solaire,
- Un facteur de concentration élevé pour une puissance solaire élevée,
- Une moindre sensibilité aux effets de la latitude sur l'efficacité optique.

En conséquence, les centrales à tour possèdent une grande souplesse de conception et offrent de bonnes performances optiques pour une puissance collectée qui demeure intéressante pour des réalisations commerciales visant par exemple une production électrique de type semi-base sur réseau. Ces bonnes performances optiques permettent d'envisager d'utiliser à terme ces installations pour développer à grande échelle des procédés de conversion de l'énergie solaire par voie thermochimique à haute température, typiquement la production d'hydrogène par craquage ou reformage d'hydrocarbures ou par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau.

En revanche, la conception des composants (héliostats, récepteur solaire) et l'optimisation d'un système champ tour sont des opérations complexes et les hautes températures de fonctionnement atteintes imposent la plus grande prudence dans la mise en œuvre de ces systèmes.

Les partenaires du projet CONSOL ont identifié et initié quatre axes de travail :

- 1) Simulation de la concentration par méthode de lancer de rayon, appliquée à la qualification de systèmes et à l'optimisation des composants. La thèse de J. De La Torre au RAPSODEE vise à développer une méthode de simulation par lancer de rayons avec optimisation par technique de Monte Carlo dérivée d'un logiciel de synthèse d'images. Le résultat est le calcul très rapide de la carte de flux et de la sensibilité aux paramètres géométriques et physiques des héliostats. A PROMES, on met en œuvre un logiciel de calcul par lancer de rayons pour produire des cartes de flux correspondant à la situation du champ solaire de Thémis. On simule ainsi les effets des défauts de réglage des facettes et des imperfections de surface et de courbure des miroirs.
- 2) Approche expérimentale pour la mesure du flux solaire concentré et de sa distribution spatiale. On met en œuvre sur le site de Thémis une méthode de visualisation de la tâche d'un héliostat par imagerie en réflexion sur une cible réfléchissante diffusante. Ainsi on identifie les défauts de réglage de chaque héliostat et on constitue une base de données pour l'ensemble des héliostats du champ solaire (107 héliostats), de façon à simuler la concentration obtenue par le champ complet.
- 3) Etude de la motorisation des héliostats dans un champ solaire. Au LAPLACE, on a monté un banc expérimental visant à mettre au point la commande des mouvements d'un héliostat (2 axes de rotation) avec des stratégies optimales de gestion des ressources : une carte unique pour piloter 2 moteurs, mutualisation des ressources avec secours en cas de panne, alimentation par source solaire photovoltaïque. Les travaux entamés se poursuivent par une thèse sur bourse BDI CNSR –Région Midi-Pyrénées qui démarre en 2009. Sur le site de Thémis, PROMES expérimente un dispositif innovant de contrôle-commande des héliostats, avec un prototype alimenté par panneau PV. PROMES collabore sur ce sujet avec le laboratoire APC de l'IN2P3 et avec le lycée technique Pablo Picasso de Perpignan.
- 4) Etude de la stratégie d'exploitation des héliostats pour maîtriser la distribution du flux sur un récepteur. Cette étude démarre à PROMES, sous la forme d'une thèse MESR en cotutelle avec le laboratoire ELIAUS de l'Université de Perpignan.

Les présentations du mardi 17 novembre

Atelier 3 - CO₂

Séance de 9:00 à 11:00

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.

Basé sur une collaboration étroite entre spécialistes des procédés de capture du dioxyde de carbone, de la combustion et des systèmes réactifs, le projet exploratoire PHYCAP visait, sur la base de simulations, 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 CO₂. Le coût énergétique de la capture en post combustion pouvant ainsi, en principe, être diminué. L'objectif général du projet était 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 CO₂ en aval), cette technique a été retenue pour l'étude. Ces choix permettent une simulation des différentes étapes du procédé qui a permis une analyse de sensibilité paramétrique de l'ensemble de la chaîne de traitement (production d'air suroxygéné, combustion, capture).

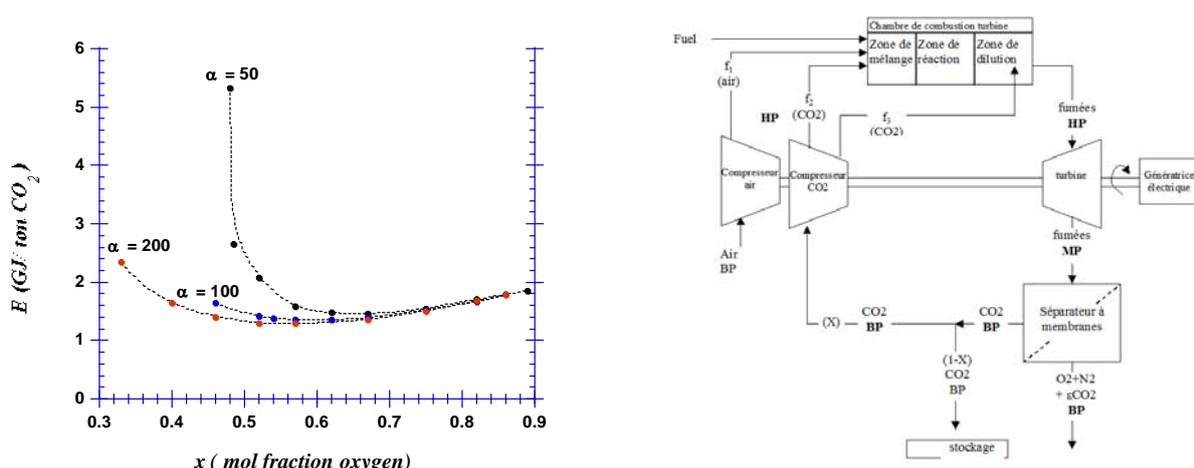


Figure 1: a) Influence de la teneur en oxygène dans le gaz à l'alimentation (x) et de la sélectivité du procédé de capture par membranes (α) sur la consommation énergétique E du procédé hybride pour un taux de récupération de 90% et une pureté en CO₂ de 90%. b) Schéma d'une turbine à gaz équipée du système Phycap

Les résultats obtenus montrent que

- une combustion à l'air enrichi en oxygène (60-80% d'O₂) permet d'obtenir une forte teneur en CO₂ dans les gaz brûlés (de l'ordre de 60 %) tout en garantissant une émission de NO_x répondant aux réglementations en vigueur, à condition de diluer fortement le mélange (50 % de CO₂ dans le mélange total).
- la consommation énergétique associée au procédé hybride (production cryogénique d'oxygène à 40 à 70% et capture post combustion par membranes) est de 30 à 40% inférieure à celle d'un procédé à oxycombustion directe (Figure 1.a). Le concept peut être décliné pour le cas d'une turbine à gaz (Figure 1.b).

Publications associées au projet :

[1] Carbon dioxide recovery from post combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption? Favre, E. Journal of Membrane Science, (2007) 294, 50-59.
 [2] Experimental Study of Stability, Structure and CH Chemiluminescence in a Pressurized Lean Premixed Methane Turbulent Flame, B. Taupin, G. Martins, G. Cabot, and A. Boukhalfa Combustion Sciences & Technologies, Vol. 179, Num 1-2 / January-March 2007 pp 117-136
 [3] Experimental Study of Biogas Combustion Using a Gas Turbine Configuration, Y. Lafay, B. Taupin, G. Martins, G. Cabot, B. Renou, A. Boukhalfa, Experiments in Fluids, Vol. 43, Num 2-3 / August 2007 pp 395-410
 [4] Experimental and numerical investigation of the effect of H₂ enrichment on laminar methane-air flame thickness, Y. Lafay, B. Renou, G. Cabot, M. Boukhalfa, Combustion and flame: 153 (2008) pp 540-561

Optimisation du Couplage des Procédés de Combustion et de Capture du CO₂ par Membranes

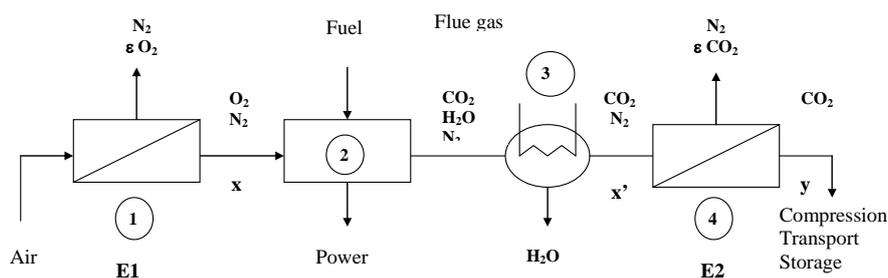


Responsable scientifique : Eric FAVRE

CABOT Gilles, BOUKALFA Mourad, CORIA (COMPLEXE de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie), UMR 6614, Université de Rouen, BP 12, 76 801 Saint Etienne du Rouvray.
BELAISSAOUI Bouchra, FAVRE Eric, LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique) UPR 6811, 1 rue Grandville 54001 Nancy.
De PERSIS Stéphanie, PILLIER Laure, GOKALP Iskender, ICARE (Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement) UPR 3021, 45071 Orléans Cedex.
MOST Jean Michel, LCD (Laboratoire Combustion et Détonique) UPR 9028, BP 40 109, 86961 Poitiers Futuroscope.

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 CO₂ 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 COCASE 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 CO₂. 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 CO₂ en aval), cette technique a été retenue pour l'étude. L'ensemble de la chaîne de traitement comporte donc les 4 étapes suivantes : production d'air suroxygéné (1), combustion (2), séchage (3) capture (4).



L'objectif ultime du projet est de valider expérimentalement le concept, tant du point de vue des conditions de combustion, que de la capture du dioxyde de carbone, avec pour combustible le gaz naturel ou du biogaz. Une analyse de sensibilité paramétrique des différentes étapes a été entreprise dans un premier temps (combustion, turbine à gaz, capture par membranes). 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 va être plus particulièrement étudiée.

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 - ICARE, 1C, Avenue de la recherche scientifique, 45071 ORLEANS cedex 2

BOUKHALFA Abdelkrim, Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie –CORIA, 76801 SAINT ETIENNE DE ROUVRAY

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, 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 (le CO₂).

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. Le gaz de synthèse issu de la gazéification, constitué principalement de H₂+CO, peut être utilisé dans les turbines à gaz pour la production de la chaleur et de l'électricité. La stratégie visant à utiliser dans les turbines à gaz des combustibles fortement hydrogénés (voire à 100 % d'hydrogène) est aujourd'hui intensément développée par les grandes compagnies de turbines à gaz stationnaires aux Etats-Unis, comme General Electric, Siemens, Solar Turbines etc, avec le fort soutien financier de la DOE. Les points durs qu'il faut résoudre dans cette orientation concernent la réalisation d'une combustion stable avec des mélanges très pauvres en combustible tout en assurant le risque zéro de retour de flamme (flashback), de réussir l'objectif zéro émission tant en ce qui concerne les NO_x que le CO₂. Par ailleurs, les procédés de gazéification et de purification du gaz de synthèse devraient aussi assurer la production d'un gaz compatible avec les éléments chauds de la turbine, notamment en termes de contaminants solides.

Les objectifs globaux pour l'optimisation du fonctionnement des turbines à gaz alimentées par du syngaz sont donc les suivants:

- ▶ Combustion stable
- ▶ Combustion sans retour de flamme
- ▶ Emissions de NO_x inférieures à 10 ppm
- ▶ Zéro émission de CO₂

Le projet exploratoire se proposait d'identifier les méthodologies de recherche les plus appropriées pour contribuer à l'optimisation du fonctionnement des turbines à gaz alimentées par du syngaz et ses divers mélanges, et ce dans les conditions de turbines à gaz à très faible émission, c'est-à-dire, hautes pressions, températures modérées, conditions de richesse pauvre et modes de combustion facilitant la capture de CO₂.

La synthèse effectuée concernait les actions qui devraient y contribuer en termes d'opérations de recherche portant sur les propriétés fondamentales de la combustion, et en se focalisant essentiellement sur leur caractérisation expérimentale. Elle donne des pistes d'actions de recherche qui pourraient être prises en charge par les forces de recherches françaises dans le domaine de la combustion. Ces pistes de recherche sont, en particulier, les suivantes :

- ▶ Cinétique chimique, auto-inflammation des mélanges de syngaz
- ▶ Emissions issues de la combustion des mélanges de syngaz
- ▶ Vitesses de propagation laminaire des mélanges de syngaz
- ▶ Stabilité et taux de combustion turbulente des flammes de mélanges de syngaz
- ▶ Oxy-combustion des mélanges de syngaz

La synthèse effectuée montre que les forces de recherche françaises en combustion, et aussi dans les domaines connexes comme la capture du CO₂, possèdent toutes les expertises nécessaires pour développer des programmes intégrés sur la combustion du syngaz et de ses divers mélanges dans les conditions pertinentes pour des applications turbines à gaz.

Les présentations du mardi 17 novembre

Atelier 4 - Socio-économie

Séance de 9:00 à 11:00



Antoine Bonduelle, E&E Consultant, 900 vieux chemin de Saint-Omer F-59670 Cassel Tel.0979056515
CERAPS, Université Lille II, Faculté de Droit – 1 Place Déliot – BP 629 Lille F-59024
Centre international de recherches sur l'environnement et le développement (CIRED) UMR 8568, 45 bis
avenue de la Belle Gabrielle F 94736 Nogent sur Marne cedex
Institut Catholique des Arts et Métiers (ICAM-Lille), Laboratoires, 6 rue Auber Lille 59000

Objectifs

Ce projet exploratoire visait à échanger entre disciplines (ingénieurs, économistes, politistes) autour de l'utilisation de modèles quantitatifs décrivant des politiques énergétiques. Il réunissait deux laboratoires, le CIRED (économie), et le CERAPS (Sciences Politiques) avec une école d'ingénieurs (l'ICAM de Lille). Les réunions et ateliers du projet ont eu lieu entre juillet 2008 et juin 2009.

Produits de la recherche

Plusieurs publications jalonnent le projet et s'inscrivent dans les débats d'actualité de l'énergie et des politiques climatiques, sur les thèmes proposés :

- Certificats Blancs : Louis-Gaetan Gieraudet, CIRED/ENPC et Philippe Quirion, CIRED/LMD-IPSL, 2008 « Efficiency and Distributional impacts of tradable white certificates compared to taxes, subsidies and regulations », Nota Di Lavoro 88.2008 Fondation Eni Enrico Mattei, Milan Italie. Cet article est suivi par une recherche en cours de publication dans la Revue d'Economie Politique.
- Emissions du système électrique : Bonduelle, Mourette et al. 2009 « La PPI 2009 et le Grenelle : quelle économie et quelles émissions de l'électricité gaz ». A paraître dans La Revue de l'Energie.

Autres résultats et commentaires

Le projet exploratoire n'a pas débouché sur un projet de recherche (PR). Cependant, une collaboration entre le coordinateur scientifique du projet, l'ICAM de Lille et un autre laboratoire du CNRS, le LAMIH (informatique) à l'Université de Valenciennes prolonge en partie ce travail (projet de recherche ADEME-Région Nord Pas de Calais). Ce nouveau projet relève des techniques de l'ingénieur, et il est la conséquence fortuite des difficultés logicielles rencontrées lors de notre projet PIE PE2008. Il découle aussi de la constatation de l'absence d'équipes intervenant dans les débats publics sur l'énergie et le climat dans la Région Nord Pas de Calais.

En conclusion

La recherche exploratoire visait tout d'abord à mettre en commun les visions de trois univers de représentation des systèmes énergétiques : politique, économique, technique. Le langage commun visé était la modélisation prospective (économies d'électricité ou de carbone, instruments de politique climatique...). Cet échange a bien eu lieu, et a même porté des fruits (publications, nouveaux projets plus ambitieux...). Un autre intérêt de l'exploration a été de montrer l'insertion dans l'actualité de travaux de modélisation qui semblent à priori obscurs les uns pour les autres : Débats parlementaire du Grenelle et de la PPI (Programmation Pluriannuelle des Investissements), de l'introduction d'une taxation carbone et du renforcement des Certificats d'Economie d'Energie...

Eoliennes et paysage : la politique éolienne entre politique de l'environnement et politique du paysage



Responsable scientifique : Alain NADAÏ

NADAÏ Alain, CIRED – Centre International de Recherche sur l'Environnement et le Développement, Nogent-sur-Marne, France

DORLE Drackle - Universität de Breme Dept of Cultural Research (FB 9), Allemagne

AFONSO Ana Isabel - Faculdade de Ciências Sociais e Humanas da UNL (Universidade Nova de Lisboa), Département d'anthropologie, Portugal

Le processus international de négociation sur la lutte contre le changement climatique a conduit à des engagements importants de réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) dans l'Union Européenne. D'ici à 2010, le développement des énergies renouvelables, et notamment de l'énergie éolienne, devrait contribuer à la réalisation de ces engagements dans le domaine électrique.

L'énergie éolienne bénéficie d'une image controversée. Elle est globalement perçue comme environnementale et alternative mais suscite des réactions locales très contrastées de par sa forte présence dans le paysage. En France, les éoliennes déjà implantées provoquent un débat sensible sur le terrain. Le paysage est le principal facteur de blocage des procédures. Politique environnementale à l'origine, au titre de la lutte contre le réchauffement climatique et de la réalisation des objectifs du protocole de Kyoto, la politique éolienne est de fait une politique énergétique qui a une forte dimension paysagère.

L'objectif de cette recherche est d'examiner la politique de développement de l'énergie éolienne afin de s'interroger sur son fonctionnement et sa gestion ainsi que sur les facteurs qui influencent l'acceptabilité de l'éolien au niveau local. La recherche s'intéresse notamment aux enjeux de paysages et à la possibilité d'émergence de nouveaux paysages « éoliens ».

L'analyse repose sur des études de cas locales choisies dans 3 pays européens : la France, l'Allemagne et le Portugal. L'objectif du travail consiste à :

- ▶ Mieux comprendre les procédures d'opposition et de soutien à l'implantation d'éolienne, notamment à partir d'une comparaison entre pays.
- ▶ Contribuer à la réflexion sur les instruments des politiques de soutien aux énergies renouvelables.
- ▶ Alimenter la réflexion théorique et empirique concernant les « effets externes » des politiques publiques.
- ▶ Etudier l'émergence de nouvelles formes de planification éoliennes issues des couplages entre politiques de l'environnement et politiques du paysage.

Le travail décrit à partir d'études de cas locales, les recompositions sociales et paysagères profondes qu'induit le développement de projets éoliens au niveau local. Il montre notamment que des approches de planification territoriale par zonage réglementaire qui visent à cantonner l'éolien dans des zones délimitées de manière à réduire son impact visuel sont souvent vouées à l'échec. La raison en est que ces approches ne prennent pas suffisamment en compte la dimension sociale des enjeux de paysages ni ne valorisent le potentiel local de création de nouveaux paysages « éoliens ». Le travail détaille quelques expériences de planifications locales innovantes. Il remonte en théorie sur les conséquences de ce constat au niveau de l'approche socio-économique des externalités et de la gestion des politiques de développement des nouvelles énergies.

Gouvernance des réseaux énergétiques et développement des territoires dans les pays émergents d'Amérique du Sud



Responsable scientifique : Sébastien VELUT

VELUT, Sébastien, Insitut des Hautes Etudes d'Amérique latine (IHEAL) et Centre de recherche et documentation sur l'Amérique latine (CREDAL), 28 rue Saint Guillaume, 75007 Paris

DROULERS, Martine, Centre de recherche et documentation sur l'Amérique latine (CREDAL), 28 rue Saint Guillaume, 75007 Paris

THERY, Hervé, CREDAL, 28 rue Saint Guillaume 75007 Paris et Université de São Paulo.

RAMOUSSE, Didier, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, 47 Bd Vauban, 78047 Guyancourt Cedex

GADAL, Sébastien, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, 47 Bd Vauban, 78047 Guyancourt Cedex

VALARIE, Pierre, Centre d'études politiques de l'Europe latine (CEPEL), Faculté de Droit, 39, rue de l'Université 34060 Montpellier cedex 2, France

JOURDA, Marie-Thérèse, Centre d'études politiques de l'Europe latine (CEPEL), Faculté de Droit, 39, rue de l'Université 34060 Montpellier cedex 2, France

Le projet REDETE SUD porte sur la gouvernance des réseaux énergétique dans les pays émergents d'Amérique du Sud. Il s'interroge sur la façon dont se réorganise l'offre énergétique prenant en compte de nouvelles conceptions de la sécurité des approvisionnements et d'incorporation de critères de durabilité pour faire face à la forte augmentation de la demande d'énergie. Nous nous interrogeons sur la façon dont ces réorganisations modifient la géographie de la production et de la distribution de l'énergie dans les pays étudiés. Nous insistons en particulier sur l'apparition et le fonctionnement d'instances de régulation du secteur énergétique au niveau des territoires, particulièrement des régions mais aussi des grands espaces transnationaux.

Cette recherche s'appuie sur un réseau de partenaires au Brésil, Chili, Colombie, Venezuela et en Argentine.

Les présentations du mardi 17 novembre
Efficacité énergétique - Froid magnétique - procédés

Séance de 14:30 à 15:30

Recherche de nouveaux matériaux pour des applications en refroidissement magnétique

Responsable scientifique : Vincent HARDY



HARDY Vincent, BREARD Yann, MARTIN Christine, WAHL Alexandre, Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), UMR 6508, ENSICAEN, 14050 CAEN

CHEVALIER Bernard, GAUDIN Etienne, GORSSE Stéphane, TOULEMONDE Olivier, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UPR 9048, ICMCB-CNRS, 33608 PESSAC

TRAIN Cyrille, VERDAGUER Michel, Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires (CIM2), UMR 7071, Case 42, Université Pierre et Marie Curie, 75252 PARIS

Par rapport à la méthode traditionnelle basée sur des cycles compression/détente dans un gaz, le refroidissement magnétique présente plusieurs avantages, tels que des rendements énergétiques sensiblement plus élevés, et une absence de gaz nocifs pour la couche d'ozone ou contribuant à l'effet de serre. Le principe de la réfrigération magnétique repose sur l'existence de l'effet magnéto-calorique (MC), qui se caractérise par la mesure de la variation d'entropie dS (en régime isotherme) et/ou celle de la température dT_{ad} (en régime adiabatique), résultant de l'application d'un champ magnétique. Ces dix dernières années, des propriétés magnéto-caloriques remarquables ont été révélées dans des familles de matériaux très diverses (composés intermétalliques, phospho-arséniures, oxydes de manganèse, etc...). Nous avons eu l'idée d'engager une étude « transversale » sur les matériaux magnéto-caloriques, en croisant les expertises acquises sur plusieurs familles de composés.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont :

- ▀ synthèses et caractérisations de nouveaux siliciures ternaires ayant des températures de Curie proches de l'ambiante (ex : $T_C=310K$ pour $Gd_6Ni_{15/3}Si_3$) accompagnées d'effets MC importants (ex : dT_{ad} de 3 K lorsque le champ magnétique varie de 0 à 2 T).
- ▀ mise en évidence d'un effet MC remarquable dans le spinel MnV_2O_4 , associé à la superposition de transitions de 1^{er} et 2nd ordre. ($dS_T(0 \rightarrow 5T) = 20 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ à 60K), comparable à celles des meilleurs matériaux connus dans cette gamme de température. Mise en évidence du rôle crucial des mises en ordre orbitales pour l'effet MC dans les oxydes.
- ▀ effets MC inverses élevés dans des oxydes de manganèse à transitions antiferro/ferro. Possibilité de nouveaux types de cycles de réfrigération.
- ▀ Plusieurs avancées en ce qui concerne la métrologie des grandeurs de base de l'effet MC : pertinence du RCP [$RCP = dS_T(\max) \times \delta T$, où δT est la largeur de la courbe $dS(T)$]; nouveau mode d'analyse des mesures de capacité calorifique pour les transitions de 1^{er} ordre, nouvelle méthode d'analyse des mesures d'aimantation pour prendre en compte l'hystérésis.
- ▀ efficacité des transitions de réorientation de spins, plaçant pour la mise en œuvre de composés à forte anisotropie magnéto-cristalline. Ainsi, des substitutions réalisées dans des oxybromures de cobalt conduisent à une structure de type multi-blocs qui associent plusieurs transitions et conduisent à un accroissement du RCP.
- ▀ découverte de performances MC remarquables dans des nanocomposites tel que $Gd_{60}Al_{10}Mn_{30}$. Mise en évidence du rôle déterminant de la microstructure. Par exemple, $Gd_{60}(Al,Ga,In)_{10}Mn_{30}$ présente une microstructure constituée de précipités cristallisés de taille nanométrique distribués dans une matrice vitreuse, conduisant à des dS élevés sur une plage de température de plus de 100 K. On observe ainsi vers 150 K un RCP de 220 J/kg à 2T comparable aux meilleurs matériaux actuels.
- ▀ difficulté d'utilisation des transitions de transfert électronique dans les moléculaires pour l'effet MC. Nécessité de couplage magnétique pour réaliser une mise en ordre collective des spins.
- ▀ les interfaces matériau/fluide caloporteur sont déterminantes pour les échanges thermiques dans un cycle de réfrigération magnétique. Un procédé intéressant serait de faire croître par électrochimie des structures de nanofils de matériau MC, à partir de nanopores que nous avons créés par anodisation d'une couche d'aluminium.
- ▀ Nous avons réfléchi à un système de caractérisation « intermédiaire », permettant de mesurer les variations de température induites dans un gaz d'échange (pour prendre en compte la combinaison du dT_{ad} et du coefficient d'échange de chaleur à la surface des matériaux), en travaillant dans une bobine à « trou de champ ». Cependant, après une analyse détaillée, nous avons identifié plusieurs difficultés majeures qui nous ont conduits à abandonner cette idée.



HARDY Vincent, Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), ENSICAEN, 14050 CAEN

CHEVALIER Bernard, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), CNRS, 33608 PESSAC

TRAIN Cyrille, Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires (CIM2), Université Pierre et Marie Curie, 75252 PARIS

FRUCHART Daniel, Institut Néel, MCMF, Groupe Intermétalliques et Interstitiels, Conversion de l'Energie, 38042 GRENOBLE

LEBOUC Afef, Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab), ENSIEG, 38042 SAINT MARTIN d'HERES

Le projet « Froid Magnétique » vise à faire progresser les applications de matériaux à forts effets magnéto-caloriques (MC) dans des dispositifs de réfrigération magnétique. Cette technique émergente possède deux avantages majeurs sur les méthodes actuelles: des rendements énergétiques sensiblement plus élevés, et l'absence totale de gaz nocifs pour l'environnement. Le principe de la réfrigération magnétique repose sur l'existence de l'effet magnéto-calorique, qui se caractérise par la mesure de la variation d'entropie (dS_T , en régime isotherme) et/ou celle de la température (dT_{ad} , en régime adiabatique), résultant de l'application d'un champ magnétique sur un matériau. Les machines de « froid magnétique » reposent sur la mise en œuvre de cet effet MC dans des cycles thermodynamiques adaptés, tel que le AMRR (Active Magnetic Regenerative Refrigeration).

Le projet englobe tous les aspects de la problématique allant de la préparation des matériaux jusqu'à leur mise en œuvre dans un démonstrateur. Les recherches de nouveaux matériaux sont conduites sur diverses familles, en suivant des approches à la fois « incrémentale » (pour ceux actuellement les meilleurs), et « de rupture » (en se basant sur de nouveaux phénomènes de couplage spin/charge/réseau). La métrologie des grandeurs de base de l'effet MC est abordée d'une façon inédite en combinant des mesures magnétiques, calorimétriques et une thermométrie *directe*. Les tests au sein du démonstrateur permettront de prendre en compte l'ensemble des propriétés des matériaux (au-delà de l'effet MC), qui sont impliquées dans un fonctionnement « réfrigération ». La modélisation est utilisée à différents niveaux, tant pour l'étude fondamentale des transitions magnéto-structurales que pour l'optimisation du dispositif de réfrigération.

Premiers résultats

Une nouvelle technique d'analyse des mesures de capacité calorifique par méthode de relaxation a été mise au point. Celle-ci permet d'estimer de façon correcte les variations d'entropie associées à des transitions de 1^{er} ordre, qui sont celles conduisant aux plus forts effets MC. Une analyse critique de toutes les méthodes indirectes (aimantation et calorimétrie) utilisées pour estimer les dS a été effectuée. Cette étude va nous permettre de comparer de façon plus pertinente les performances des composés et préciser le type de comportement donnant lieu à des effets MC réellement utilisables en réfrigération.

Au cours de cette année, beaucoup de travail a été effectué sur le dispositif de mesure directe de dT_{ad} développé à l'Institut Néel. Les premiers tests qui viennent d'être réalisés ont permis de valider les capacités de l'appareillage.

Au G2Elab, nous avons amélioré une modélisation analytique et développé un outil numérique du cycle thermique AMRR, de façon à intégrer de manière réaliste les caractéristiques physiques des matériaux et du fluide, ainsi que les paramètres du cycle magnétique. Les premières simulations sont satisfaisantes et permettent de reproduire l'établissement du gradient de température entre les sources chaude et froide. Nous avons aussi conçu et réalisé un nouveau dispositif de test des matériaux dans les conditions réelles de réfrigération magnétique (température ambiante / champ de 0.8T). Ce système permet d'explorer des conditions d'essai larges, plus robustes et répétables. Les essais réalisés avec du gadolinium ont atteint et dépassé de manière reproductible les performances obtenues avec le premier démonstrateur développé au G2Elab.

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 passe par la mise au point d'un capteur de mesure de la fraction solide du coulis. En effet, cette grandeur qui caractérise la quantité d'énergie disponible dans le fluide est aussi indispensable 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 fraction solide sur la vitesse du son. Cette grandeur n'est pas à elle seule capable de caractériser l'état dans lequel le fluide se trouve. Une étude plus approfondie sur la propagation des ondes acoustiques et leurs propriétés dans un milieu effectif statique sera menée. Ensuite, une validation sera effectuée sur un fluide modèle (eau + particules calibrées) 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 corrélérer la vitesse du son aux paramètres du milieu effectif.



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, Ecuelle, 77818 MORET SUR LOING

L'objectif de ce programme exploratoire a été 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 s'est déroulé en trois phases :

- ▀ La première phase a permis d'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 exergétiques 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 fut l'application des principes et outils retenus dans la première phase sur un procédé thermique combinant convection forcée et micro-ondes. Des essais ont été réalisés sur un pilote développé chez le partenaire 1, en décongélation et cuisson.
- ▀ La troisième et dernière phase a été 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. Cette troisième phase a finalement débouché sur le projet ANR ALIA 2008 BRAISE, Boulangerie Raisonnée et Efficacité Énergétique.

Rationalisation Energétique de la Distillation par l'Intensification et la Gestion Optimale des Transferts pour l'Environnement

Responsable scientifique : Hubert MONNIER

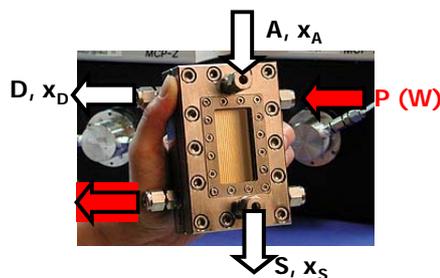


Abdoulaye KANE, Dominique ALONSO, Laurent FALK, Jean-François PORTHAS, Daniel TONDEUR, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, LSGC UPR 6811 - 54001 NANCY
Olivier FUDYM, Bruno LADEVIE, Centre de recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement, RAPSODEE UMR EMAC-CNRS 2392 –

Ecole des Mines d'Albi Carmaux, campus Jarlard, 81000 ALBI

Il est démontré que dans de nombreux procédés de transformation de la matière, les dégradations entropiques (et les consommations énergétiques qui en découlent) peuvent être minimisées en répartissant les flux d'énergies dans le volume plutôt qu'aux bornes du système (exemple de la **distillation diabatique**). Cependant la réalisation et la gestion de profils thermiques contrôlés (tels que des gradients thermiques et des étagements de température maîtrisés) dans les appareils ne sont très souvent pas réalisées parce que complexe et coûteuse (batterie d'échangeurs, gestion des fluides). Cette difficulté technologique affecte non seulement les performances énergétiques et les efficacités de transformation des appareils classiques de grandes tailles, des systèmes intégrés mais aussi dans les réacteurs micro-structurés dont les faibles dimensions internes associées à la grande conductivité thermique du matériau constituant les parois du

contacteur entraînent l'homogénéité thermique de l'appareil. Le mélange étudié est constitué d'éthanol (le plus volatil) et de *n*-propanol car il est d'une part connu thermodynamiquement et d'autre part il peut être supposé « idéal ». Le micro contacteur utilisé est sensiblement le même que celui développé par l'IMM (Institut Mikrotechnik Mayence, Allemagne), figure ci-contre. Avec A, l'alimentation, D, le « distillat », et S le soutirat. Il s'agit ici d'étudier uniquement la partie appauvrissement et il n'y a pas de reflux. Les concentrations en entrée et en sortie sont déterminées par chromatographie gaz. Toutes les expériences ont été menées à la pression atmosphérique. L'écoulement liquide a été structuré sous forme de micro canaux verticaux : il s'agit de travailler en régime **laminaire lisse** tout en assurant un contact intime entre les phases gaz et liquide pour que les échanges de matière aient lieu. Car dans cette étude nous avons **priviliégié la diffusion à la convection** pour le transfert de matière dans la phase liquide. Ceci reste possible car les films liquide générés sont très minces : épaisseur inférieure à 100 micromètres au lieu de un à deux millimètres dans les procédés classiques et selon la nature du liquide utilisé. Pour cela des plaques ont été rainurées par électro-érosion. Le travail 2009 a été d'étudier comment réaliser et gérer des gradients thermiques dans un système de faible dimension. Pour cela deux expériences ont été menées. L'une aux mines Albi (centre RAPSODEE) où les champs thermiques ont été mesurés et analysés par thermographie infrarouge et méthodes inverses adaptées. Le gradient thermique de 0,3°C/cm a été généré et mesuré (caméra IR) par une plaque chauffée grâce à des résistances thermiques sur laquelle ruisselle un liquide. Ce gradient est trop faible compte tenu des objectifs fixés. En effet, d'après les courbes de bulle et de rosée du mélange d'alcool à séparer, un ΔT de 0,3 °C entre le bas et le haut du contacteur permet à peine d'obtenir un étage théorique. La seconde expérience a été menée à Nancy. L'objectif a été d'étudier et de développer un microdistillateur : les champs de température ont été déduits, dans un premier temps, des concentrations analysées en sortie et en entrée et des isobares de bulle et de rosée. Ces résultats ont confirmé par les mesures effectuées à Albi. Cependant, les résultats ont montré que pour les faibles débits d'alimentation, il est possible d'assécher le support car la puissance thermique transférée peut être trop importante. En effet, si augmenter la largeur des canaux permet d'accroître l'aire interfaciale, cette augmentation diminue la surface chauffée. Sauf si la profondeur des canaux est augmentée. On parle alors d'un effet d'ailettes et la puissance fournie au liquide est alors plus importante. Le rapport largeur/profondeur des canaux est donc un paramètre important pour la structuration d'un tel contacteur. Ainsi, en fonction du débit d'alimentation et de la pureté en produit souhaitée, il est important de ne pas apporter ni trop de chaleur, ni pas assez, car, dans les deux cas, la séparation est médiocre. Des calculs effectués à partir de la puissance de séparation corroborent ces résultats. Une modélisation et une simulation des phénomènes sont à l'étude afin d'« isoler » un optimum en fonction des paramètres de fonctionnement et des grandeurs géométriques du système.





PAUL-BONCOUR Valérie, Chimie Métallurgique des Terres Rares (CMTR), Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE), 2 rue Henri Dunant, 94320 THIAIS
MAZET Thomas, Institut Jean Lamour, UMR 7198, BP 70239, 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY
ISNARD Olivier, Institut Néel, département MCMF, CNRS et Université J.Fourier, GRENOBLE

Résumé : Grâce à ce PE nous avons pu initier l'exploration des propriétés magnétocaloriques des composés $Y_{1-y}RyFe_2(H,D)_{4.2}$ et les dérivés de Gd_6Mn_{23} .

a) Composés $RFe_2(H,D)_{4.2}$

Les composés $YFe_2(H,D)_{4.2}$ ont une transition Ferromagnétique-Antiferromagnétique (F-AF) du premier ordre, avec un changement de volume de 0.55 % à la transition et un comportement métamagnétique au dessus de la transition. La température de transition augmente de 84 K à 131 K du deutérite à l'hydruite, ce qui correspond à un effet isotopique géant. Celle-ci est aussi très sensible à une pression externe ou à la substitution de l'Y par une autre terre rare. Nous pensons donc que ces composés pouvaient avoir des propriétés magnétocaloriques intéressantes. Nous avons en effet trouvé que les composés $YFe_2H_{4.2}$ et $YFe_2D_{4.2}$ présentaient une variation d'entropie significative, proche de celle du Gd, autour de la transition magnétique avec un effet isotopique non négligeable. La variation d'entropie est plus importante pour $YFe_2D_{4.2}$ ($-\Delta S_M = 10.83 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$) que pour $YFe_2H_{4.2}$ ($-\Delta S_M = 7.11 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le pouvoir réfrigérant relatif (RCP) de ces phases qui donne une estimation de la quantité de chaleur qui peut être transférée au cours d'un cycle de réfrigération idéal ($RCP = -\Delta S_M \times \delta T_{FWHM}$) est assez proche pour $YFe_2D_{4.2}$ (292 J.Kg^{-1}) et $YFe_2H_{4.2}$ (263 J.Kg^{-1}), la largeur en température de l'hydruite (δT_{FWHM}) compensant sa plus faible variation d'entropie maximale. Ces résultats ont été publiés en janvier 2009 [1]. Des mesures ont aussi été réalisées pour plusieurs composés $Y_{1-y}RyFe_2D_{4.2}$ avec $R = Tb$ et Er . Pour des substitutions avec $y \leq 0.3$, on conserve une variation d'entropie proche de celle de $YFe_2D_{4.2}$ tout en variant T_M . Pour $y=0.5$, la variation d'entropie diminue probablement à cause du couplage Fe-R et de la diminution de la chaleur latente à la transition. Nous avons parallèlement réalisé des mesures de diffraction de neutrons en fonction de la température (ILL, Grenoble) pour caractériser l'évolution de la transition magnétique F-AF pour les composés $Y_{1-y}RyFe_2D_{4.2}$ ($y = 0.5$ et 0.3 pour $R=Er$, $y=0.1$, et 0.5 pour $R=Tb$). L'observation qualitative des raies magnétiques montre que l'entropie magnétique est d'autant plus grande que la raie AF est intense. Une analyse quantitative des diagrammes neutroniques nous permettra de mieux comprendre la corrélation entre le changement de structure magnétique, de volume et de l'effet magnétocalorique. Nous avons aussi effectué une étude par diffraction de neutrons à l'ILL sur la thermodesorption du deutérium dans $YFe_2D_{4.2}$ qui montre que le deutérite ne commence à désorber qu'au dessus de 390 K [2]. Ces phases constituent donc un nouveau système intéressant pour les applications magnétocaloriques. Ces travaux ont été menés de façon conjointe entre les trois partenaires avec la synthèse des composés à Thiais, les mesures magnétocaloriques à Nancy et les mesures de diffraction de neutrons à Grenoble. Outre la publication dans JAP, ces premiers résultats ont été présentés lors d'une conférence invitée au congrès européen de magnétisme JEMS08, en septembre 2008 à Dublin.

b) Composés $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$

Le partenaire 2 a mené un travail exploratoire sur les propriétés magnétocaloriques de Gd_6Mn_{23} et de ses dérivés (isotypes de Th_6Mn_{23}) obtenus par substitution de Gd et/ou Mn. Les premiers résultats obtenus montrent que ces phases ont une réponse magnétocalorique originale, et à notre connaissance encore jamais observée, qui pourrait s'avérer très prometteuse pour certaines applications comme la liquéfaction de gaz ou dans le domaine de la cryogénie. En effet, l'amplitude de l'effet magnétocalorique (jusqu'à $\sim 20 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ pour $\Delta H = 5 \text{ T}$) est grossièrement constante entre T_C (modulable entre $\sim 480 \text{ K}$ et $\sim 200 \text{ K}$) par le jeu des substitutions chimiques et 5 K. Ceci génère une capacité de réfrigération géante ($q \sim 3.5 \text{ J.cm}^{-3}$), avoisinant celle des meilleurs matériaux magnétoréfrigérants identifiés à ce jour, associée à une dépendance en température, ajustable par substitution, s'approchant de celle requise pour le fonctionnement idéal des cycles de réfrigération (Ericsson ou AMR).

1-V. Paul-Boncour and T. Mazet, J. Appl. Phys., 105 (2009) 013914.

2-T. Leblond, V. Paul-Boncour, F. Cuevas, O. Isnard, et al., Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 2278

Les projets hors présentation orale

Efficacité énergétique - projets exploratoires

Energie lumineuse de nanoparticules dans des bulles de cavitation



Responsable scientifique : Frédéric AYELA

AYELA Frédéric, Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (LEGI), BP 53, 38041 GRENOBLE cedex 9

TILLEMENT Olivier, Laboratoire de Physico – Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), Bat. A. Kastler, 10 rue Ampère, Domaine scientifique de la Doua, 69622 VILEURBANNE

L'implosion d'une bulle de cavitation est un phénomène de densité énergétique énorme. On estime que des conditions extrêmes de pression et de température sont atteintes (≈ 1000 bars et 10^4 K) sans pour autant être en mesure de déterminer rigoureusement la valeur de ces paramètres. Ces micro-sources d'énergie sont pourtant susceptibles d'apporter des réponses originales à des problèmes cruciaux d'énergie et d'environnement, comme par exemple le traitement par pyrolyse d'effluents pollués. Ce projet ambitionne de progresser dans la maîtrise de l'efficacité énergétique de ce procédé, en développant une métrologie inédite basée sur la luminescence de nanoparticules fluorescentes. Il s'agit de suivre l'évolution du déclin de la fluorescence de nanoparticules dispersées au cœur d'une bulle cavitante, car ce déclin dépend de la température. Nous nous intéressons à la cavitation ultrasonore à bulle unique et à la cavitation hydrodynamique. Nos premiers efforts se concentrent sur la localisation et l'observation du phénomène de cavitation dans des microsystèmes fluidiques parcourus par un liquide chargé en nanoparticules fluorescentes, ainsi que sur le greffage de nanotraceurs dans des cavités microstructurées.

Living walls : vers le prototypage d'un élément préfabriqué de façade apportant une ventilation contrôlable et des services thermiques



Responsable scientifique : Ahmed OULD EL MOCTAR

OULD EL MOCTAR Ahmed, Laboratoire de Thermocinétique CNRS – UMR 6607 Polytech’Nantes, Rue Christian PAUC BP 50609 – 44306 Nantes cedex 3

HANS Oliver, Bergische Universität Wuppertal - Department of Building Science – 42285 WUPPERTAL Germany

BOUTIN Veronique, Schneider Electric Corporate Research & Development - 38 TEC/T1 - 37 quai Paul Louis Merlin – 38050 GRENOBLE

Living Walls est un projet d'innovation visant à concevoir et prototyper un nouvel élément pour les façades de bâtiment : cet élément standardisé apportera une ventilation contrôlable associée à des fonctions thermiques de mise en condition d'air entrant ou de récupération de chaleur sur l'air sortant.

Les principales valeurs attendues sont l'accroissement du confort et l'efficacité énergétique, la réduction des hauteurs d'étage, et la possibilité d'adresser les bâtiments existants lors de rénovations.

Le projet est organisé de façon à favoriser l'innovation : comprendre les expériences et tentatives précédentes autour du concept de façade active afin de tirer partie des meilleures idées et d'éviter les écueils, valider et dimensionner l'idée en s'appuyant sur des simulations thermiques robustes, explorer les possibilités de mise en œuvre de l'idée par des séances de créativité mixant les problématiques d'usage et les briques technologiques disponibles.

Le projet est séquencé en deux parties. Cet appel à projet concerne la première partie uniquement. La deuxième partie du projet sera lancée et soumise à financement en fonction des résultats de la première partie.

Partie 1 : Un ensemble de focus techniques sont adressés au travers de stages spécialisés. Ces focus concernent :

- ▀ Le recensement et l'analyse de systèmes de conditionnement d'air intégrés à la façade (systèmes existants ou ayant été expérimentés)
- ▀ L'étude et le dimensionnement des besoins en termes d'échanges (débits d'air et flux thermiques) entre l'intérieur et l'extérieur du bâtiment (calculs et simulation)
- ▀ Les points clés liés à l'usage : aspects mise en œuvre, la contrôlabilité par l'utilisateur, ...

La synthèse et les séances de créativité exploitant les résultats des focus techniques seront pilotées par une petite équipe d'experts et conduiront à l'élaboration d'un ensemble de propositions de mise en œuvre de l'idée de systèmes de conditionnement intégrés à la façade, ou « Living Wall ».

Part 2 : Prototypage en utilisant les matériaux et les technologies accessibles.

Contrôle thermique dans des écoulements laminaires basé sur des modèles réduits obtenus par identification



Responsable scientifique : Yann FAVENNEC

FAVENNEC Yann, JARNY Yvon, Laboratoire de Thermocinétique de Nantes UMR CNRS 6607, Batiment Isitem, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 3 rue Christian Pauc, La chantrerie, BP 90604, 44306 Nantes
GIRAUD Manuel, PETIT Daniel, Laboratoire d'Etudes Thermiques, UMR CNRS 6608, ENSMA, Téléport 2, 1 avenue Clément Ader, BP 40109, 86961 Futuroscope Chasseneuil

Le projet Cothécoule se situe dans le contexte du contrôle thermique d'écoulements laminaires pour l'efficacité énergétique. Il consiste à mettre au point une structure de programmes en vue de contrôler, en temps réel et de manière active et optimale, les transferts thermiques d'un fluide en écoulement dans un canal. Le projet repose sur les volets modélisation numérique, identification de modèles réduits, et contrôle optimal par retour d'état.

Alors qu'il y a eu récemment des avancées significatives dans les thèmes suivants : réduction de modèle pour des problèmes de conduction non-linéaires (transitoire), de mécanique des fluides (stationnaire), et de convection forcée par identification, réduction de modèle en mécanique des fluides transitoire, et application d'algorithmes d'optimisation pour du contrôle optimal en boucle ouverte, contrôle feedback de couches de cisaillement, ainsi que sur la théorie du contrôle au sens large, rare sont les expériences menées sur tous ces fronts en même temps, c'est-à-dire utilisant des modèles d'ordre réduit couplés à des algorithmes de contrôle en boucle fermée (i.e. par retour d'état) et portant en plus sur la physique des transferts de type diffusion-convection thermique.

L'objectif de ce projet exploratoire est de poursuivre l'élaboration des méthodes numériques de réduction par identification, d'optimisation, de contrôle en boucle fermée et d'identification de l'état (inversion de mesure), toutes devant être adaptées collectivement au contrôle/commande de transferts thermiques dans des écoulements.

On travaille plus particulièrement sur la construction de modèles réduits basée sur la méthode d'identification modale. Cette méthode consiste à définir, en premier lieu, une structure de modèle réduit analogue à la forme modale du modèle détaillé, ce dernier provenant de la discrétisation spatiale des équations aux dérivées partielles du système : les équations de l'énergie et de Navier-Stokes. En second lieu, on détermine les paramètres du modèle (les composantes des systèmes matriciels constitués) par l'utilisation d'algorithmes d'optimisation. Ces derniers sont basés sur les méthodes de quasi-Newton avec calcul des gradients par état adjoint ou sur des méthodes globales de type essaim particulaire.

En aval des travaux portant sur la réduction de modèle, les études portent également sur l'architecture du contrôleur et sur l'apport de termes intégraux et dérivés pour le rejet de perturbations lentes et rapides. L'évaluation des matrices de gain (de contrôle) repose sur les notions de contrôle optimal pour des systèmes linéaires ; on résout en fait une équation de Riccati portant sur une matrice carrée de taille égale à la taille de l'état. On se place par la suite sur la condition stationnaire de la matrice de Riccati, c'est-à-dire pour un temps infini.

Concernant l'évaluation de l'état, le nombre de mesure étant classiquement inférieur à l'ordre de l'état (réduit), et l'état devant être évalué à chaque instant pour effectuer le contrôle sur retour d'état, nous nous basons sur les filtres de Kalman pour lesquels l'équation d'état est un processus stochastique, les signaux inconnus étant gaussiens de moyennes supposées connues.

A ce jour, les études numériques ont pu montrer la robustesse des algorithmes développés, autant sur les aspects de réduction de modèle, de construction de gain de contrôle, et d'identification de l'état. Les expériences numériques menées concernent le contrôle en temps réel de tout un profil de température en sortie de canal, les températures d'entrées variant aléatoirement à basse et haute fréquences.

L'objectif est d'intégrer ces résultats en vue de concevoir un démonstrateur.

Amélioration de la Description Numérique globale des flux dans les BÂTiments



Responsable scientifique : Michel PONS

PONS Michel, CNRS-LIMSI, BP 133, Bât 508 Rue J. von Neumann, 91403 ORSAY CEDEX.
BASTIDE Alain, Laboratoire de Physique du Bâtiment et des Systèmes (LPBS), Univ. La Réunion, 117, Avenue du Général Ailleret, 97430 LE TAMPON.
WURTZ Etienne, Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE), FRE 3220, Université de Savoie, Campus scientifique - Savoie Technolac, 73376 LE BOURGET DU LAC.

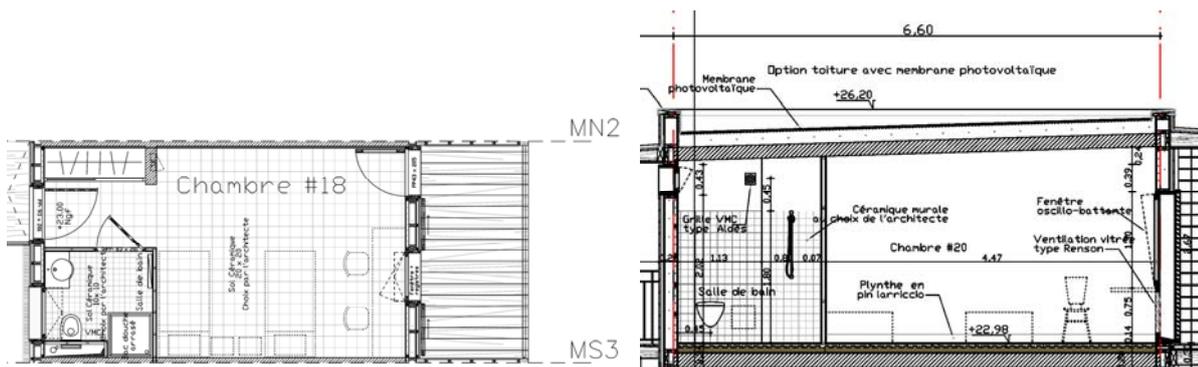
Les modèles « zonaux », où la pression est calculée par l'équation de Bernoulli, sont actuellement utilisés à assez grande échelle pour simuler numériquement un bâtiment dans sa globalité. Pourtant ils rencontrent de très sévères limitations -flux d'air mal décrits, impossibilité à traiter les situations transitoires- qui rendront ces outils obsolètes dans un futur proche.

Ce projet se propose d'explorer les concepts théoriques et les méthodes numériques qui permettraient de dépasser ces limitations tout en conservant des temps de calcul « raisonnables » afin que des approches plus systématiques (étude de sensibilité, optimisation, voire ébauches de contrôle) deviennent possibles.

Tâches prévues : études bibliographiques, élaboration d'un ou deux cas-tests, évaluation de la possibilité d'organiser un benchmark avec la participation des laboratoires français ayant une expérience dans le domaine, ce benchmark pourrait alors être lié à un workshop rassemblant les principaux acteurs français.

Travaux réalisés et en cours (septembre 2009) :

- Élaboration d'un cas-test : ventilation nocturne dans une chambre du futur bâtiment d'accueil de l'Institut d'Études Scientifiques de Cargèse (IESC-CNRS), voir figures ci-dessous. Toutes les données du problème sont disponibles sur le site <http://adnbati.limsi.fr>. Présentation du benchmark au Séminaire du GAT-4 « Bâtiment » à Poitiers les 31/08-01/09/2009.
- Organisation d'un atelier, au sein de l'école thématique SIMUREX (Conception optimisée du bâtiment par la SIMULATION et Retour d'EXpérience), programmée du 18 au 24 avril 2010, à l'IES de Cargèse.
- Étude d'un cadre de modélisation multi-échelle pour le bâtiment. Dans ce cadre, l'espace est vu à plusieurs échelles : 1) celle du bâtiment dans son ensemble, où se déterminent les grands flux ; 2) celle de chacune des pièces, où l'écoulement peut être traversant ou recirculant ; 3) celle d'une partie de pièce, décrite dans le détail (mailles inférieures à 10 cm). L'enjeu est de faire échanger les informations pertinentes entre ces échelles.



Efficacité énergétique - projets de recherche

Analyse des comportements en transitoires thermiques et cinématiques des turbines de petites cogénérations



Responsable scientifique : Gérard BOIS

BOIS Gérard, Laboratoire de Mécanique de Lille LML-UMR CNRS 8107 Cité Scientifique, Avenue Paul Langevin, 59655 Villeneuve d'Ascq

EGOBERT Philippe, Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique de Puissance (L2EP), Arts et Métiers Paris Tech CER de Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq

Un système hybride multi sources de Générateurs d'Energie Répartie (GER) associe une centrale photovoltaïque existante avec une centrale de petite cogénération multi machines afin d'une part, de palier l'intermittence des sources photovoltaïques en journée, et d'autre part, de participer au service système lors des pointes journalières grâce à une gestion et une supervision appropriée.

Ce projet de Plate Forme Technologique s'effectue dans le cadre d'une collaboration de deux laboratoires de l'ENSAM, d'un Institut Européen de Recherche sur les Energies (ElFER) qui regroupe des ingénieurs de plusieurs laboratoires d'EDF R&D et des chercheurs de l'Université de Karlsruhe, ainsi que d'un Office Public de l'Habitat (OPH - Pas de Calais habitat).

Les études porteront sur la partie « Petites Turbines à Gaz » pour lesquelles une modélisation des comportements thermiques et cinématiques est nécessaire comme point d'entrée du système de supervision.

L'année 2009 a été consacrée à la définition des matériels de mesure et de sécurité permettant d'installer une petite turbine à gaz VERSEDIS. Son installation est prévue au plus tard pour le premier trimestre 2010



PAUL-BONCOUR Valérie, Chimie Métallurgique des Terres Rares (CMTR), Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE), 2 rue Henri Dunant, 94320 THIAIS
MAZET Thomas, Institut Jean Lamour, UMR 7198, BP 70239, 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY
ISNARD Olivier, Institut Néel, département MCMF, CNRS et Université J.Fourier, GRENOBLE

Ce PR fait suite au projet MATERMAG qui concerne l'étude des propriétés magnétocaloriques des composés $Y_{1-y}RyFe_2(H,D)_{4.2}$ et les dérivés de Gd_6Mn_{23} .

a) Composés $RFe_2(H,D)_{4.2}$

L'étude des composés $YFe_2(H,D)_{4.2}$ a montré qu'ils avaient des propriétés magnétocaloriques intéressantes. Nous avons en effet trouvé que les composés $YFe_2H_{4.2}$ et $YFe_2D_{4.2}$ présentaient une variation d'entropie significative, proche de celle du Gd, autour de la transition magnétique avec un effet isotopique non négligeable. Dans le projet MATERMAG nous avons observé que la substitution de Y par Tb permettait d'augmenter la température de transition T_M , mais diminuait en contrepartie l'entropie magnétique à cause du fort couplage entre le Fe et le Tb. De plus les courbes de variations d'entropie magnétique étaient très asymétriques à cause de l'anisotropie magnétique du Tb. L'étude des propriétés magnétiques $YFe_2(H,D)_{4.2}$ sous pression externe ($P_{max} = 10$ kb) a confirmé la très grande sensibilité de la transition au changement de volume de maille, ainsi que le maintien d'un effet isotopique important. D'autres types de substitution sont donc étudiés, de façon à augmenter le volume de maille et donc augmenter T_M tout en conservant un effet magnétocalorique significatif. Nous nous sommes donc intéressés à la substitution de Y par Gd qui permet d'augmenter davantage T_M qu'avec le Tb, pour un taux de substitution équivalent. De plus le Gd devrait avoir un effet mineur sur l'anisotropie magnétocristalline. L'étude des propriétés magnétocaloriques de ces phases est en cours et prometteuse. Nous nous intéressons aussi à la substitution de Fe par Al, Mn, Co, Ni. La substitution de Fe par Al, stabilise la phase cubique C15 tout en conservant un effet isotopique (H,D) très significatif sur la température de Curie située entre 150 et 250 K. Des mesures de diffraction de neutrons sous champ magnétique seront bientôt réalisées au centre neutronique de Berlin sur des composés $Y_{1-x}Tb_xFe_2D_{4.2}$. Nous avons aussi déposé un projet d'expérience à SOLEIL pour effectuer des mesures de dichroïsme magnétique des RX sur ces phases.

b) Dérivés de Gd_6Mn_{23}

L'étude des propriétés magnétocaloriques de Gd_6Mn_{23} et ses dérivés entamée en 2008 au cours du PE MATERMAG se poursuit. Dans le cadre de ce PE nous avons montré que les phases $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ présentent des propriétés magnétocaloriques originales qui pourraient être employées dans de futures unités de froid magnétique fonctionnant sur un grand intervalle de température (ex. : liquéfaction de gaz). Les phases $Gd_6(Mn_{1-x}Fe_x)_{23}$ se caractérisent par un effet modéré mais s'étendant sur un important domaine de température ajustable avec le taux de fer. Dans le cadre du PR COREMAG, nous examinons l'influence de diverses substitutions chimiques (lanthanide lourd ou léger en substitution de Gd ; remplacement de Mn et/ou Fe par un autre élément d potentiellement magnétogène comme Cr, Co ou Ni).

c) Mise en place d'un système de mesure directe de l'effet magnétocalorique

Comme la majorité des groupes de recherche travaillant sur le sujet, les propriétés magnétocaloriques sont déterminées de manière indirecte par mesures d'aimantation (ΔS_M) ou de chaleur spécifique (ΔS_M et ΔT_{ad}). Dans le cadre du PR COREMAG, il est prévu de développer au sein de l'équipe nancéenne un système de mesure directe de ΔT_{ad} . D'une part, car les mesures de chaleur spécifique sont longues, délicates à mettre en œuvre et conduisent souvent à des résultats erronés pour des transitions du premier ordre [comme celle des phases $RFe_2(H,D)_{4.2}$]. D'autre part, car les mesures directes permettront d'étudier la cinétique des transitions du premier ordre et de se rapprocher des conditions d'utilisation des futures unités de froid magnétique (fréquence de fonctionnement comprise entre 0,1 et 10 Hz). Pour la réalisation de ce système, nous avons bénéficié d'un financement supplémentaire pour le recrutement d'un AI pendant 6 mois (contrat démarré le 1^{er} septembre 2009).



GARNIER Bertrand, OULD EL MOCTAR Ahmed, PEERHOSSAINI Hassan, Laboratoire de Thermocinétique-UMR CNRS 6607 Polytech'Nantes- BP50609 Rue Christian Pauc 44306 Nantes cdx 03
WILLAIME Hervé, JULLIEN Marie Caroline, Laboratoire (MMN) Gulliver UMR CNRS-ESPCI 7083, 10 rue Vauquelin 75005 Paris
GOURDON Christophe, PRAT Laurent, LOUBIERE Karine, Laboratoire de Génie Chimique(LGC) UMR5503 INP-ENSIACET Site de Basso-Cambo 5 rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse
GRADECK Michel, LÉBOUCHE Michel, Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA) Nancy UMR CNRS 7563-INPL-UHP, LEMETA Nancy Université/CNRS, 2 avenue de la Forêt de Haye BP160, 54504 Vandoeuvre les Nancy

L'utilisation d'un micro-échangeur, non plus en tant qu'auxiliaire statique, mais en tant que réacteur à part entière, constitue une évolution importante vers une nouvelle approche des procédés chimiques, biologiques et pharmaceutiques. Au cours de ce projet, il s'agit de franchir un pas supplémentaire dans la performance des micro-échangeurs en les couplant avec le contrôle et le suivi de réactions chimiques par le biais de la maîtrise ou de l'analyse des transferts thermiques. L'intérêt de tels micro-échangeurs est de disposer en un même lieu de capacité de mélange et de transfert de chaleur et de contrôle de la réaction chimique, donnant lieu à un meilleur rendement du procédé, une meilleure qualité du produit final et une meilleure sécurité par la réduction significative de la taille associée.

Le système final qui sera élaboré lors de ce projet à caractère fortement multidisciplinaire consistera en un micro-canal dans lequel circule un fluide porteur dont la température sera maîtrisée. Des gouttes calibrées seront formées dans ce micro-canal de géométrie simple ou complexe et comporteront un mélange de deux fluides réactifs « microréacteur ». Une instrumentation thermique (sondes couches minces et LIF) permettra le contrôle de la température du fluide porteur ainsi que le suivi de l'avancement de la réaction chimique au sein des microgouttes.

Pour plus d'information, l'adresse du site web du projet est :
www.polytech.univ-nantes.fr/miemuf/

Contrôle et intensification des transferts de chaleur et de masse par auto-adaptation de la morphologie des parois d'échange

Responsable scientifique : Marc MISCEVIC



TADRIST Lounès, Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels (IUSTI), Polytech. Technopôle de Château-Gombert, 5 rue Enrico Fermi, 13453 MARSEILLE
MISCEVIC Marc, NOGAREDE Bertrand, Laboratoire PLASMA et Conversion de l'Energie (LAPLACE), GREM3, Laboratoire PLASMA et Conversion d'Energie (LAPLACE), ENSEEIHT, 31071 TOULOUSE Cedex

En termes d'intensification des transferts thermiques, on distingue les techniques actives et passives. Même si des potentialités d'optimisation des techniques passives demeurent, les très forts flux de chaleur dissipés par l'électronique moderne nécessiteront à court terme d'aller plus loin que leur simple mise en œuvre. Parallèlement aux recherches sur l'intensification des transferts thermiques, d'importantes avancées ont été réalisées dans le domaine électromécanique. Le « morphing électro actif » est une voie particulièrement prometteuse pour augmenter les perturbations des couches limites tout en permettant d'avoir une action de contrôle sur les écoulements et les transferts. De plus il s'adapte bien au cas des microcanaux de part même la nature des concepts mis en jeu. Dans ce contexte, ce projet a pour ambition de concevoir de nouveaux systèmes de refroidissement auto-adaptatifs pour l'électronique embarquée, en rupture technologique avec les systèmes existants.

Pour cela, on se propose d'exploiter simultanément :

- les transferts d'énergie importants mis en jeu lors du changement d'état liquide-vapeur,
- l'intensification des transferts provoquée par la réduction des dimensions caractéristiques (microfluidique),
- le morphing électro-actif dans un objectif d'une part d'intensification des transferts et d'autre part de contrôle des instabilités.

En conséquence, le programme de recherche s'établit comme suit :

- Réalisation d'expériences à l'aide de maquettes de compréhension :
 - i) dans un objectif de contrôle d'écoulement : une étape du projet consiste à développer un dispositif expérimental d'étude du contrôle des écoulements à pompage capillaire dans une géométrie simplifiée (de type plans parallèles) utilisant pour l'une des parois au moins un matériau à mémoire de forme.
 - ii) dans un objectif d'intensification des transferts : une maquette sera développée permettant d'étudier l'effet d'une modification dynamique du milieu par utilisation de matériaux piezoélectriques sur les transferts. De plus, afin de rendre le système autonome, les potentialités d'utilisation de la propriété pyroélectrique des matériaux piézoélectriques pour fournir une source électrique à partir d'une source de chaleur seront explorées.
- Développement d'outils de modélisation et d'analyse
- Application au cas du refroidissement de l'électronique
On s'attachera dans le cadre de ce projet à explorer les possibilités d'extraction de densités de flux de chaleur très élevées, notamment grâce à une fiabilisation de l'échangeur de chaleur utilisant le concept de « surface intelligente ».

Mise au point d'une dérive du point de couleur en gradation pour l'adaptation d'un système d'éclairage urbain à la vision mésopique



Responsable scientifique : Georges ZISSIS

ZISSIS Georges, LAPLACE UMR5213, Université Paul Sabatier, Bat 3R2, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9.

FONTOYNONT Marc, Département Génie Civil et Bâtiment de l'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat, Vaulx en Velin, 69518 Cedex

SECHILARIU Manuela, Equipe AVENUES Analyse des Vulnérabilités ENvironnementales et UrbainES - Université de Technologie de Compiègne, UTC-GSU, Centre Pierre Guillaumat B.P. 60319, 60205 COMPIEGNE Cedex

MASSOL Laurent, Led Engineering Development, 11 rue du Mont Dore, 31100 Toulouse.

Dans l'état actuel de la technologie, même si les meilleures LED pour l'éclairage affichent individuellement une efficacité supérieure à 120lm/W, elles développent peu de puissance (de l'ordre de 1W) et doivent donc être associées et intégrées pour former des sources de lumière pour l'éclairage. Dans ces conditions, l'efficacité de l'élément à LED intégré chute à environ 60lm/W, ce qui est inférieur aux performances de nombre de sources à décharges. Ainsi, les sources d'éclairage urbain (lampes au sodium ou aux halogénures métalliques) affichent des performances de l'ordre de 100 à 150lm/W. Les LEDs ne peuvent donc intervenir dans ce domaine en simple remplacement, mais elles doivent être mises en œuvre de façon à exploiter leurs propriétés spécifiques.

Un aspect innovant dans ce domaine est l'obtention d'une dérive du point de couleur d'un système d'éclairage à LED en gradation: lorsque le système entre en gradation, le point de couleur dérive vers le vert afin de s'ajuster avec le maximum de sensibilité de l'oeil qui fonctionne dans un régime mésopique. Le résultat espéré conduirait à la mise au point d'un système à rayonnement variable et adaptatif, parfaitement susceptible de réduire significativement la consommation énergétique.

Un prototype a été réalisé selon l'architecture présentée en figure 1.a. Il est basé sur le rayonnement d'une LED blanche et d'une LED verte combinées. La source de courant est une source impulsionnelle permettant une gradation en PWM. Grâce à l'utilisation d'une diode trisil, la LED verte est alimentée durant un temps fixé alors que le rayonnement de la LED blanche suit l'impulsion de courant. Par conséquent, le poids relatif de la LED verte augmente lors de la réduction de puissance dans le système. Ainsi, le système permet la dérive du point de couleur attendue lors de la gradation (figure 1.b). Les mesures d'efficacité du système ainsi que les tests d'acceptabilité sont en cours de réalisation. L'ensemble de cette étude permettra de mettre en évidence le potentiel d'un tel système en matière de maîtrise de la consommation énergétique dans l'éclairage urbain.

Production d'énergie décarbonée - projets exploratoires

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

Responsable scientifique : Philippe BLANC



Laurence GIRBAL & Isabelle MEYNIAL-SALLES, LISBP/UMR 5504, INSA, 135 avenue de Rangueil 31077 TOULOUSE Cedex 4

Jacques LEDE & Francis BILLAUD, FJV VERTBILOR/FR 2863, 2 avenue de la Forêt de Haye, BP 160, 54504 VANDOEUVRE LES NANCY

Alain KIENNEMANN & Anne-Cécile ROGER, LMSPC/UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087 STRASBOURG Cedex 2

Le PE GLYCEVAL proposait de rechercher et comparer des solutions originales de valorisation du glycérol issu de la transformation de l'huile de colza ou de tournesol en diester par différentes voies de conversions biologique ou thermochimique. Il a permis de confronter les différents objectifs des trois laboratoires partenaires impliqués et d'identifier les étapes clés de chacune des voies de valorisation proposée.

Valorisation biologique du glycérol en hydrogène

La productivité d'hydrogène la plus élevée, parmi toutes les bactéries produisant de l'hydrogène est réalisée par la bactérie anaérobie *Clostridium acetobutylicum* avec 2,4 litres d'hydrogène produit par litre de culture et par heure

Les microorganismes assimilant le glycérol en mode fermentaire doivent éliminer l'excès de coenzymes réduits produits pour rétablir leur équilibre d'oxydo-réduction. Pour cette raison, la métabolisation du glycérol génère de fortes concentrations en cofacteur réduit de type NADH qui inhibe la glycolyse et donc la croissance de ce micro-organisme sur glycérol seul. Pour lever cette limitation, il faudrait donc introduire une voie nouvelle de consommation de NADH.

La production d'hydrogène est une voie qui permet d'évacuer des équivalents réducteurs à partir de la ferrédoxine réduite. Aussi, en couplant les potentialités catalytique et enzymatique naturelles de *Clostridium acetobutylicum* et le savoir-faire d'ingénierie métabolique que nous avons développé pour ce micro-organisme, nous pourrions obtenir une souche modifiée de *C. acetobutylicum* sur-exprimant le gène de la NADH-ferrédoxine réductase capable de produire majoritairement de l'hydrogène à partir du glycérol comme seule source de carbone. Ce travail pourra être envisagé ultérieurement

Valorisation biologique du glycérol en éthanol

Le degré de réduction du glycérol étant élevé, les microorganismes assimilant le glycérol en mode fermentaire doivent éliminer l'excès de coenzymes réduits produits pour rétablir leurs équilibres d'oxydo-réduction. En effet, la voie fermentaire du glycérol génère deux fois plus d'équivalents réducteurs que l'assimilation du glucose.

Nous avons envisagé tout d'abord de cultiver la levure *Saccharomyces cerevisiae* qui est capable de croître sur glycérol comme seule source de carbone et d'énergie. Cependant, plusieurs réseaux de régulation de la répression catabolique semblent être impliqués dans le contrôle du métabolisme du glycérol et très peu d'études ont été publiées.

Nous avons ensuite isolé un microorganisme capable de transformer le glycérol en éthanol : *Paenibacillus macerans*. Alors que le rendement théorique maximum est de 1 mole d'éthanol/ mole soit 0,5 g/g, les premiers travaux ont consisté en l'optimisation des conditions opératoires de culture et un rendement éthanol/glycérol de l'ordre de 0.37 g/g en 10 jours a été obtenu. Malheureusement, la tolérance du microorganisme au glycérol est faible ainsi que la productivité.

Nous nous sommes enfin intéressés à *Escherichia coli*, microorganisme largement utilisé en biotechnologie pour la production de molécules d'intérêt industriel. Quand il croît sur glycérol, il synthétise exclusivement des produits réduits (éthanol et acide formique ou éthanol et hydrogène).

Bien que peu d'articles présentent la fermentation d'*E. coli* sur glycérol, les résultats sont en adéquation avec la stratégie que nous envisageons de développer pour la production d'éthanol sur ce substrat. Le travail envisagé pour la suite sera composé de trois étapes :

1- suppression des voies parasites susceptibles de consommer des équivalents réducteurs sous la forme de NADH et du carbone ce qui aurait pour conséquence de limiter la production d'éthanol : ces voies sont les voies de synthèse du lactate, de l'acétate, et du formate.

2) remplacement du complexe pyruvate déshydrogénase natif (PDHc) par un complexe pyruvate déshydrogénase évolué (PDHc*) isolé précédemment et capable de fonctionner en conditions d'anaérobiose

3) évolution forcée *in vivo* de la souche recombinante en culture continue en milieu minimum avec glycérol.

La stratégie envisagée pour la suite utilise la technique de remplacement/délétion de gènes chromosomique employée de façon routinière au LISBP pour le remplacement de gènes chez *E. coli*.

Valorisation thermochimique du glycérol

Dans le cadre de ce PE, la FJV/VERTBILOR a rassemblé les informations disponibles dans la littérature, relatives à la faisabilité, aux conditions opératoires, ainsi qu'aux produits et rendements obtenus lors de diverses études de valorisation thermochimique du glycérol. Les modèles cinétiques (mécanismes et constantes de vitesse) ainsi que les propriétés thermodynamiques impliquées dans ces différentes voies de valorisation thermochimique du glycérol ont été répertoriés. Les procédés non catalytiques comme la pyrolyse ou la gazéification du glycérol sont des procédés qui peuvent conduire à des produits à haute valeur ajoutée comme l'hydrogène ou le gaz de synthèse, des hydrocarbures légers, mais aussi à d'autres espèces dont l'acroléine dont les proportions dépendent du niveau thermique et qui est un des produits primaires avec l'acétaldéhyde. Les études qui nous ont particulièrement intéressées sont les suivantes :

- la pyrolyse du glycérol dans un réacteur à lit à 400 et 500°C avec et sans azote comme gaz porteur,
- la gazéification du glycérol en phase gazeuse dans un réacteur à écoulement laminaire; cependant, aucune simulation proposée avec un mécanisme complet n'est disponible dans la littérature actuelle,
- la gazéification du glycérol en milieu supercritique (eau à 600°C et sous 340 atm avec différents catalyseurs carbonés).

Une autre des solutions envisagées qui aurait l'avantage d'utiliser des gros tonnages serait de transformer le glycérol pour le rendre incorporable au pool gazole.

En ce qui concerne la production d'hydrogène par vaporeformage catalytique du glycérol, ce PE a permis au LMSPC, de préciser les difficultés techniques liées à la manipulation du glycérol à haute température. Il en ressort clairement que l'un de nos objectifs majeurs est de proposer un catalyseur dopé par un métal noble de façon à doper son activité « basse » température permettant ainsi d'éviter sa décomposition thermique (molécules plus difficiles à reformer) avant sa décomposition catalytique. Nous avons montré d'autre part qu'un rapport eau/glycérol supérieur à 3 (rapport stœchiométrique) permet d'abaisser la température de rendement maximal en hydrogène, à 550 °C pour un rapport 6/1. Ces conditions correspondent parfaitement au procédé actuel de fabrication de biodiesel et permettraient ainsi la valorisation énergétique des deux sous-produits : le glycérol et l'eau.

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)



Responsable scientifique : Anna-Lise THOMANN

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

Le but de notre projet était d'étudier spécifiquement le comportement du W massif sous bombardement d'ions He⁺, dans différents régimes d'interaction. Nous avons développé au GREMI des sources plasma type TCP, dites haute densité, qui peuvent permettre d'atteindre des flux comparables à ce qui est attendu dans ITER. Le plasma est créé dans un gaz d'hélium 3, isotope qui permet sa détection dans le matériau par réactions nucléaires. En polarisant l'échantillon de W, il est possible de faire varier l'énergie cinétique de ces ions et donc d'étudier leur action dans une gamme d'énergie relativement faible (10aines – 100aines eV). Ce régime d'interaction a été comparé à l'implantation d'He à 60keV issus d'un accélérateur électrostatique.

L'étude réalisée à bas flux (6×10^{15} ions/cm²) et énergie moyenne (300eV) a notamment montré que dans ces conditions, la quantité d'He inséré ne pouvait pas être prédite par les calculs de type TRIM, basés sur la physique d'interaction He⁺/W, même dans le cas d'échantillons présentant peu de défauts. Ce résultat peut être en partie attribué au rôle important de la diffusion de l'hélium au niveau des joints de grains (ou de défauts comme les dislocations) dans ce régime d'introduction à l'extrême surface (qq nm) assez mal connu. Le fait que l'insertion soit réalisée par plasma (et non à l'aide d'un faisceau d'ions) peut également être à l'origine de cette divergence, même si les conditions expérimentales ont été choisies pour que les ions He⁺ soit l'espèce majoritaire en interaction avec la surface du tungstène.

Un autre résultat important de cette étude est la détection par PAS (annihilation des positons) de volumes libres en surface du W après introduction d'hélium par plasma, alors que l'énergie transmise aux atomes de W par collision avec les ions He est inférieure au seuil de déplacement. Afin de vérifier la valeur de ce seuil dans nos conditions, des introductions de He seront réalisées à énergie cinétique inférieure (tension de polarisation des échantillons plus faible). Une autre hypothèse avancée est l'agglomération de l'hélium présent à l'extrême surface qui provoquerait la formation de lacunes ou de dislocations.

L'étude de la désorption de He après recuit s'est avérée particulièrement intéressante. Elle a mis en évidence une différence de comportement selon le mode d'introduction de He dans le W (exposition plasma, 300eV ou implantation à 60keV), ce qui prouve que les atomes He ne sont pas localisés aux mêmes endroits dans la structure. Dans le cas de l'implantation à 60keV, la désorption débute à 1500K ce qui correspond au seuil dissociation de He présent dans des lacunes monoatomiques. Après exposition plasma, la désorption commence juste au dessus de la température ambiante, ce qui est attribué à des atomes d'hélium présents dans des sites différents (en sites interstitiels créés lorsque le réseau du W est déformé). Dans les deux cas une part de He reste dans la structure pour des températures supérieures (jusqu'à 1873K) indiquant que He est également présent sous d'autres formes comme des complexes Hex-Vn.

Ce travail a permis d'apporter des éléments pour la compréhension de l'insertion de l'hélium dans le W dans des régimes très différents, dont certains proches de ce qui est attendu dans ITER. Ces résultats serviront de données pour alimenter des calculs pour la prédiction du comportement de l'He dans le W du DIVERTOR.

Thermoélectricité à basse température. Etude exploratoire de nouveaux matériaux pour la conversion thermoélectrique dans la gamme 100-200 °C.

Responsable scientifique : Didier RAVOT



RAVOT Didier, Institut Charles Gerhardt ICGM, CNRS, UMII, pl. E. Bataillon, 34000 MONTPELLIER
CHAPUT Laurent, Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique, UMR7014, 4 rue des Frères
Lumière, 68093 MULHOUSE
TEDENAC Jean-Claude, Institut Charles Gerhardt ICGM, CNRS, UMII, pl. E. Bataillon, 34000
MONTPELLIER

La génération d'électricité à partir de chaleur perdue aux moyens de modules thermoélectriques apparaît à ce jour comme un réservoir d'énergie "verte". Parmi toutes les sources de chaleur perdue par l'industrie, une partie importante se situe dans la gamme 100-200 °C, domaine de température dans lequel il n'existe pas, à l'heure actuelle, de matériau thermoélectrique performant. L'étude préliminaire qui a fait l'objet du présent financement avait donc pour but la recherche et la définition de nouveaux matériaux thermoélectriques performants pour utilisation dans la gamme de température 100-200 °C.

Un bon rendement de conversion thermoélectrique nécessite une faible conductivité thermique associée à une conductivité électrique la plus élevée possible. Ces caractéristiques peuvent coexister dans des matériaux possédant une structure cristallographique complexe et des atomes lourds (terres rares) faiblement liés. Ces considérations nous ont conduits à l'étude du système ternaire Ce-Ni-In.

Le diagramme ternaire publié en 1998 contient treize phases ternaires [1] mais, dans les conditions que nous avons utilisées, seules trois compositions ont conduit à des échantillons monophasés: $Ce_5Ni_6In_{11}$, $CeNi_{0.25}In_{1.75}$ et Ce_2Ni_2In dont les compositions mesurées sont très proches des compositions souhaitées. La caractérisation physique incluait mesures magnétiques et électriques. Nous montrons que Ce_2Ni_2In est un métal de Pauli. Le cérium s'y trouve dans un état non magnétique ce qui traduit le caractère fermion lourd favorable à de bonnes propriétés thermoélectriques. Les dépendances en température du coefficient Seebeck et de la résistivité électrique de Ce_2Ni_2In ont été mesurées et calculées. On obtient un accord raisonnable avec l'expérience, mais seulement lorsque les diffusions des électrons spd par les électrons f sont explicitement prises en compte. Ceci confirme le caractère "fermions lourds" du composé. En effet à l'issue d'un calcul DFT nous obtenons un pic d'état f situé au dessus du niveau de Fermi, ainsi qu'une bande Ni-Ce coupant E_f . Ceci tend à indiquer un comportement de valence non entière. Pour améliorer le calcul, nous devons renormaliser la fonction spectrale de cette bande à l'aide du modèle de Anderson (ceci a été réalisé en utilisant la valeur expérimentale de S à T=300K).

Pour confirmer ce résultat, l'étude expérimentale et théorique de La_2Ni_2In , qui ne contient pas d'électrons localisés, été entreprise. Le coefficient de Seebeck expérimental présente une dépendance en température proche de celle calculée pour la direction S_{xx} : un maximum est observé, beaucoup plus faible, il est vrai, d'après le calcul que d'après l'expérience. Les calculs devront donc être affinés pour mieux prendre en compte les effets de corrélations électroniques. Du côté expérimental, l'étude pourra alors être étendue au cas de matériaux plus complexes contenant plusieurs terres rares, magnétiques ou non, et également en réalisant des substitutions sur le site du nickel ou du cérium. Ceci nous permettant de "contrôler" l'intensité des corrélations magnétiques, de mieux comprendre l'état de valence du cérium et, par voie de conséquence, d'améliorer les performances thermoélectriques.

[1] Ya. M. Kalychak, Ukr. Khim. 64 (1998) 15-20

Procédé d'Elaboration Spray plasma pour électrode Photovoltaïque



Responsable scientifique : Mehrdad NIKRAVECH

NIKRAVECH Mehrdad, LIMHP CNRS UPR 1311 – Institut Galilée Université Paris 13, 93430 Villetaneuse

MUSEUR Luc, LPL. Laboratoire de physique des lasers. UMR 7538, Institut Galilée, Université Paris 13, 93430 Villetaneuse

ROCA I CABARROCAS Péré, Laboratoire des Interfaces et Couches Minces - LPICM. UMR 7647, LPICM - Ecole Polytechnique, Palaiseau 91128

Ce projet, démarré en 2009, a pour objectif de démontrer la faisabilité de la réalisation d'une cellule photovoltaïque à partir d'électrodes transparentes (TOC) en ZnO et de couches p-i-n en silicium réalisées par une **filière entièrement plasma permettant de réduire le nombre de technologies employées et de supprimer certaines étapes dans les procédés actuels de fabrication de cellules à base de couches minces de silicium.**

Les cellules photovoltaïques à base de couches minces de silicium représentent actuellement plus de 5% de la production photovoltaïque dans le monde. Cette valeur tend à progresser du fait d'une part de l'augmentation du prix du silicium et d'autre part de l'augmentation, de 7 à 10%, du rendement de conversion énergétique de ces cellules. Les développements récents font état de l'utilisation du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et microcristallin (μ -Si:H) en tant que couches actives dans des structures dites superstrate (substrat verre/ conducteur transparent/silicium p-i-n/conducteur transparent/métal). Si les avancées technologiques et scientifiques concernant le silicium sont considérables beaucoup de progrès restent à faire pour la mise au point du film conducteur transparent situé entre le verre et la couche de silicium. Cette couche qui est en effet exposée au rayonnement solaire doit permettre le piégeage et le passage des photons jusqu'au matériau absorbant. Elle doit également permettre la collecte et la conduction du courant électrique issu du matériau absorbant. Les oxydes métalliques dopés sont considérés comme les plus adaptés pour former les oxydes conducteurs transparents (TCO) des cellules photovoltaïques.

L'intérêt pour le ZnO en tant que TCO réside dans le fait que cet oxyde présente une réactivité très faible vis-à-vis de l'hydrogène plasma utilisé lors de l'élaboration de la couche de silicium. Cet avantage décisif fait du ZnO dopé à l'aluminium le matériau incontournable pour constituer l'électrode transparente des cellules photovoltaïques à couches minces de silicium.

Il existe deux paramètres principaux qui conditionnent les caractéristiques des films pour les applications photovoltaïques : la résistivité et la transmittance. Parmi les méthodes d'élaboration les plus employées on peut citer le spray pyrolyse, les dépôts en phase vapeur ou liquide, la méthode sol-gel, la pulvérisation et le dépôt par ablation laser de cibles massives.

Cependant aucune de ces techniques ne permet de satisfaire l'ensemble des exigences requises. Les méthodes basées sur l'utilisation des plasmas semblent cependant les mieux adaptées du fait de la facilité de leur intégration dans une chaîne de fabrication du silicium μ -cristallin.

Nous avons développé un nouveau procédé Spray plasma pour la production de perovskite nano structuré à stoechiométrie définie. Nous avons réussi à élaborer des dépôts transparents et nano-structurés d'oxyde de zinc sur substrats en verre à des températures entre 200 et 350 °C. Les couches de ZnO obtenues présentent une croissance selon l'axe c de façon contrôlée. L'épaisseur des films de l'ordre de 100 nm dépend essentiellement du débit de pompage et de la puissance plasma. Les observations au MEB confirment la possibilité de maîtriser la rugosité de surface en ajustant les paramètres du procédé. Dans une série d'expériences nous avons réalisé des dépôts de ZnO comportant des nano parois constituant des nano cavités qui sont connues dans la littérature récente pour leur propriété de piégeage de la lumière. Les calculs réalisés sur les diffractogrammes RDX en accord avec les observations AFM montrent la formation de cristallites de dimensions situées entre 25 et 35 nm. Ce dispositif montre donc une très forte potentialité pour l'élaboration des TOC.

A l'heure actuelle ce procédé est en cours d'amélioration. Nous avons obtenu le financement d'une thèse de doctorat. Un nouveau réacteur utilisant un nouveau générateur plasma est en fabrication.

Dissociation thermochimique et recyclage du CO₂ en combustible solaire



Responsable scientifique : Stéphane ABANADES

ABANADES Stéphane, LEGAL Alex, CHAMBON Marc, BECHE Eric, FLAMANT Gilles, Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (CNRS-PROMES), UPR 8521, 7 Rue du Four Solaire, 66120 FONT-ROMEU
AYRAL André, JULBE Anne, VAN Der LEE Arie, Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER

La réduction des émissions de CO₂ implique à long terme une réduction importante de l'utilisation des énergies fossiles et un recours plus important aux énergies non émettrices de GES. Aujourd'hui, une solution de transition proposée est la capture et la séquestration du CO₂ dans des formations géologiques ou dans les océans, mais la sûreté à long terme de ce type de stockage doit être garantie. En tant que solution alternative et durable, l'étude a pour objectif global de développer des procédés thermochimiques solaires innovants permettant de recycler et de valoriser le CO₂ émis par les procédés industriels.

Le projet vise à réduire CO₂ en une molécule plus réactive CO, c'est-à-dire à redonner à la molécule un potentiel énergétique grâce à l'énergie solaire, pour permettre sa conversion finale en combustible liquide. La décomposition thermique directe du CO₂ nécessite des températures supérieures à 2500°C pour obtenir des taux de dissociation significatifs. L'approche proposée doit permettre une diminution importante de la température de dissociation du CO₂ par la mise en œuvre d'un procédé redox cyclique. Les réactifs proposés sont des oxydes métalliques permettant de produire CO et O₂ séparément en deux étapes distinctes (ce qui écarte le risque de recombinaison) et à un niveau de température modéré. Selon ce principe, l'oxyde métallique subit une réduction thermique libérant ainsi l'oxygène de son réseau cristallin dans une première étape (étape solaire), puis le sous oxyde réduit dissocie CO₂ en captant l'oxygène (génération CO). L'oxyde métallique est ensuite recyclé dans l'étape 1, donc il n'est pas consommé dans le procédé. Il peut donc être considéré comme « catalyseur » pour la réaction de dissociation de CO₂.

Réduction solaire (1) : $M_xO_y \rightarrow M_xO_{y-1} + \frac{1}{2} O_2$ (endothermique, T₁)

Génération CO (2) : $M_xO_{y-1} + CO_2 \rightarrow M_xO_y + CO$ (exothermique, T₂)

L'objectif est d'utiliser l'énergie solaire concentrée en tant que source de chaleur à haute température. Ce nouveau procédé consomme uniquement CO₂ en le valorisant, ce qui est une solution alternative à sa séquestration. La faisabilité d'un tel concept doit maintenant être démontrée.

Le CO produit peut ensuite être utilisé pour produire H₂ dans la réaction de shift exothermique (CO + H₂O → CO₂ + H₂, ΔH° = -41 kJ/mol) ou bien permettre de stocker H₂ via une synthèse Fischer-Tropsch pour produire un carburant liquide. Ainsi, le développement du procédé solaire proposé n'est pas dépendant de l'émergence d'une future économie de l'hydrogène. En effet, les combustibles synthétisés par Fischer-Tropsch sont compatibles avec les infrastructures existantes et le marché actuel, ce qui justifie le développement d'un tel procédé solaire de valorisation du CO₂, parallèlement aux procédés propres de production d'hydrogène. Le procédé global qui convertit l'eau et le CO₂ en combustible solaire, permet d'inverser le processus de combustion habituel, fermant ainsi le cycle du carbone.

Les travaux proposés dans ce projet ont pour objectifs l'identification et la caractérisation des systèmes thermochimiques conduisant à la conversion de CO₂, et la mise au point de nouveaux matériaux réactifs (oxydes mixtes). Deux types de systèmes redox sont proposés : les oxydes simples opérant dans le domaine de température 1500-1800°C (par exemple, ZnO/Zn, SnO₂/SnO) et les oxydes mixtes comme les ferrites. Ces derniers sont proposés car la température maximale du procédé pourrait être de l'ordre de 1400°C. Concernant les systèmes comme ZnO/Zn et SnO₂/SnO, l'étude concernera (1) l'étape de réduction à haute température afin de définir les conditions opératoires (T, P, trempe), et (2) l'étape de dissociation de CO₂ (rendements et cinétiques chimiques). Concernant les oxydes mixtes, des méthodes de synthèse de matériaux actifs seront développées. La réactivité de ces matériaux pour la dissociation de CO₂ sera étudiée, puis ces oxydes mixtes seront imprégnés sur/dans des supports céramique poreux jouant le rôle de récepteur solaire.

Intensification des transferts dans les pompes à chaleur thermoélectriques



Responsable scientifique : Julien RAMOUSSE

RAMOUSSE Julien, FRAISSE Gilles, LUO Lingai, Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE), FRE 3220, 73376 LE BOURGET-DU-LAC

GOUPIL Christophe, Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), UMR 6508, 14050 CAEN

Face aux profondes mutations climatiques actuelles, il est nécessaire de mettre en place une politique énergétique efficace, particulièrement dans le secteur du bâtiment puisqu'il représente actuellement en France 43 % de l'énergie consommée et 25 % des émissions de CO₂. L'enjeu d'utiliser des systèmes de chauffage et de refroidissement des bâtiments à faible impact environnemental, tels que les systèmes thermoélectriques, est donc primordial.

La solution thermoélectrique devient compétitive en terme de coefficient de performance (COP) lorsque la différence de température entre ses deux faces (chaude et froide) est faible. Ces systèmes sont particulièrement adaptés aux applications Bâtiments Basse Consommation, où les besoins de puissance thermique seront limités et les écarts de température mis en jeu relativement faibles. Comparativement aux pompes à chaleur thermodynamiques classiques, on peut lister les principaux avantages suivants : l'absence de fluide frigorigène à fort potentiel de réchauffement global, l'absence de pièces en mouvement donc de bruit, un fort potentiel dans la miniaturisation et la délocalisation de la production de chaud et/ou de froid et leur réversibilité (production de chaleur ou de froid).

Le pompage et la restitution de l'énergie thermique aux niveaux des deux faces de la Cellule à Effet Peltier nécessitent l'utilisation d'un échangeur thermique pour chaque face. Ces échangeurs doivent assurer les transferts thermiques de fortes densités de flux thermique (puissance modérée sur des petites surfaces), de la CEP vers l'émetteur de chauffage et de rafraîchissement. C'est ce dernier verrou que le présent projet vise à lever, grâce à l'intensification des échanges thermiques dans le système. Ainsi, la performance de la pompe à chaleur thermoélectrique est liée à la performance de la CEP mais aussi à la performance des échangeurs thermiques associés à cette CEP.

Le présent projet vise ainsi à intensifier les transferts de chaleur dans les systèmes thermoélectriques dédiés aux applications de type « pompe à chaleur » en vue d'améliorer leur efficacité énergétique, tout en limitant les pertes de charges dans les échangeurs. L'enjeu d'une telle étude est de généraliser l'utilisation de systèmes thermoélectriques en mode Peltier par l'optimisation de l'efficacité énergétique de ces systèmes dithermes réversibles.

Afin de mener à bien ce projet, trois actions ont été retenues :

- Etat de l'art des configurations de pompes à chaleur thermoélectriques : Cette première action constitue la base de réflexion de ce projet. Il s'agit d'identifier les différentes configurations proposées dans la littérature et leur performance respective, afin de mener notre réflexion sur l'intensification des transferts dans ces systèmes.
- Intensification des transferts dans les échangeurs couplés aux modules thermoélectriques : L'objectif de cette action est de proposer une conception innovante d'échangeurs adaptés aux pompes à chaleur thermoélectriques. Le principal verrou de ces systèmes est la faible efficacité de transfert thermique, du fait des fortes densités de puissances mises en jeu. L'intensification des transferts consiste alors à augmenter les flux thermiques échangés dans ces systèmes, avec l'aide de l'approche constructale et/ou l'approche par automates cellulaires.
- Identification des critères objectifs de performances du système global : Cette étude se traduira par l'établissement d'un ensemble de critères objectifs d'évaluation des performances du système qui permettront d'orienter les choix technologiques en fonction de l'application désirée. Du fait de l'aspect multiphysique d'un tel système, l'approche multi-critères proposée doit intégrer de nombreux paramètres, tels que la puissance thermique échangée (d'un point de vue global et surfacique), les performances (en terme de coefficient de performances), les coefficients d'échanges (globaux ou locaux), les pertes de charge dans les échangeurs, le couplage thermique en fonction de la nature des sources de chaleur, ou encore l'encombrement.

Production d'énergie décarbonée - projets de recherche

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



VERSION 2008

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.

Thermoélectricité pour la récupération d'énergie



Responsable scientifique : Antoine MAIGNAN

Antoine MAIGNAN, Laboratoire CRISMAT, UMR6508, 14050 CAEN
DOUMERC Jean-Pierre, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, (ICMCB, UPR 9048), 33608 PESSAC.
GODART Claude, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE-CMTR, UMR 7182), 94320 THIAIS.
LUO Lingai, LOCIE, Laboratoire d'Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE, EA 3704), 73376 Le Bourget du Lac.
SCHERRER Hubert, Laboratoire de Physique des Matériaux, (LPM, UMR 7556), INPL, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, 54042 NANCY.
TEDENAC Jean-Claude, Institut Charles Gerhardt Montpellier, (ICG, UMR 5253). Université Montpellier 2, 34095 Montpellier.

Le projet Thermoélectrorécup s'est donné pour objectifs de contribuer au développement de la thématique thermoélectricité au travers d'un projet interdisciplinaire impliquant plusieurs laboratoires répartis sur le territoire. L'objectif final pour ce projet étant la réalisation de modules thermoélectriques opérationnels et caractérisés. Les principales actions étaient :

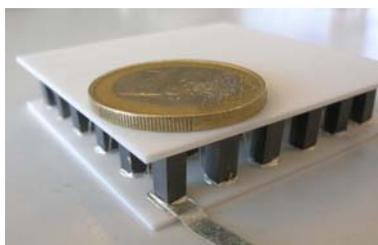
- Réalisation et optimisation de matériaux thermoélectriques, intermétalliques et oxydes.
- Modélisation thermique et électrique du comportement de dispositifs.
- Réalisation et caractérisation de modules thermoélectriques.

En ce qui concerne la synthèse de nouveaux matériaux de type oxyde, il a pu être démontré le rôle principal joué par la tenue de dégénérescence de spin et d'orbitale pour rendre compte des valeurs de coefficients Seebeck, avec comparaison entre les phases cobaltites et de rhodates isostructuraux. De plus, la comparaison de phases de type A_xCoO_2 avec différents alcalins A a montré l'importance des phénomènes d'ordre des cations A^+ dans l'espace de l'interfeuillet sur les propriétés. Du point de vue des matériaux de type intermétallique l'attention a été portée sur les phases de Zintl Zn_3Sb_4 qui présentent une conductivité thermique très faible. Une étude de la phase $FeSi_2\beta$ a aussi été menée, permettant de démontrer les potentialités de ce matériau peu onéreux et non polluant. Cette étude a été poursuivie jusqu'à la réalisation de modules.

Les principales difficultés rencontrées concernent la mise en œuvre technologique de ces matériaux, en particulier les oxydes, qui présentent des difficultés d'assemblage caractéristique de dispositifs destinés aux hautes températures ($T > 1000K$). Le comportement électrique des jonction métal-oxyde reste aussi un point bloquant important.

La modélisation du comportement des dispositifs thermoélectrique est un sujet ancien qui a été revisité dans le cadre de ce programme dans un esprit de mise en œuvre pratique. L'accent a été porté sur une modélisation visant à rester à proximité des propriétés des matériaux en prenant en compte les dépendances thermiques locales évitant ainsi les réponses de type comportement moyen. Cette démarche a permis d'obtenir des modèles compacts et proches des performances mesurées tout en gardant une lisibilité du modèle. A la suite une modélisation thermodynamique a été entreprise sur la base d'une approche-force-flux. Ce travail est encore en développement et doit permettre, à terme, d'établir une description globale reliant les comportements micro et macroscopique. Ces travaux se poursuivent dans le cadre du programme exploratoire INPACT.

La réalisation de module thermoélectrique a été mise en œuvre pour les matériaux oxydes. En effet, encore peu utilisés du point de vue des applications actuelles, ils présentent un potentiel pour les applications à haute température ($> 1000K$). Si la stabilité chimique et thermique de ces matériaux ne pose aucun problème, il n'en est pas de même de la tenue au vieillissement de modules complets. La présente étude a permis d'identifier les problématiques de contacts thermiques et électriques. Ces travaux initiaux se poursuivent actuellement dans le cadre du programme de recherche OTGEHT.



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



BARTHE Marie-France, LHUILLIER Pierre-Emile, SAUVAGE Thierry, CEMHTI CNRS, UPR3079, Université d'Orléans, 45071 Orléans

BECQUART Charlotte, DOMAIN Christophe, LMPGM, Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR 8517.

CHENE Jacques, Equipe CEA/CNRS H/matériaux, UMR8587, LECA, CEA Saclay

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, le **tungstène** est envisagé pour recouvrir le « divertor » un des éléments qui fera face au plasma, et 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 CEMHTI, 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.

Différents résultats ont été obtenus depuis le début de ce projet. Les propriétés (stabilité, énergie de dissociation) des amas lacunaires et de leurs complexes avec l'hydrogène et l'hélium (HexHyVz) ont été calculées. Le programme de simulation basé sur le code « Object Kinetic Monte Carlo » est implémenté pour modéliser le comportement de l'hélium en présence de défauts générés par l'irradiation (lacunes et complexes, interstitiels et amas). Les premiers résultats de calculs de désorption d'hélium montrent un bon accord avec des expériences choisies dans la littérature.

Concernant le comportement des défauts induits par implantation dans le tungstène, des expériences de spectroscopie d'annihilation de positons ont permis d'identifier de manière univoque la nature des défauts induits dans le tungstène et de déterminer leur caractéristiques d'annihilation. Les défauts lacunaires induits entre 0 et 700nm par implantation d'ions ^3He de 800 keV à des fluences entre 10^{15} et 510^{16}cm^{-2} sont majoritairement des mono lacunes de tungstène. En corollaire, l'étude du comportement de ces défauts en fonction de la température a confirmé que le stade de recuit observable vers 250°C – 300°C est lié à l'agglomération des mono lacunes de tungstène en clusters dont la taille peut dépendre de la quantité préexistante de défauts. Par ailleurs, l'étude du comportement de l'hélium a permis de comparer la désorption de l'hélium implanté sous différentes conditions de fluence et d'énergie dans le tungstène. Il a été montré que l'hélium implanté à moyenne énergie (60keV) à la fluence de 2.10^{13}cm^{-2} se trouve fortement piégé dans le matériau puisqu'il n'est désorbé qu'à partir de 1200°C, alors qu'à basse énergie (0.3 keV) l'hélium est très peu piégé et sa désorption intervient dès 150°C. Enfin, dans des conditions d'implantation d'hélium à 500 keV à la fluence de 10^{16}cm^{-2} , des observations au microscope électronique à transmission ont permis de confirmer la formation de bulles d'He après recuit à 1500°C. Celles-ci se forment préférentiellement aux joints de grain dans des bulles de taille supérieure à 20 nm. Certaines de ces données expérimentales sont en cours d'exploitation dans l'objectif de parfaire le programme qui devrait permettre de simuler le comportement de He

Concernant le comportement de l'hydrogène l'étude comparée d'échantillons deutérés par implantation et par hydrogénation cathodique montre qu'une fraction importante du deutérium introduit par implantation reste piégé à 300°C sur les défauts d'irradiation formés lors de l'implantation.

NANOMatériaux oxydes pour DISpositifs electrochromes et photovoltaïques FLEXibles



Responsable scientifique : Thierry TOUPANCE

OLIVIER Céline et NICOLAS Yohann, Institut des Sciences Moléculaires (ISM UMR 5255 CNRS), Université Bordeaux 1, 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex.

CAMPET Guy et DELVILLE Marie-Hélène, Institut de Chimie de la Matière Condensée, UPR 9048, Avenue Albert Schweitzer, 33 608 Pessac.

HIRSCH Lionel, Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS UMR 5218 CNRS), ENSCPB, 16 Avenue Pey-Berland, 33 607 Pessac.

Ce projet transverse propose d'associer les savoir-faire de trois laboratoires aquitains, l'ISM, de l'IMS et de l'ICMCB, en termes de synthèse de **nanoparticules semi-conductrices fonctionnalisées**, d'élaboration de matériaux hybrides organiques-inorganiques, d'électrodes métalliques transparentes sur substrats souples et de caractérisations de dispositifs électrochromes et photovoltaïques. Le but est de développer une nouvelle voie, **compatible avec les supports plastiques**, pour **la réalisation de systèmes photovoltaïques et électrochromes hybrides** à base de nanoparticules obtenues par de nouvelles voies liquides. Cette technologie est basée sur des oxydes semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2) ou le dioxyde de manganèse (MnO_2) et les systèmes composites correspondants. L'objectif des recherches est de préparer ces matériaux à basse température à l'échelle nanométrique afin de développer une surface photo- et électrochimiquement active élevée, conduisant de ce fait à des performances électrochromes et/ou photovoltaïques accrues. Ces dernières seront évaluées sur des matériaux déposés en films minces et homogènes, sur substrats conducteurs flexibles. Suite aux premiers travaux effectués sur le dioxyde de titane, les premiers résultats sur le dioxyde d'étain seront présentés au cours de ce colloque.

Intensification des transferts dans les récepteurs solaires à gaz pressurisé à haute température



Responsable scientifique : Gilles FLAMANT

Gilles FLAMANT, PROMES-CNRS, laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire, UPR8521, 66120 Font Romeu.

Lingai LUO, LOCIE-CNRS-Univ. Savoie, Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement, FRE 3220, Polytech'Savoie, 73376 Le Bourget du lac.

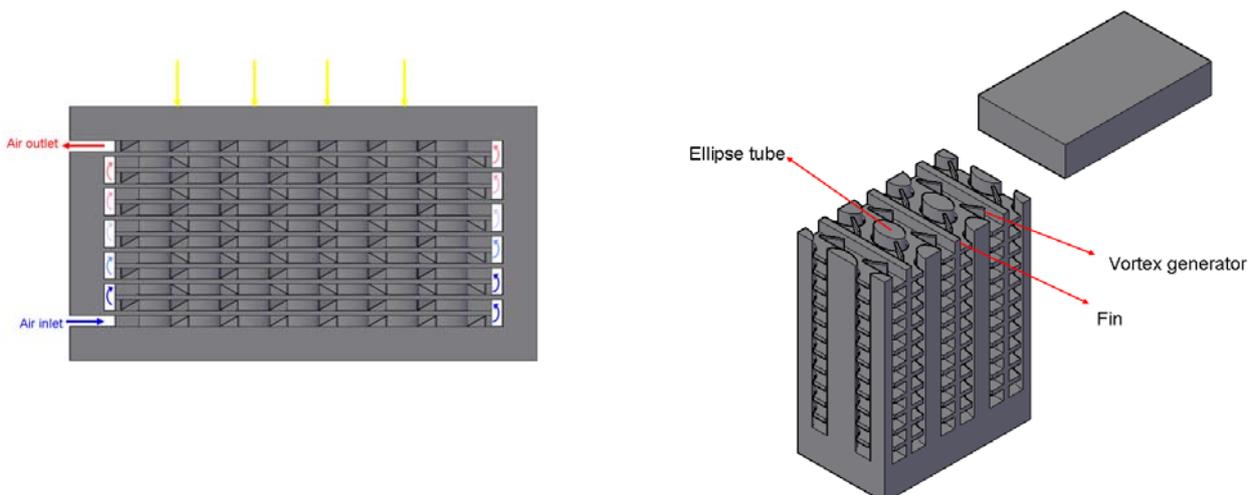
Igor SMUROV, DIPI, Diagnostic et Imagerie des Procédés Industriels, EA 3719, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE), 42023 Saint-Etienne

Dans ce projet de recherche on développe des nouveaux concepts de récepteurs solaires haute température / haute efficacité (principe des échangeurs compacts) tout en imposant des pertes de charge réduites au fluide (gaz sous pression). A la fin du projet des micro-récepteurs solaires seront testés et qualifiés.

Il vise à atteindre trois objectifs majeurs :

- ▶ **Développer des outils de conception** des récepteurs solaires à haute température à partir des concepts des échangeurs compacts en assurant une distribution du fluide homogène, une faible perte de charge et un coefficient de transfert fluide-paroi élevé. Les géométries (surfaces microstructurées) permettant d'obtenir des coefficients de transfert équivalents de l'ordre de 2000 à 3000 W/m²K (par unité de surface récepteur solaire) seront étudiées.
- ▶ **Fabriquer des microrécepteurs solaires** par une technologie originale : le frittage laser. Des microrécepteurs (quelques cm de diamètre) en Inconel, cermet et multi-matériaux seront fabriqués.
- ▶ **Qualifier les performances des récepteurs solaires** dans une vaste gamme de conditions expérimentales à l'aide de fours solaires (récepteurs en Inconel : 600°C-900°C, récepteur en cermet : 900°C-1300°C ; densités de flux solaire dans la gamme 500 kW/m² – 1MW/m²).

Exemple de solution proposée



Optimisation Technologique d'Oxydes pour la Génération Electrique Haute Température



Responsable scientifique : *Christophe GOUPIL*

Christophe GOUPIL, Laboratoire CRISMAT, UMR6508, 6 boulevard Maréchal Juin, 14050 CAEN
FRAISSE Gilles, LOCIE, Laboratoire d'Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE, EA 3704), Campus scientifique Savoie Technolac, 73376 Le Bourget du Lac.
POLLET Michaël, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, (ICMCB, UPR 9048), 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 PESSAC.

Dans la perspective d'une réduction drastique des émissions de gaz à effet de serre, toutes les voies de production d'énergie « propre » ou de réduction de consommation énergétique doivent être explorées. Ainsi la génération d'électricité à partir de chaleur perdue aux moyens de modules thermoélectriques (effet Seebeck) représente un réservoir d'énergie « propre » conséquent. Les secteurs d'application envisageables sont l'automobile (gaz d'échappement, moteur), l'industrie (efficacité industrielle) et le bâtiment (chaudières).

Au niveau du développement technologique, bien que l'efficacité de la plupart des prototypes soit faible, de l'ordre de 5% il existe une demande croissante pour la génération d'énergie électrique par récupération de chaleur sur les moteurs thermiques des automobiles ou lors de la combustion de déchets ménagers par exemple. Le « déchet thermique » devient un enjeu de valorisation et les seuls concurrents aux systèmes thermoélectriques sont les machines de type Rankine, qui, pour la plupart des applications moyenne puissance ne présentent pas d'efficacités supérieures.

La cible haute température est naturellement la plus convoitée pour les applications car elle permet de travailler avec une différence de température importante qui conduit à une production de puissance importante puisque dépendant quadratiquement de cette différence. Dans ce contexte, les matériaux oxydes, qui peuvent aisément fonctionner jusque 1000°C, offrent des avantages certains en termes de stabilité thermique, chimique et mécanique, de coût et de toxicité.

Il est clair que ces atouts sont loin d'être négligeables et les oxydes thermoélectriques seront donc appelés à jouer un rôle certain dans la production thermoélectrique.

Ces différents atouts ne contrebalancent cependant pas totalement les faibles efficacités des dispositifs à base d'oxyde en raison de plusieurs verrous technologiques :

- Résistances de contact électriques élevées résultant de l'inadaptation entre matériaux thermoélectriques et matériau d'électrode.
- Résistances de contact thermique importantes résultant de procédés d'assemblage dédiés aux applications à basse température et donc inadaptés
- Architectures thermique et géométrique des dispositifs totalement inadaptées à des générateurs haute température.

Il en résulte que :

- Une fraction importante du travail électrique produit est perdu par effet Joule dans le dispositif.
- La puissance thermique traversant est réduite du fait d'un ancrage thermique souvent médiocre.
- Les problématiques de convection et surtout de rayonnement sont mal considérées.

Les objectifs du présent projet concernent l'exploration de voies de mise en œuvre novatrices de module thermoélectriques, et plus particulièrement de l'étude des interfaces matériaux-électrodes.

Loin d'être une simple prise en compte de paramètres technologiques et finalisés, les objectifs du projet sont les suivants :

1. Optimisation des contacts électriques par une formulation optimale de l'interface Métal-Oxyde.
2. Caractérisation électrique, thermique et mécanique systématique pour l'optimisation de la fiabilité des dispositifs.
3. Optimisation d'architecture des dispositifs et modélisation adaptée aux hautes températures.

Ce projet interdisciplinaire est porté par les trois laboratoires CRISMAT-CNRT (Conception et Réalisation de dispositifs), ICMCB (formulation et optimisation des interfaces) et LOCIE (modélisation thermique et thermodynamique).



GONTERO-MEUNIER Brigitte, Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (UPR 9036) CNRS, 31 chemin Joseph Aiguier 13 009 MARSEILLE

CARRIERE Frédéric, Enzymologie Interfaciale et Physiologie de la Lipolyse (UPR 90 25)) CNRS, 31 chemin Joseph Aiguier 13 009 MARSEILLE

ATTEIA Ariane, COURCELLE Carine, Julia FELIU, CDD (6 mois) Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (UPR 9036) CNRS, 31 chemin Joseph Aiguier 13 009 MARSEILLE

ROBERT Sylvie, AMARA Sawsan, Enzymologie Interfaciale et Physiologie de la Lipolyse (UPR 90 25) CNRS, 31 chemin Joseph Aiguier 13 009 MARSEILLE

Les diatomées (phytoplancton) ont une importance écologique considérable car elles sont responsables pour environ 25% de la fixation du carbone à la surface du globe. Elles contribuent donc à une diminution de l'effet de serre. Peu d'études biochimiques cependant leur sont dédiées bien que depuis peu de temps, la communauté scientifique leur accorde un intérêt croissant à cause de leur rôle écologique mais aussi leurs utilisations potentielles dans le domaine des nanotechnologies et de la production de biocarburant. Récemment, deux génomes de diatomées marines ont été séquencés mais cependant les mécanismes de régulation de ces diatomées n'ont pas été étudiés.

Le projet présenté ici propose donc d'étudier les réponses d'une diatomée, *Asterionella formosa*, en comparaison avec *Chlamydomonas reinhardtii*, à différentes conditions contrôlées en laboratoire. Le but de ce projet étant d'étudier les voies biologiques de ces organismes et leur régulation pour une production optimisée de triglycérides et pour une meilleure assimilation du CO₂

Différentes conditions de culture (lumière, température, concentrations de CO₂ et nutriments) seront analysées et les activités (comme celle de la phosphoribulokinase, de la glycéraldéhyde -3 -phosphate deshydrogénase, enzymes clés du cycle de Calvin, ou encore de la phosphofructokinase, enzyme clé de la glycolyse) seront mesurées.

En parallèle, les lipides totaux seront extraits, séparés et quantifiés, en particulier les TAG, par chromatographie sur couche mince capillaire couplée à la détection par ionisation de flamme (TLC-FIS latroscan) et la composition en acides gras des TAG sera déterminée par chromatographie en phase gazeuse. Pour chacune des conditions testées, les analyses de lipides seront mises en regard des activités enzymatiques mesurées.

L'idée d'utiliser les algues pour produire du biodiesel remonte aux années 1950 et n'est donc pas nouvelle, mais **le but de ce projet** est d'étudier d'un **point de vue biochimique**, les voies biologiques de ces organismes et leur régulation **pour une production et un stockage optimisés de triglycérides et pour une meilleure assimilation du CO₂**. Ce travail biochimique et méthodique sur une diatomée, *A. formosa* est lui tout à fait innovateur.

En parallèle, pour une meilleure compréhension de la régulation du métabolisme du carbone, en collaboration avec un groupe écophysiologiste anglais (Dr Stephen Maberly) du CEH de Lancaster, nous étudions la régulation d'enzymes du cycle de Calvin, en particulier, chez différentes diatomées (*Thalassiosira pseudonana* et *Aulacoseira granulata* e.g.) et plus généralement chez au moins une espèce représentant les Chromalveolates (dinoflagellés, *Alexandrium minutum*, haptophyte, *Emiliana huxleyi*... etc).

Procédé de reformage CH_4+CO_2 et production de gaz de synthèse par le couplage plasma/catalyse



Responsable scientifique : Mehrdad NIKRAVECH

NIKRAVECH Mehrdad, LIMHP CNRS UPR 1311 – Institut Galilée Université Paris 13, 93430 Villetaneuse
SARH Brahim, ICARE (Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement) UPR 3021 –
CNRS, 45071 ORLEANS
BONNAMY Sylvie CRMD (Centre de Recherche sur la Matière Divisée), UMR 6619, CNRS/Université d'Orléans
TATIBOUËT Jean-Michel LACCO (Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique) UMR 6503, CNRS/Université de
Poitiers

Ce projet démarré en 2009 a pour objectif de trouver le couple plasma-catalyseur permettant d'optimiser les rendements matière et énergie du reformage catalytique du méthane en vue de mettre au point des unités de reformage embarquées compactes et légères pour la production de l'hydrogène.

Le développement de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie pour des applications mobiles se heurte à des verrous technologiques majeurs liés en particulier à sa production et son stockage. Une des voies envisagées pour contourner la problématique de la production et du stockage consiste à développer des reformeurs embarqués utilisant une source d'énergie de faible coût et à une faible pression de stockage. Parmi les sources d'hydrogène possibles, le méthane, le principal composé du gaz naturel, est sans aucun doute l'un des hydrocarbures les plus intéressants. Il peut être d'origine biomasse ou fossile. L'oxydation ménagée du méthane ne peut se concevoir qu'en présence de quantité limitée d'oxygène qui peut être apportée sous forme d'oxygène naissant. Cet oxygène naissant peut être apporté par des composés abondants comme par exemple le CO_2 . La valorisation du méthane et le recyclage du CO_2 dans un procédé performant de fabrication du gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$) constituent alors un enjeu énergétique intéressant. L'une des difficultés réside dans le fait que les molécules de méthane et de dioxyde de carbone sont relativement inertes. Leur transformation conjointe par des procédés classiques de catalyse nécessite alors une température élevée ($> 1000 \text{ K}$) qui conduit souvent à la formation de quantités importantes de coke. Les procédés d'excitation par voie plasma et décharges électriques peuvent apporter une réponse satisfaisante à cette problématique car l'énergie nécessaire à la réaction est alors apportée directement par les électrons sans qu'il soit nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à haute température. Les études réalisées depuis plusieurs années montrent qu'il est nécessaire d'associer la réactivité des décharges électriques à celles des catalyseurs pour obtenir des rendements industriellement acceptables.

La démarche que nous adoptons dans ce projet consiste d'une part à développer des catalyseurs de reformage pouvant présenter une activité de type électro-catalytique en présence de décharges électriques et d'autre part, mettre à profit les propriétés des catalyseurs nano structurés pour développer un procédé de reformage par plasma /catalyse embarqué.

Une étude systématique de nouvelles familles de matériaux catalytiques associés à la réactivité des décharges de surface permettrait de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'association plasma/catalyse et d'améliorer les rendements de conversion des procédés utilisant cette association.

Afin de pouvoir élaborer des catalyseurs de craquage nous avons développé un nouveau procédé Spray plasma pour la production de perovskite nano structurée à stoechiométrie définie. Dans ce nouveau procédé les précurseurs de perovskite seront introduits, sous forme d'un aérosol, dans un réacteur plasma HF à température ambiante. Le catalyseur est formé, à la surface des supports d'alumine, sous l'action des espèces réactives du plasma. Nous avons réalisé avec ce dispositif des tests de dépôts d'oxyde de zinc. L'épaisseur des films obtenus est de l'ordre de 100 nm dépendant des paramètres opérationnels. Dans une série d'expériences nous avons réalisé des dépôts de ZnO comportant des nano parois constituant des nano cavités ce qui contribue à l'augmentation de la surface spécifique. Les calculs réalisés sur les diffractogrammes RDX en accord avec les observations AFM montrent la formation de cristallites de dimensions situées entre 25 et 35 nm. Nous envisageons de réaliser dans l'immédiat des dépôts d'oxyde de zinc dopés au cuivre qui semble présenter une activité intéressante vis à vis du méthane. Ensuite cette étude sera étendue à d'autres familles de catalyseurs.

Nous avons également développé un réacteur de décharge de surface en configuration plane afin de réaliser les tests de conversion du mélange CH_4+CO_2 . Pour réaliser le bilan de matière de cette unité nous avons mis en œuvre la technique d'analyse chromatographie micro-GC à deux canaux qui présente l'avantage de la rapidité et de la reproductibilité.

Production de lipides par microalgues : diversité et influence des conditions de culture



Responsable scientifique : Jérémy PRUVOST

Pruvost Jérémy, GEPEA UMR CNRS 6144 (Lab. Génie des Procédés – Environnement – Agroalimentaire), Bd de l'Université, CRTT - BP 406, 44602 Saint-Nazaire
Marty Yanic, CEMCA UMR CNRS 6521 (Laboratoire de Chimie – électrochimie moléculaire et Chimie analytique), UFR Sciences et Techniques, 6 av Le Gorgeu, 29238 Brest
Peltier Gilles, LB3M, UMR 6191 CEA - CNRS - Université Aix Marseille (Laboratoire de Bioénergétique et Biotechnologie des Bactéries et Microalgues), Institut de Biologie Environnementale et Biotechnologie, CEA Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance

L'augmentation constante de la demande en pétrole conjuguée à son épuisement annoncé et les conséquences sur le climat causées par la génération de CO₂ nécessitent de rechercher de nouvelles formes d'énergies renouvelables. Parmi les différentes options envisageables, les microalgues présentent un potentiel élevé pour la production de biodiesel via leur production à grande échelle. Cette bioressource se caractérise toutefois par sa grande diversité, le nombre d'espèces étant estimé à plusieurs centaines de milliers. Ainsi, même si certaines de ces microalgues sont aujourd'hui envisagées comme nouvelle source de lipides pour leur rendement de production supérieur aux plantes oléagineuses, les lipides synthétisés peuvent être de nature diverse aussi bien du point de vue des classes de lipides synthétisés que de leur composition en acides gras.

Le caractère innovant de ce projet réside dans la volonté d'étudier les profils lipidiques complets de différentes souches de microalgues dans la perspective d'une valorisation multiple des lipides produits, notamment pour des applications en tant que biodiesel ou biokérosène. Les espèces ont été choisies parmi les algues d'eau douce et d'eau de mer afin d'obtenir des profils d'acide gras différents. La biodiversité est également étudiée en s'intéressant plus spécifiquement au genre *Chlamydomonas*. Les changements dans les profils lipidiques (répartition par classes de lipides) en fonction de conditions de culture seront étudiés. Les triglycérides (TAG) à vocation bioénergétique seront considérés en priorité et on cherchera à en optimiser leur production en photobioréacteur ainsi que leur extraction en aval. La composition en acides gras des différentes classes de lipides (glycolipides, phospholipides, triglycérides) est également analysée. Cette caractérisation complète des profils lipidiques de diverses microalgues soumises à des conditions de culture variables devrait permettre d'envisager de nouvelles voies de valorisation de la biomasse.

Trois laboratoires sont associés dans le projet :

1. Le LB3M (Laboratoire de Bioénergétique et Biotechnologie des Bactéries et Microalgues) s'intéressera tout particulièrement à définir les voies métaboliques de production des classes de lipides et à étudier la biodiversité des microalgues sur ce point,
2. Le laboratoire GEPEA (Génie des procédés – environnement – agro-alimentaire) s'occupera des caractérisations en photobioréacteurs, afin d'accéder aux productivités (biomasse, lipides donnés) mais également étudier la relation entre paramètres appliqués et profils lipidiques obtenus, en vue d'une meilleure compréhension du métabolisme et de la mise en place d'un forçage physiologique.
3. Le laboratoire CEMCA (Chimie – électrochimie moléculaire et Chimie analytique) apportera son expertise dans l'analyse des compositions lipidiques, appliquée ici aux diverses souches sélectionnées pour ce projet. L'objectif sera de mettre en place une analyse précise, moléculaire, classe par classe, acides gras par acides gras, des différents lipides produits, modifiés, etc.

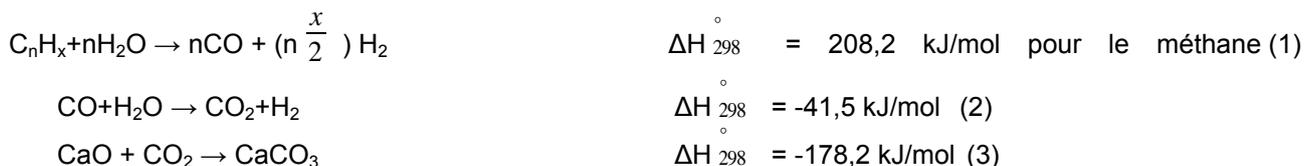
Capture de CO₂ associée aux réactions catalytiques de pyrolyse /gazéification de Miscanthus ou de mélange Miscanthus /bois



Responsable scientifique : Alain KIENNEMANN

ROGAUME Yann, LERMAB (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois) Université Henri Poincaré Nancy, BP1041 EPINAL
GRUBER René, LCME (Laboratoire de Chimie et de Méthodologie pour l'Environnement, EA 4164) Université Paul Verlaine METZ 57078
KIENNEMANN Alain, COURSON Claire, LMSPC (Laboratoire Matériaux, Surfaces, Procédés pour la Catalyse) UMR CNRS 7515 Université de Strasbourg, 67087 STRASBOURG

L'objectif général du projet est la réduction du contenu carbone de l'offre énergétique par optimisation de la conversion thermochimique du carbone en valorisant la biomasse lignocellulosique et en favorisant la capture de CO₂ pour une concentration de celui-ci dans une partie des effluents gazeux. Le projet a pour ambition de favoriser une nouvelle source d'approvisionnement de matière énergétique : le Miscanthus Giganteus (utilisé seul ou couplé avec du bois) pour une valorisation maximale de l'ensemble de la plante vers la production de gaz de synthèse par un procédé de pyrolyse/gazéification par la vapeur d'eau. Le bilan très endothermique du procédé (Equations 1 et 2) sera fortement amélioré par la capture de CO₂ via un oxyde d'alcalino-terreux (Equation 3).



Le programme sera réalisé par trois équipes au savoir-faire complémentaire. Le LERMAB de Nancy (Dr Yann Rogaume) sera chargé du développement du réacteur à lit fluidisé dense et de la réalisation des essais de pyrolyse/gazéification. Le LCME de Metz (Pr. René Gruber) sera en charge de la caractérisation des ressources naturelles (Miscanthus, bois), du conditionnement et de la mise en forme de cette ressource (mise sous forme de granulés de dimension en adéquation avec le réacteur développé) et de l'analyse des sous-produits formés (goudrons). Le LMSPC (Dr. Claire Courson, Pr. Alain Kiennemann) sera chargé de développer un système catalytique performant pour la pyrolyse/gazéification favorisant également la réaction de conversion de gaz à l'eau. Pour cela un catalyseur métallique à base de fer, peu coûteux et non toxique, a été choisi. Le LMSPC travaillera également sur l'obtention de CaO dont la capacité d'adsorption de CO₂ devra être optimale et stable dans le temps. La thèse devra donc réaliser les objectifs du projet PYCATMIS concernant la mise au point d'un matériau adsorbant à base de CaO servant de support catalytique au fer. L'objectif de notre recherche est, à partir des résultats de la littérature et de l'expérience des trois laboratoires associés dans le projet, de montrer la faisabilité de la pyrolyse/gazéification du Miscanthus Giganteus (seul ou associé avec du bois) tout en piégeant le CO₂ sur un minéral solide, lui-même catalyseur pour la pyrolyse/gazéification et ceci avec un réacteur à lit fluidisé dense. Par rapport à ce qui est décrit dans la littérature, l'étude sera limitée au seul réacteur de gazéification-adsorption de CO₂. Le développement du second réacteur (combustion/calcination) et la circulation du solide minéral ne sont pas inclus dans le programme et devront faire l'objet de développements ultérieurs. La mise en œuvre du dispositif se fera par étapes, avec dans un premier temps des essais en pyrolyse pour des niveaux de température croissants, puis en fonction des résultats obtenus, l'alimentation du réacteur en vapeur permettra de réaliser la pyrolyse/gazéification de la biomasse.

Vecteurs - projets exploratoires

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
ROUGIER Aline, Laboratoire de Réactivité de Chimie des Solides, UMR CNRS 6007,
Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens

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

L'objectif de ce projet était le développement de nouveaux intermétalliques à base de magnésium ou de calcium 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 LaNi_5) ou nécessitent l'utilisation de hautes températures (e.g. 250°C pour Mg). Dans la continuité de nos recherches concernant des composés de type AB_2 à base de magnésium (GdNi_4Mg 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 Gd_4NiMg 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).

De manière très schématique nos principaux résultats après seulement une année de collaboration peuvent être résumés comme suit :

- ▀ Elaboration et caractérisation structurale du composé $(\text{Mg}_{0.45}\text{Ca}_{0.55})\text{Ni}_{2.6}$ grâce à l'utilisation de la mécanosynthèse. La structure est basée sur l'empilement de 6 blocs de type AB_2 et trois blocs de type AB_5 . La structure moyenne peut être décrite comme étant analogue à celle de Gd_2Co_7 dans laquelle la moitié des blocs AB_5 ont été remplacés par des blocs AB_2 .
- ▀ Les isothermes pression-composition réalisée sur le composé $(\text{Mg}_{0.45}\text{Ca}_{0.55})\text{Ni}_{2.6}$ mettent en évidence une capacité réversible d'absorption massique d'environ 1.5 % à la température ambiante
- ▀ Mise au point de la méthode de test électrochimique de manière à traiter de très petits échantillons.
- ▀ Premiers tests de caractérisation électrochimique sur $\text{Mg}_{0.77}\text{Ca}_{0.22}\text{Ni}_{2.6}$
- ▀ Synthèse et caractérisation de composés riche en terre rare (Gd_4NiMg)
- ▀ Synthèse et caractérisation de solutions solides $\text{Gd}_4\text{NiMg}_{1-x}\text{Al}_x$
- ▀ Mesure des capacités d'absorption d'hydrogène de ces composés riches en terre rare (mise en évidence d'une absorption irréversible de l'ordre de 1,5 % massique)
- ▀ Détermination des propriétés magnétiques de composés dérivant des phases de Laves AB_2 dont les propriétés d'hydruration ont été déterminés au préalable.
- ▀ Pour les pseudo phases de Laves contenant du lanthane : mise en évidence d'un caractère non magnétique avec toutefois un effet marqué de la substitution de Al au Ni.
- ▀ Pour les pseudo phases de Laves contenant du cérium : l'augmentation de l'aimantation à base température indique que le cérium est trivalent. Toutefois, le comportement atypique de ces composés nécessite une étude beaucoup plus approfondie.
- ▀ Pour les pseudo phases de Laves contenant du gadolinium : la température d'ordre ferromagnétique ainsi que l'aimantation à saturation sont explicables en prenant en compte les interactions de type RKKY qui dépendent des électrons de la bande de conduction. Ainsi la dilution du gadolinium par le magnésium ou l'yttrium ainsi que la substitution de l'aluminium par du nickel permettent d'abaisser la température d'ordre ferromagnétique de 75 K à 10 K.

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



VERSION 2008

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

Ce Projet Exploratoire s'inscrit dans l'un des axes de recherche importants du domaine des supercondensateurs, à savoir les nouveaux systèmes hybrides Oxydes de métaux de transition/Carbone activé, parmi lesquels le système MnO_2/C retient particulièrement l'attention de la communauté scientifique. La conductivité électronique médiocre de MnO_2 constitue néanmoins un point négatif. Nous nous étions proposés dans ce contexte de développer de nouvelles électrodes de supercondensateurs comportant des oxydes de cobalt bon conducteurs de type spinelle proche de Co_3O_4 . Il s'agissait dans le cadre de ce projet de préparer les matériaux avec une texture nanométrique adaptée à un fonctionnement en électrode et de les caractériser électrochimiquement.

Les **principaux résultats** sont les suivants :

- ▀ Nous sommes parvenus à **synthétiser** en milieu alcalin ($\text{KOH}+\text{NaOH}+\text{LiOH}$) des nanocristallites (10 nm environ) agglomérés d'une phase conductrice de type spinelle de formule typique $\text{Li}_x\text{H}_y\text{Co}_{3-\delta}\text{O}_4$. La surface spécifique est de l'ordre de $210 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces matériaux présentent une bonne conductivité électronique (de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante). Ces phases se distinguent de la phase Co_3O_4 idéale, qui est isolante, par la présence de lacunes de cobalt, de proton et de lithium au sein de la structure ainsi que de Co^{4+} en site octaédrique, à l'origine des très bonnes propriétés de conductivité (10^{-2} à $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante), dues à une délocalisation électronique sur le réseau des ions cobalt en site octaédrique oxygéné.
- ▀ **Une méthode de dépôt par précipitation d'un coating** de cette phase cobaltée sur des nanoplots de nickel a été mise au point. Un coating homogène et dense est obtenu en immergeant les nanoplots de nickel (électrodéposés sur un feuillard de nickel) dans une solution de nitrate de cobalt additionnée d'eau oxygénée (agent d'oxydation du cobalt), avant d'ajouter une solution basique lithiée ($\text{KOH}+\text{NaOH}+\text{LiOH}$). De fines plaquettes précipitent alors à la surface des nanoplots.
- ▀ **Un deuxième type de phase cobaltée a également été synthétisé** par une méthode de synthèse originale combinant chimie du solide à température modérée et chimie en solution: il s'agit de phases lamellaires de type cobaltite de sodium. Le matériau se présente sous la forme de nanocristallites plaquettaires hexagonaux (10 nm environ) agglomérés. La surface spécifique est de l'ordre de $260 \text{ m}^2/\text{g}$. La conductivité est quasi-métallique.

Les matériaux de type spinelle lithiés et lamellaires $\text{Na}_x\text{H}_y\text{CoO}_2$ ont été **caractérisés électrochimiquement**. Ils présentent des comportements intéressants (bonne réversibilité, capacités de 70 à 80 mAh/g). Il est **possible de charger et décharger ce type de composés sans ajout d'additifs conducteurs ou avec une très faible teneur en additif ($\leq 5\%$)**; pour comparaison, l'oxyde de manganèse classiquement utilisé dans les supercondensateurs hybrides ne peut être cyclé sans additif, il est généralement ajouté du noir de carbone à hauteur d'une quinzaine de %. En raison de sa meilleure conductivité, le composé lamellaire $\text{Na}_x\text{H}_y\text{CoO}_2$ conduit à des performances sensiblement supérieures à celles des matériaux de type spinelle. Il présente également l'avantage de s'oxyder et de se réduire dans une fenêtre de potentiels plus éloignée de l'oxydation de l'électrolyte, offrant ainsi l'avantage d'un **meilleur rendement faradique à l'oxydation**. Il serait néanmoins intéressant de parvenir à augmenter la cinétique de transfert de charge de ce matériau. Il pourra également être envisagé d'effectuer des mélanges entre les composés lamellaires et les spinelles. Les composés lamellaires ayant une conductivité quasi-métallique ils joueront le rôle de percolant électrique tout en apportant une contribution non négligeable à la capacité d'électrode. Ce mélange de poudres d'oxydes pourra peut-être assurer une charge et une décharge de l'électrode sur une plus grande gamme de potentiels, ceci afin d'**augmenter l'énergie et la puissance de l'électrode** pour une application en supercondensateur.

Sur la base de l'ensemble des résultats préliminaires intéressants issus de ce projet exploratoire, nous avons soumis avec succès un projet à l'ANR Stock-E (projet SupECCO, 12/2008-12/2011).

Nouveaux matériaux d'électrodes intermétalliques à base d'étain pour batteries lithium-ion: étude des mécanismes interfaciaux électrode/électrolyte par spectroscopies XPS et Mössbauer



Responsable scientifique : Pierre-Emmanuel LIPPENS

LIPPENS Pierre-Emmanuel, Equipe Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Énergie, Institut Charles Gerhardt (ICG-AIME), UMR 5253 CNRS, Université Montpellier, 34095 MONTPELLIER
DEDRYVERE Rémi, Equipe de Chimie Physique, Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM-ECP), UMR 5254 CNRS, Université de Pau, 64053

Les accumulateurs lithium-ion sont des systèmes de stockage de l'énergie offrant de fortes énergies spécifiques et volumiques. L'amélioration des performances électrochimiques de ces systèmes passe par la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes et d'électrolyte. Ainsi, pour augmenter la capacité et améliorer la sécurité des anodes, actuellement à base de carbone, différents composés intermétalliques de l'étain ont été proposés mais leur durée de vie reste limitée lors du cyclage. Il est donc important de comprendre les mécanismes réactionnels, en particulier à l'interface électrode/électrolyte, et les phénomènes de vieillissement. Dans le cadre de ce projet exploratoire nous avons considéré des anodes à base de microparticules et de nanoparticules de FeSn_2 . Ce composé présente deux types d'avantage, tout d'abord ses caractéristiques en tant que matériau d'anode: performances attendues (capacité spécifique : 800Ah/kg), faible coût, environnement, mais aussi des propriétés physiques qui facilitent l'étude des mécanismes réactionnels : deux éléments Mössbauer, magnétisme.

Les anodes à base de FeSn_2 que nous avons réalisées présentent de bonnes performances électrochimiques : 400-500Ah/kg pour une vitesse de charge/décharge d'environ 10Li/h. L'étude des mécanismes réactionnels à l'échelle atomique montre que la première lithiation est une étape essentielle de restructuration de l'électrode qui transforme FeSn_2 en un nanocomposite $\text{Fe/Li}_7\text{Sn}_2$ (réaction de conversion). C'est ce nanocomposite qui constitue le véritable matériau de départ pour les réactions réversibles de lithiation/délithiation.

La différence entre la capacité théorique et la capacité mesurée est la première difficulté que nous avons rencontrée. Elle est partiellement due à la formation de Li_7Sn_2 pendant la première phase puisque que dans ce cas 7 Li réagissent avec FeSn_2 au lieu de 8,8Li entraînant une perte d'environ 160Ah/kg. Une autre perte de capacité variant entre 150 et 250 Ah/kg est liée à la consommation irréversible de lithium en début de première lithiation. L'étude par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) montre qu'une couche de passivation se forme à la surface des particules intermétalliques et du noir de carbone (qui assure la conductivité électrique dans le composite). Cette couche résulte de la décomposition de l'électrolyte par le lithium à la surface des particules. Le premier phénomène ne peut être évité car il est lié au mécanisme réactionnel mais le second pourrait être fortement atténué par une passivation préalable de la surface des particules.

Si les phénomènes précédents diminuent les performances, nous avons aussi observé et analysé d'autres phénomènes qui provoquent le vieillissement prématuré de l'électrode. Il s'agit tout d'abord de la coalescence des particules lors des cycles de lithiation/délithiation que l'on rencontre aussi pour les autres intermétalliques d'étain et qui a été ici bien mise en évidence par la spectrométrie Mössbauer. Ce phénomène provoque de nombreux défauts mécaniques et électriques et réduit la cyclabilité. Un second phénomène de vieillissement, plus original, a aussi été mis en évidence. Il s'agit de la transformation irréversible de l'électrode lithiée, donc du nanocomposite $\text{Fe/Li}_7\text{Sn}_2$, en FeSn_2 avec dégradation probable de l'électrolyte. Ce phénomène apparaît en quelques semaines et pourrait limiter sérieusement l'application de FeSn_2 .

Au cours de ce projet ont été mis en place des outils de modélisation qui nous permettent maintenant de développer une analyse quantitative des mécanismes. De plus, nous souhaitons poursuivre l'étude du vieillissement des électrodes en particulier pour les nanoparticules en associant spectrométrie Mössbauer-XPS-Impédance.

Stockage saisonnier de chaleur à grande échelle. Etude thermo hydraulique par simulation numérique de diverses configurations au cours des phases de chargement et déchargement



Responsable scientifique : Jean-Marie LOISEAUX

LOISEAUX JM, BELMONT JL, LIEUVIN M, FRUNEAU M, LPSC IN2P3 38 Grenoble
XIN Shie, KNIKKER Ronnie, Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), UMR 5008, INSA, 69621
VILLEURBANNE

Des études de thermo hydrauliques ont démarré sur un réseau de puits verticaux creusés dans le sol et remplis d'eau qui va servir de liquide caloporteur pour charger ou décharger le stockage. Le réseau de puits est constitué de plusieurs milliers de puits verticaux de 100 m de profondeur reliés entre eux en haut et en bas par des galeries. Typiquement ce réseau est constitué par exemple de puits de 0,3 m de diamètre et la distance entre les axes des puits est de 1 mètre. Dans une telle configuration environ 90 % de la chaleur stockée est dans le sol. L'eau des puits qui va circuler lentement dans les puits sert surtout de caloporteur pour amener et transférer la chaleur vers le sol ou pour extraire la chaleur stockée dans le même sol. Les temps fixés pour le stockage ou déstockage sont de 130 jours.

Etudes de thermo hydraulique simplifiée réalisée au CETHIL et suivies par toute la collaboration.

Pour le déstockage, l'eau froide (70°C) est injectée en bas des puits, et l'eau chaude sort par le haut des puits. Les études de thermo hydrauliques visent à déterminer la température de sortie de l'eau en fonction du temps au cours des 130 jours. Pour faire ces calculs il a été nécessaire de faire quelques hypothèses simplificatrices. En effet, un écoulement de convection naturelle (CV) s'installe et a pour effet d'homogénéiser radialement la température dans le puits. Nous avons supposé que ce temps d'homogénéisation était suffisamment rapide pour que l'on puisse considérer la température invariante suivant un rayon. Ces calculs réalisés pour différentes géométries montrent que les caractéristiques temporelles des transferts de chaleur étaient compatibles avec les temps de stockage ou déstockage imposés (130 jours). Ces calculs montrent aussi que la capacité de stockage réellement utilisable est de l'ordre de 80% de la capacité théorique, ce qui est assez satisfaisant. Différents profils de vitesse en fonction du rayon ont aussi été étudiés. Bien que fondés sur une hypothèse qu'il faut justifier, ces calculs valident les géométries choisies pour ce qui concernent les temps caractéristiques des transferts dans le sol vers le puits.

Etudes de la convection mixte au CETHIL

Cette étude a été démarrée, mais se révèle très difficile à mettre en oeuvre. Les premières tentatives de la prise en compte de la CV en partant d'une cellule dans laquelle un gradient radial de température est supposé exister au départ révèle que cette convection est très violente, et ne se stabilise pas rapidement. L'instabilité des schémas numériques font apparaître des solutions non physiques.

La nécessité d'étudier la convection mixte en couplage convection/conduction est devenue évidente. Les premières études ont été réalisées en coordonnées cartésiennes avec un nombre de Rayleigh petit ($\sim 10^8$) alors que la valeur réaliste est de 10^{10} et les travaux seront poursuivis.

Nous (CETHIL et LPSC) avons décidé récemment de mener en parallèle une réflexion sur la possibilité de tester expérimentalement les effets de convection naturelle sur une installation expérimentale de taille modeste. Cette réflexion est en cours et sera discutée prochainement.

Etudes de la structure du stockage par le groupe du LPSC Grenoble

Après plusieurs réunions de travail de l'équipe de Grenoble avec des membres du Centre d'Etudes des Tunnels des Ponts et Chaussées, la structure du stockage (Réseaux de puits de $h=100$ m avec entre axes variables reliés par des galeries en haut et en bas) a été validée et les prix estimés. Ce point est très positif car le prix de réalisation du stockage n'impacte pas trop le prix moyen du KWH livré aux clients. L'équipe de Grenoble a aussi développé des calculs de thermiques très simplifiés pour guider le choix des configurations à étudier en détail au CETHIL.

Parallèlement, aux travaux du CETHIL, l'équipe de Grenoble va introduire les résultats obtenus au CETHIL dans la simulation d'exploitation de façon à identifier les difficultés éventuelles liées à un ΔT insuffisant entre le circuit chaud et le circuit froid en fin de stockage ou de déstockage.

En résumé, le programme progresse de façon satisfaisante, mais la simulation de la convection mixte reste assez problématique surtout en trois dimensions.

CO-CONception d'un cœur de Pile A Combustible PEM associé à son convertisseur statique



Responsable scientifique : *Christophe TURPIN*

Partenaires : LAPLACE (Toulouse, Coordinateur), FEMTO-ST/ FCLAB (Belfort), ICGM – AIME (Montpellier), INRETS/FCLAB (Belfort).

Contact : Christophe Turpin (turpin@laplace.univ-tlse.fr, 05.61.58.84.61)

Dans le cadre du précédent appel à projets CNRS PIE 2008, un projet exploratoire (intitulé CONPAC) visant à évaluer l'impact des ondulations de courant haute fréquence (liées à la présence du convertisseur statique de sortie d'une pile à combustible) sur la durée de vie de cette dernière avait été retenu (projet exploratoire mené entre les laboratoires FEMTO-ST/FCLAB de Belfort et LAPLACE de Toulouse). Au niveau du cœur de PAC, ces ondulations de courant haute fréquence sont a priori filtrées par les phénomènes de double couche qui protègent ainsi les sites catalytiques, mais les membranes n'en sont pas protégées.

Malgré tout, des études menées à ce jour, il ressort qu'il y aurait une réduction significative de la durée de vie de la pile à combustible (de l'ordre de 5% à 10% pour une pile de type PEMFC) vis-à-vis d'un vieillissement obtenu dans les mêmes conditions opératoires, mais sans ondulation de courant à haute fréquence. Cela reste bien sûr à confirmer. Il convient d'ajouter à ce constat expérimental que, systématiquement, est inséré entre la PAC et le convertisseur statique un système de filtrage (pouvant être très volumineux et coûteux) pour protéger la PAC contre les ondulations de courant hautes fréquences.

Ces deux constats nous laissent imaginer qu'une co-conception d'une association "cœur de PAC" / convertisseur statique" dès l'origine permettrait :

- 1) d'augmenter la durée de vie de la PAC en présence d'une ondulation haute fréquence du courant
 - 2) d'utiliser la capacité de double couche équivalente de la PAC pour assurer le rôle de système de filtrage.
- Cette co-conception pourrait optimiser le volume et le coût du système complet, tout en garantissant une grande durée de vie.

Le présent projet exploratoire vise ainsi à préparer un projet plus ambitieux : développer un cœur de PAC (PEMFC) plus tolérant aux ondulations de courant générés par le convertisseur statique de sortie et augmenter volontairement et de manière maîtrisée la capacité de double couche équivalente de la PAC pour obtenir un système PAC plus performant et plus compact.

Tâche 1 (FEMTO-ST/FCLAB - INRETS/FCLAB - LAPLACE) : Nouvelle campagne d'essais sur les impacts des harmoniques de courant sur un cœur de PAC + analyse de ces essais ($t_0 \rightarrow t_0 + 11$)

Tâche 2 (ICGM - FEMTO-ST/FCLAB - LAPLACE) : Réflexions sur les solutions pour augmenter la capacité des phénomènes de double couche des AMEs ($t_0 \rightarrow t_0 + 11$). Si possible, des premières validations expérimentales seront tentées.

Le t_0 effectif est novembre 2010.

Vecteurs - projets de recherche

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. 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, nous avons cherché à optimiser la capacité spécifique des carbones nanoporeux. Les conditions de préparation ont été orientées par l'utilisation des simulations numériques. Ces dernières permettent d'appréhender les contraintes imposées par la taille des pores et par la tortuosité des chemins d'accès sur le piégeage des ions. L'utilisation de carbones de porosités différentes permet d'ajuster la taille des pores à chaque type d'ion stocké aux deux électrodes. La fonctionnalité de surface de ces matériaux doit être parfaitement contrôlée de manière à garantir une bonne cyclabilité des systèmes dans la fenêtre de tension recherchée. Pour le milieu aqueux, l'objectif est d'exploiter la contribution pseudo-capacitive apportée par certains matériaux. Des matériaux nanoarchitecturés à squelette carboné ont été développés de façon à se rapprocher de la capacité théorique de la matière active : 1/ des carbones dopés à l'azote ou à l'oxygène obtenus par réplique de zéolithes ; 2/ des nanocomposites carbone/oxyde obtenus par dépôt de MnO_2 ou VN dans des matrices carbonées (carbones mésoporeux 3D, nanotubes, ...).

L'électrolyte organique sélectionné est le TétréthylAmmonium Tétrfluoroborate ($TEABF_4$) à 1 mol/L dans l'acétonitrile. Les performances électrochimiques des supercondensateurs sont essentiellement contrôlées par le piégeage du cation à l'électrode négative. Sachant que le diamètre de ce dernier à l'état désolvaté est de l'ordre de 0.69 nm, nous avons développé des carbones avec des tailles de pore légèrement supérieures à cette valeur. Notamment, nous avons mis au point un procédé original d'activation basé sur l'oxydation ménagée d'un coke. La Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution (METHR) montre que le matériau final ne contient plus les feuillets courts du coke initial et le désordre en bord de feuillet est plus important. Le traitement numérique des clichés du matériau activé suggère la présence de pores en fente de 0,4 à 1,0 nm. Ces données sur la porosité concordent parfaitement avec les résultats fournis par adsorption d'azote et de CO_2 . Les mesures électrochimiques réalisées avec ces carbones indiquent un effet de tamisage et permettent d'affirmer que les ions pénètrent désolvatés dans les pores. Des carbones avec des pores de taille exactement adaptée à celle des ions à piéger ont été ensuite obtenus par technique de réplique en utilisant une zéolite NaY comme moule. Les capacités électrochimiques de ces carbones restent plus élevées que celles des coques activés en raison d'un nombre élevé de pores de diamètre de 0,9 nm. Toutefois, contrairement aux carbones désordonnés, les performances électrochimiques sont limitées par l'électrode positive. Ce résultat semble lié au changement de conductivité de ces matériaux constitués d'une simple couche de carbone, comme les nanotubes de carbone monoparoie ou les graphènes, passant d'un état semi-conducteur à l'état initial à un état conducteur lorsqu'ils sont chargés électriquement. Les simulations montrent que les carbones désordonnés sont plus conducteurs que les carbones de réplique en présence d'une densité de charge de $0,3 e^-/\text{Å}^3$.

Les systèmes que nous avons étudiés en milieu aqueux sont essentiellement basés sur MnO_2 et VN de manière à pouvoir profiter de la pseudo-capacitance additionnelle obtenue lors des processus redox réversibles de ces composés. Des composites carbone activé/ λ - MnO_2 et nanotube/VN ont été synthétisés de manière à accroître la conductivité électrique des matériaux et ainsi obtenir les caractéristiques de puissance recherchées pour les supercondensateurs. Les performances des composites sont d'autant meilleures que la matrice carbonée montre des performances électrochimiques initiales élevées.

Nouveaux Matériaux hydrures nouveaux pour un stockage optimum de l'hydrogène



Responsable scientifique : Jean-Louis BOBET

BOBET Jean-Louis, ICMCB-CNRS, 33608 Pessac

ROUGIER Aline, Laboratoire de Réactivité de Chimie des Solides, UMR CNRS 6007, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens

PAUL-BONCOUR Valérie, 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

Ce projet de recherche s'inscrit dans la continuité du projet exploratoire PE ImagHyne. 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 LaNi_5) ou nécessitent l'utilisation de hautes températures (e.g. 250°C pour Mg avec 7.6 % massique). Nous souhaitons développer de nouveaux intermétalliques à base d'alcalino-terreux (e.g. Mg et Ca essentiellement) pour le stockage de l'hydrogène. Dans un premier temps, nous avons axés nos travaux sur 2 systèmes ternaires : TR – Ni – Mg et Mg - Ca – Ni.

Dans le premier cas, (i) les composés TR_4NiMg absorbe irréversiblement l'hydrogène (3wt%, figure 1) et les substitutions (TR/Mg, Mg/Al, Ni/Mn) n'ont pas permis de déstabiliser l'hydrure. Toutefois, l'exothermicité importante de la réaction pourrait conduire à des applications. Les études électrochimiques et l'établissement des relations structures – propriétés sont en cours et seront utiles pour une meilleure compréhension de ces matériaux ; (ii) les composés TRNi_4Mg absorbe réversiblement l'hydrogène à température ambiante et pression atmosphérique (figure 2). Toutefois, les capacités obtenues restent limitées (1 wt%). L'évolution des propriétés magnétiques avec le taux de terre rare magnétiques (Gd principalement) nous a permis de démontrer qu'il existe une concentration critique de porteur de moment magnétique au dessous de laquelle la température de Curie diminue. Le remplacement de la terre rare par le Sc pourrait permettre d'améliorer les capacités massiques.

Dans le second cas les empilements mixtes AB₅-AB₂ permette d'obtenir une phase de composition $\text{Mg}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{Ni}_{2.6}$. La capacité massique est de l'ordre de 2% à température ambiante mais les cinétiques sont assez médiocres (figure 3). Des remplacements de l'alcalino-terreux par du gadolinium permettront de faire un parallèle avec les résultats obtenus sur les phases de Laves (GdNi_4Mg). Afin d'améliorer les propriétés de stockage, nous envisageons de développer des structures BCC dans ce système ternaire.

De manière systématique, nous étudions les propriétés électrochimiques et magnétiques de nos composés. Nous envisageons également de synthétiser certains composés sous pression (2 GPa) afin de stabiliser d'autres variétés cristallographiques.

Caractérisation des processus de production d'hydrogène induits par l'altération hydrothermale de minéraux ferromagnésiens



Responsable scientifique : Muriel ANDREANI

ANDREANI Muriel, DANIEL Isabelle, CARACAS Razvan, Laboratoire des Sciences de la Terre (LST), UMR 5570, ENS-Université de Lyon, 69622 VILLEURBANNE
AUROUX Aline, BENICI Simona, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256, 69626 VILLEURBANNE
GIBERT Benoit, GODARD Marguerite, GOUZE Philippe, LUQUOT Linda, Géosciences Montpellier, UMR 5243, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER

De l'hydrogène est produit naturellement au niveau de champs hydrothermaux océaniques par réaction hydrothermale entre l'eau de mer et des minéraux ferromagnésiens de type olivine et pyroxène (réaction de serpentinisation). Cette source énergétique est un système propre n'impliquant pas de C. Nous proposons donc dans ce projet d'étudier le potentiel de ces réactions d'altération pour la production d'H₂ en caractérisant les mécanismes réactionnels et les paramètres qui contrôlent son rendement. Ces résultats doivent apporter des premiers arguments scientifiques qui permettront de décider s'il est possible de considérer la production d'H₂ par « voie géologique » comme une source énergétique exploitable industriellement et si oui sous quelles conditions (rendement naturel, accélération et optimisation des réactions, minimisation des résidus). Pour cela nous proposons une étude intégrée comprenant tout d'abord l'analyse de systèmes naturels océaniques afin d'identifier les phases pouvant jouer un rôle réactif et/ou catalytique. Un inventaire du matériel rocheux et des sources naturelles accessibles sera également fourni. Cela est complété par deux approches expérimentales originales et complémentaires. La première permettra de reproduire les réactions de serpentinisation en conditions hydrothermales en cellule enclume diamant et de mesurer *in situ* par spectrométrie Raman l'évolution des phases solides et la composition du fluide. La modélisation *ab initio* des spectres Raman permettra une interprétation quantitative des données en termes d'abondance et de chimie des phases minérales. Ainsi nous caractériserons les cinétiques et les chemins réactionnels, avec une attention particulière pour les mécanismes catalytiques potentiels à micro-/nano-échelle pouvant optimiser la production de H₂. La seconde approche, par percolation réactive, a pour objectif de caractériser le rôle de la dynamique de ces processus à l'échelle de Darcy sur le rendement et la pérennité des réactions naturelles en fonction des propriétés du milieu et du forçage hydrodynamique.

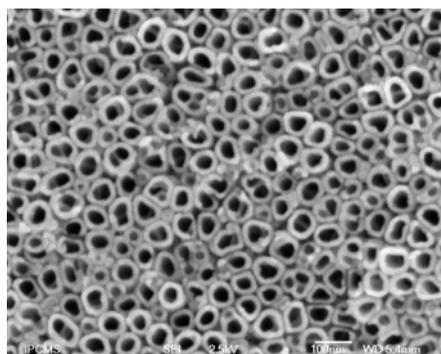
Nanotubes de TiO₂ ordonnés pour le développement de Photoanodes pour la Production d'hydrogène sous illumination Solaire

Responsable scientifique : Nicolas KELLER

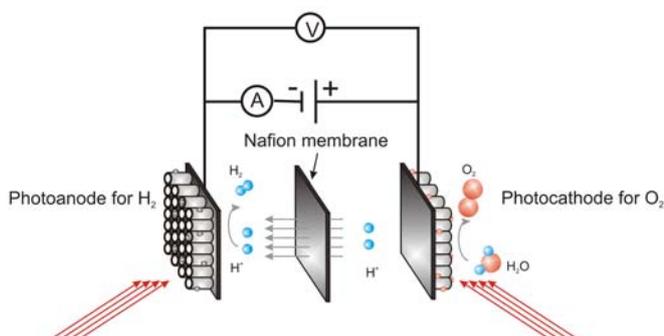


KELLER Nicolas, KELLER Valérie, LAW Yeuk Ting, PRONKIN Sergey, SAVINOVA Elena.
 Equipes 'Photocatalyse et Nanostructures' & 'Electrocatalyse, Surfaces et Réactivité'
 Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), UMR 7515
 CNRS, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel 67087 STRASBOURG

L'objectif du projet est de développer des cellules photoélectrochimiques (CPE) efficaces pour la production d'hydrogène par dissociation de l'eau sous illumination solaire. Des photoanodes nanostructurées performantes à base de films de nanotubes de TiO₂ alignés (a-TiNTs) seront synthétisées par voie électrochimique (anodisation, cf. image MEB de a-TiNTs) et par voie hydrothermale et insérées dans des CPE solaires. L'inconvénient de cette technologie est (i) la faible efficacité de conversion de l'énergie solaire, en raison de la large bande interdite des photocatalyseurs TiO₂ (3.2 eV pour sa forme anatase) qui exige une irradiation par une lumière UV-A pour permettre l'activation des matériaux ; (ii) les phénomènes de recombinaison des charges qui limitent également de manière importantes les rendements quantiques. Cette étude est la partie 'photoanode' d'un projet plus vaste, démarré récemment entre les deux équipes partenaires, devant conduire à terme à la mise au point de nouvelles CPE à photoanode ET photocathode composées de films de a-TiNTs activés par la lumière solaire (cf. schéma général d'une CPE pour le water-splitting). Dans ce projet, les films destinés à la photoanode seront optimisés par différentes approches, modification des a-TiNTs :

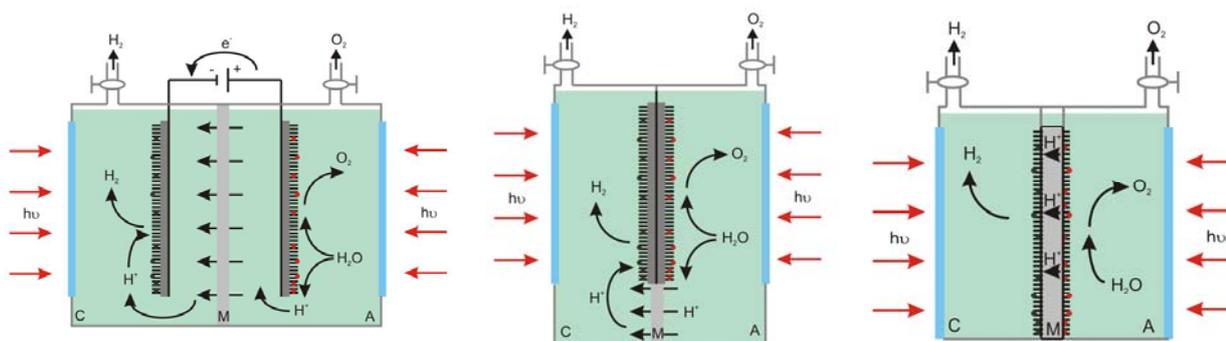


- par dopage anionique à l'azote,
- par création de déficience en oxygène,
- par formation d'hétérojonctions à base d'oxyde de tungstène,
- ainsi que par dépôt d'oxydes métalliques tels que (Ru,Ir)O₂.



Ces modifications ont pour objet d'améliorer l'activation solaire des matériaux (dans les longueurs d'onde des UV-A et du visible) tout en maintenant des propriétés semi-conductrices de type-n, spécificité nécessaire pour pouvoir être employés comme photoanode pour la réaction d'évolution de l'oxygène au sein de la CPE, en utilisant dans un premier temps une cathode standard au platine.

Puis, durant le projet, il est envisagé de complexifier progressivement la CPE solaire (CPE simple → CPE à électrode unique → CPE à électrolyte solide « 3 en 1 » ; cf fig.: C – cathode, A – anode; M – membrane).



Interaction Hydrogénases-Electrodes pour la Bioconversion de l'Hydrogène

Responsable scientifique : Elisabeth LOJOU



LOJOU Elisabeth, BRUGNA Myriam, DEMENTIN Sébastien, GIUDICI Marie-Thérèse, INFOSSI Pascale, KPEBE Arlette, ROUSSET Marc, Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (BIP), UPR 9036, CNRS, 31 chemin Joseph Aiguier, 13402

MARSEILLE

FEZOUA Zahia, LECOMTE Sophie, Laboratoire de Chimie Biologie des Membranes et Nanoobjets (CBMN), UMR 5248, CNRS-Université Bordeaux 1, 2, rue Robert d'Escarpit, 33607 PESSAC

L'appauvrissement en énergies fossiles et leur impact sur le changement climatique global, imposent le développement de ressources énergétiques renouvelables. Si la promotion de l'hydrogène comme nouveau vecteur énergétique est une réponse, son utilisation dans les piles à combustible est encore limitée par des verrous scientifiques et technologiques. On citera en particulier, le nécessaire approvisionnement en hydrogène pur pour éviter la contamination des catalyseurs chimiques, ainsi que les prix, disponibilité et non dégradabilité de ces mêmes catalyseurs.

Dans ce contexte, le projet de recherche InHaBioH2 a pour objectif de développer de nouveaux biocatalyseurs, très spécifiques et entièrement biodégradables, afin de promouvoir l'hydrogène comme vecteur d'énergie performant et respectueux de l'environnement.

Le biocatalyseur de choix pour produire et/ou consommer de l'hydrogène est une enzyme, l'hydrogénase, qui catalyse dans de nombreux microorganismes la réaction de transformation de H₂ en protons. Du fait de leur importance métabolique, la plupart de ces enzymes présentent des efficacités catalytiques très élevées. Des travaux récents mettent en évidence que le biocatalyseur peut concurrencer les performances du platine à faible pression d'hydrogène, ou en présence d'oxygène. Seules deux enzymes modèles ont été particulièrement étudiées, tant d'un point de vue biochimique, que physicochimique. Elles sont issues de microorganismes anaérobies strictes et mésophiles. Une stratégie de mutagenèse dirigée aujourd'hui maîtrisée autorise la production d'enzymes étiquetées. Récemment, d'autres hydrogénases issues d'organismes extrémophiles et capables d'oxyder l'hydrogène dans des conditions extrêmes et variées (pH, température, présence d'inhibiteurs potentiels...) ont été caractérisées.

Ces progrès sur l'ingénierie des protéines et sur la diversité des modèles offrent l'opportunité d'envisager une immobilisation fonctionnelle de l'hydrogénase sur des électrodes en vue d'une utilisation comme biocatalyseur dans des procédés type piles à combustible, en remplacement des catalyseurs chimiques classiques. Les travaux menés dans le cadre de InHaBioH2 doivent répondre au double challenge de prévenir la dégradation et la perte de l'enzyme immobilisée, tout en assurant un transfert d'électrons optimal entre l'enzyme et l'électrode. Cette problématique s'inscrit dans une démarche globale et fondamentale de compréhension des mécanismes qui régissent les processus moléculaires de stabilité et de fonctionnement d'un système redox biologique complexe immobilisé sur un support conducteur. La viabilité du projet repose sur l'utilisation d'enzymes génétiquement modifiées et d'enzymes résistantes à des inhibiteurs comme la température, l'oxygène ou le CO, autorisant le contrôle de la fixation des objets biologiques sur les supports conducteurs en présence des inhibiteurs.

InHaBioH2 rassemble les compétences de biochimistes, électrochimistes et spectroscopistes spécialisés dans l'étude de macromolécules biologiques. Ainsi, de nouvelles stratégies faisant appel à des méthodes spectrométriques adaptées à l'étude de l'interaction enzyme-matériaux, comme la spectroscopie Raman (SERS), le dichroïsme circulaire ou la RPE, seront développées en parallèle de mesures électrochimiques, de résonance plasmonique de surface et microbalance à quartz. La conjonction de ces recherches doit aboutir à une meilleure connaissance et contrôle de l'interaction entre l'enzyme et l'électrode, garant de la pérennité et de l'efficacité, donc du fonctionnement ultérieur de la demi biopile.

InHabiO2 vise deux objectifs majeurs : (1) comprendre la nature, les paramètres clés et les effets de l'immobilisation de l'hydrogénase sur le processus de transfert d'électrons et l'efficacité catalytique d'oxydation de l'hydrogène, (2) déterminer les conditions assurant la stabilité de l'enzyme à l'électrode et son efficacité maximale.

InHaBioH2 doit conduire à terme à remplacer les catalyseurs chimiques d'oxydation de l'hydrogène, coûteux et non dégradables, par un biocatalyseur. D'autres avantages majeurs découleront de l'utilisation du biocatalyseur : (1) l'étape amont de purification de l'hydrogène pourra être allégée du fait de la grande spécificité du biocatalyseur et de son insensibilité à des inhibiteurs comme le CO, (2) la production de l'hydrogène pourra elle même être réalisée par électrolyse enzymatique du fait de la réversibilité du biocatalyseur.

Etude de faisabilité de mélanges d'enzymes hydrolytiques issues du champignon industriel *Penicillium funiculosum* pour la biodégradation de complexes polysaccharidiques de plantes



Responsable scientifique : Jean-Marie François

FRANCOIS Jean Marie, Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et Procédés (LISBP), UMR-CNRS 5504, 135, Avenue de Rangueil, 31077 TOULOUSE
GIARDINA, Thierry, Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (ISM2) – Laboratoire Biosciences, UMR 6263, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397, MARSEILLE
BONNIN Estelle, INRA, UR 1268-Biopolymères Interactions Assemblages, 44316, NANTES
MAESTRACCI, Marc, CINABio Adisseo SA, Hall Gilbert Durand 2, 135 Avenue de Rangueil, 31007 TOULOUSE

L'objectif de ce projet qui a démarré en juin 2009 est d'exploiter les potentialités des enzymes hydrolytiques du champignon industriel *Penicillium funiculosum* pour la biodégradation de complexes polysaccharidiques. Un cocktail enzymatique produit par fermentation sur cellulose par ce champignon vendu sous le terme 'Rovabio' par la société Adisseo SAS est déjà utilisé dans les rations animales pour favoriser la digestibilité des aliments (blé, avoine, etc). Nous avons récemment séquencé le génome de ce champignon ainsi que caractérisé le contenu de ce cocktail enzymatique identifié par méthode protéomique, révélant ainsi la présence d'un très grand nombre d'enzymes cellulosiques et hemicellulosiques. En particulier, plusieurs arabinofuranosidases (ABf) et xylanases (Xyn) non encore décrites ont été identifiées.

Le projet comporte 3 lots de travail. Dans le premier lot, nous effectuons le clonage et l'expression des gènes codant les différentes Arabinofuranosidases de ce champignon, et en particulier nous nous intéressons à la fonction du domaine unique de liaison à la cellulose. Le clonage de nouvelles xylanases identifiées dans ce champignon est aussi en cours. Dans le lot 2, nous caractériserons les propriétés de ces enzymes et leur spécificité d'action d'hydrolyse sur des substrats naturels comme les xylanes et arabinoxylanes. Enfin, dans un 3^{ème} lot, nous confectionnerons des mélanges d'enzymes hydrolytiques et suivrons l'efficacité de la dégradation de complexes polysaccharidiques grâce à l'utilisation d'un réacteur torique permettant l'acquisition d'images et l'analyse en ligne de la dégradation. Les résultats attendus sont de démontrer la faisabilité d'une stratégie de production de mélange d'enzymes en vue d'optimiser le procédé de biodégradation de biomasse lignocellulosique et l'intérêt d'une méthode de suivi en ligne de la dégradation pour mettre au point et optimiser rapidement ces mélanges enzymatiques.

Développement de nouvelles membranes céramiques et hybrides de non-oxydes pour la séparation de l'hydrogène

Responsable scientifique : David CORNU



CHAREYRE Laetitia, ROUESSAC Vincent, JULBE Anne, CORNU David, Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635 ENSCM/CNRS/UM II, Université Montpellier II, 34095

MONTPELLIER

BERNARD Samuel, DEMIRCI Umit, MIELE Philippe, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI), UMR 5615 CNRS/Université Lyon 1, 69622 VILLEURBANNE

DELBIANCO Nadine, GARCIA François, Céramiques Techniques et Industrielles (CTI), 30340 GRENOBLE

L'hydrogène industriel est actuellement généré par des procédés de gazéification ou reformatage qui conduisent à un mélange composé au minimum de H_2 , CO et/ou CO_2 . Son utilisation pour différentes applications, et notamment comme combustible de piles, nécessite donc une étape préalable de purification. Les membranes sélectives à H_2 permettent d'effectuer cette opération à moindre coût et de manière continue. Pour les séparations au-delà de $200^\circ C$, sous forte pression, ou en milieu corrosif, seules les membranes inorganiques peuvent être utilisées. Dans la gamme $400-600^\circ C$, les membranes commerciales à base de palladium sont infiniment sélectives à H_2 et suffisamment perméables, mais leur utilisation est limitée par leur coût et par leur stabilité (sensibilité au CO, aux composés soufrés, et aux cyclages thermiques). Les membranes quasi-denses à base de silice amorphe obtenue par voie sol-gel ou par CVD thermique sont également très prometteuses, sous réserve d'améliorer leur résistance à la vapeur d'eau (hydrophilie de la silice). Plusieurs pistes sont considérées à ce jour dans la littérature pour améliorer la stabilité des membranes préparées par voie sol-gel et notamment le développement de membranes composites silice-métal, ou silice-carbone. Une alternative innovante à ces solutions consiste à préparer des membranes inorganiques non-oxydes (nitrure, carbure ou carbonitrure) dont la stabilité chimique et thermique permettrait d'augmenter significativement la durabilité des dispositifs de purification, particulièrement dans le domaine de température visé ($250-700^\circ C$). C'est dans ce cadre que s'inscrit notre projet.

L'Institut Européen des Membranes (IEM) développe des membranes inorganiques composites ou hybrides à base de silicium, par mise en oeuvre de techniques classiques à partir de solutions de précurseurs (dipcoating ou spin-coating) ou plus originales, telles que la CVD assistée par plasma (PECVD). Cette dernière technique permet avantageusement de déposer des membranes supportées ou encore de modifier en surface des membranes réalisées par d'autres techniques. La plupart des dépôts PECVD de l'industrie sont réalisés sur des supports plans ou sur des surfaces de géométrie simple. L'IEM a développé une méthode originale de dépôt de couches PECVD à l'intérieur de supports tubulaires, mais les dépôts sur supports plans sont plus aisés. Dans le cadre du projet exploratoire SUPHYME, l'IEM a développé, sur de petits supports plans, des membranes de carbonitrure de silicium amorphe $a-SiC_xN_y:H$ par PECVD. Très récemment des mesures reproductibles de sélectivité idéale He/N_2 (mesurée sur gaz purs) dépassant 200 ont été obtenues à $300^\circ C$. Ces matériaux membranaires non oxydes (hydrophobes) sont donc très prometteurs pour la purification de H_2 .

Sur la base de ces résultats, l'objectif ciblé dans le présent projet concerne le développement et l'étude de membranes céramiques et hybrides originales de type nitrure, carbure ou carbonitrure pour la séparation de H_2 à haute température ($250-700^\circ C$), y compris en présence de vapeur d'eau. Plus concrètement, il s'agira d'étudier l'influence de la composition chimique de la membrane inorganique, situé autour du quaternaire « Si-M-C-N » (M : métal de transition ou métalloïde), sur ses performances (perméation, sélectivité et durabilité) tout en maîtrisant son épaisseur. En parallèle, une étude comparative des techniques de dépôts en phase gazeuse (PECVD) et en solution (dip-coating/spin-coating) sera réalisée. La technique PECVD permet d'atteindre des couches homogènes avec une très bonne reproductibilité. Les approches par voie liquide se distinguent par une plus grande facilité de mise en oeuvre sur support tubulaire et un coût final du matériau membranaire plus réduit. L'enjeu principal de ce projet est d'une part la mise au point de matériaux membranaires durables et économiquement viables pour la purification de H_2 dans la gamme $250^\circ C-700^\circ C$. D'un point de vu plus fondamental, ce projet permettra également d'étudier la relation entre la composition chimique, la microstructure et les performances des membranes à l'hydrogène.

Socio-économie - projets exploratoires

Interaction entre prix du carbone, prix des ressources fossiles et pari technologique de long terme



Responsable scientifique : HOURCADE

Jean-Charles HOURCADE CIRED-Centre International de Recherche sur l'Environnement et le Développement
Patrick CRIQUI LEPII - Laboratoire d'Economie de la Production et de l'Intégration Internationale

Ce projet porte sur les risques que fait peser l'incertitude sur les prix des énergies fossiles sur les efforts d'innovation et les prises de risques industriels nécessaires pour relever les enjeux que sont le réchauffement climatique et la sécurité énergétique mondiale.

Il vise à élaborer une problématique originale en considérant l'ensemble des interactions au cœur des liens entre prix du carbone et prix des énergies fossiles, grâce à l'utilisation d'un outil de modélisation hybride permettant un dialogue interdisciplinaire reposant sur des représentations explicites 'au sens de l'ingénieur', à la fois des technologies et du substrat matériel des modèles de développement.

Ce projet fournira ainsi une compréhension des déterminants la viabilité des diverses technologies à court, moyen et long terme. L'accent sera mis sur les interactions entre le prix du carbone instauré par des politiques des politiques climatiques et le prix des énergies fossiles. C'est en effet la somme des prix du carbone et du prix de base du pétrole, du gaz et du charbon qui est déterminante pour la compétitivité des alternatives aux énergies fossiles (nucléaire, bioénergie, solaire) et leurs implications sur les équipements de demande finale (véhicule électrique)

Socio-économie - projets de recherche

Projet d'Etude Prospectif et Interdisciplinaire de la Transition Technologique de l'Electro-Nucléaire



Responsable scientifique : Adrien BIDAUD

BIDAUD Adrien LPSC Laboratoire de Physique Subatomique et Cosmologie, Avenue des Martyrs, 38026 Grenoble

MENETEAU Philippe, CRIQUI Patrick LEPII Laboratoire d'économie de la production et de l'intégration internationale, BP 47, 38040 Grenoble CEDEX 9, France

DAVID Sylvain IPNO Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, avenue Clémenceau, 91406 Orsay

PAGEL Maurice Interactions et Dynamique des Environnements de Surface Université Paris Sud Orsay, 91406 Orsay

Les études des physiciens des réacteurs nucléaires du CNRS, en particulier celles entreprises dans le cadre du programme Energie 2 du CNRS (ACI FIND Filières Innovantes pour un Nucléaire Durable), visent à étudier les possibilités de transition entre différentes filières nucléaires, leurs capacités de déploiement, leurs capacités à incinérer leurs propres déchets nucléaires mais aussi ceux des générations précédentes. Les réacteurs du futur, économes en matières premières seraient plus chers à construire que les réacteurs actuels. Ces derniers seront donc favorisés économiquement tant que l'uranium naturel n'est pas trop cher. L'étude des scénarios de déploiement du nucléaire dépend donc de critères économiques (équilibre des marchés de l'uranium, coût du capital, amortissement des frais de long terme : déconstruction et gestion des déchets) physique (consommation de matière fissile, capacité de régénération, capacité d'incinération de déchets...) et géologique (lien entre les ressources en place et le coût énergétique de leur exploitation, cinétique éventuelle de leur mise en valeur...).

Des modèles économiques simplifiés ont été construits par les physiciens pour essayer de comprendre la contribution des principaux postes de dépenses (construction, financement, combustible, retraitement, démantèlement, etc) dans le prix de l'électricité nucléaire. Ces travaux préliminaires montrent que, à l'équilibre, les gains permis par des changements de réacteurs, ou de cycle pourraient se traduire en gain de compétitivité pour les opérateurs. De plus, comme pressenti, mais contrairement au credo commun, avec certaines hypothèses assez vraisemblables économiques (GEN IV chers, capital cher, uranium cher), la complémentarité entre les générations de réacteurs pourrait apparaître comme un optimum économique. Cependant, les travaux initiaux ne prennent pas en compte l'aspect temporel du déploiement. Or, les réacteurs du futur utilisant les combustibles des réacteurs précédents, toutes les technologies ne peuvent pas être déployées n'importe quand.

L'objectif global de ce projet interdisciplinaire est de rechercher les éléments de contexte économique et réglementaires (gestion des déchets, commercialisation des matières nucléaires...) favorables aux différentes technologies, d'estimer les incitations financières qui pourraient inciter des acteurs à changer de technologies et de préciser des paramètres de physique maximisant ces incitations. Il se base sur des études économiques de la dynamique des éventuelles transitions envisagées avec le modèle POLES – modèle énergétique mondial en 2100- du LEPII. En particulier, on cherchera à étudier la sensibilité des vitesses de déploiements des filières aux hypothèses économiques et géologiques.

Dans le modèle POLES, la place de chaque énergie dépend de sa compétitivité relative à chaque instant du scénario. En augmentant le nombre des filières et la complexité des relations entre filières et entre acteurs, on espère pouvoir mieux comprendre les effets de dynamique économique propres au nucléaire. Grâce à la gestion dynamique de la demande nucléaire en fonction du déroulement du scénario, et des caractéristiques de filières, il devrait être possible à l'aide du modèle POLES de mieux définir les conditions économiques et réglementaires ainsi que les fenêtres temporelles propices aux démarrages de certains types de réacteurs. C'est de cette manière, en articulant paramètres physiques ou géologiques avec la simulation économique, qu'il sera possible de répondre aux objectifs du projet.



MATHY Sandrine, Centre International de Recherche en Environnement et Développement (CIRED), UMR 8568, Jardin tropical, 45bis Avenue de la Belle Gabrielle, 94736 Nogent sur Marne
ZELEM Marie-Christine, Université Jean-François Champollion, ERT-SPEED, Unité de Recherche DS 7, 81012, Albi Cedex 9

MAIZI Nadia, ARMINES-CMA (Centre de Mathématiques Appliquées), Ecole des Mines de Paris Rue Claude Daunesse, BP 207, 06904 Sophia Antipolis

Alors que la France s'est engagée dans l'objectif de Facteur 4 (division par 4 des émissions de gaz à effet de serre en 2050), peu de travaux portent sur l'atteinte de cet objectif dans les territoires isolés/insulaires. Pourtant, non seulement, la population visée représente plus de 2 millions d'habitants, mais les spécificités à la fois en terme d'offre énergétique que de déterminants de la demande d'énergie y sont aussi très marquées : potentiel de développement des énergies renouvelables, forte dépendance aux importations d'énergie fossile, contraintes physique de développement des énergies de réseau et d'habitat éparés, réglementation différente de la métropole, déterminants sociaux et culturels différents pour la demande de service énergétique, offre d'équipements spécifique. La déclinaison de cet objectif Facteur 4 ne peut se faire qu'à l'appui d'une évaluation et d'une approche spécifique à ces territoires.

Le projet VEATII propose donc une approche pluridisciplinaire permettant de définir et d'évaluer des politiques et mesures adaptées au contexte des territoires insulaires/isolés dans le but qu'ils atteignent une autonomie énergétique. Deux territoires seront étudiés : la Guyane et la Réunion. Une étude socio-anthropologique permettra de déterminer comment les facteurs sociologiques et culturels peuvent contrecarrer l'efficacité des mesures de maîtrise de la demande d'énergie et orientent les pratiques sociales et les dynamiques de demandes en service énergétique de manière contrastées par rapport à la métropole. Cette compréhension permettra de définir des critères de politiques à mettre en œuvre pour mener à l'autonomie énergétique de ces territoires. Une modélisation énergétique adaptée au contexte technologique (technologies modernes vs technologies appropriées, énergie centralisée vs. Energies décentralisée, rôle de l'énergie de biomasse) de ces territoires menée sera couplée avec une modélisation économique pour évaluer différents scénarios de politiques visant à l'autonomie énergétique. Cette évaluation se fera en fonction de leur d'acceptabilité sociale, d'impact sur l'économie locale, notamment en terme d'emploi et de pouvoir d'achat et de respect sur la préservation de la biodiversité.



EMELIANOFF Cyria, CHEVALIER Jacques, MOR Elsa, ESO-Le Mans, UMR 6590, Université du Maine, avenue Olivier Messiaen, 72089 Le Mans Cedex 9

DUMONT Marc, RENAUD-HELLIER Emmanuelle, ESO-Rennes, UMR 6590, Université Rennes 2, Maison de la recherche en sciences sociales, Place du Recteur Henry Le Moal, 35043 Rennes Cedex

DOBRE Michelle, HAESLER Aldo, CORDELLIER Maxime, Centre Maurice Halbwachs, UMR 8097, MRSH Université de Caen, Esplanade de la Paix, 14032 Caen

AUTHIER Jean-Yves, Groupe de recherche sur la socialisation, UMR 5040, Université Lyon 2, 5 avenue Pierre Mendès-France, 69676 Bron Cedex

BLANC Nathalie, LADYSS, UMR 7533, Université Paris X, Bât. K, 200 avenue de la République, 92001 Nanterre

MAIZIA Mindjid, TRAISNEL Jean-Pierre, JOLITON Damien, Laboratoire Théorie des Mutations Urbaines, UMR 7136, 4 rue Nobel Cité Descartes, 77420 Champs sur Marne

La division par quatre des émissions de CO₂ d'ici 2050 est un objectif aujourd'hui largement partagé. Elle impose une mutation profonde des villes, en particulier des formes urbaines et des modes de vie, éléments structurants de l'empreinte énergétique et environnementale des villes.

Le projet de recherche vise en premier lieu à analyser l'évolution des modes de vie des urbains inducteurs de comportements générateurs de gaz à effet de serre, et à identifier les variables clés de cette évolution. Cette analyse sera conduite à travers un état de l'art à l'échelle internationale et des ateliers de travail sollicitant des chercheurs et experts. Sur la base de cette observation, un exercice de construction de visions de modes de vie à l'horizon 2050 sera développé à partir des ateliers et au sein du comité de pilotage du projet. La traduction littéraire de ces visions permettra d'esquisser et de comparer des « récits de vie » selon leur capacité à produire une société « post-carbone » ou pas.

Ces visions du futur en 2050 seront traduites dans un second temps en scénarios quantifiés évaluant leur impact en termes de consommation d'énergie et d'émissions de CO₂. Ce projet de recherche se place résolument dans une démarche prospective visant à dessiner des images différentes du futur, à les mettre en débat et à en tirer in fine des enseignements pour l'action.

Analyses Interdisciplinaires et comparatives de l'acceptabilité des nouvelles technologies d'énergie



Responsable scientifique : Iskender GÖKALP

GÖKALP Iskender, Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement -ICARE, 1C, Avenue de la recherche scientifique, 45071 ORLEANS

GALIEGUE Xavier, Laboratoire d'Economie d'Orléans –LEO, Université d'Orléans, Faculté de Droit, Economie et Gestion, Rue de Blois, 45067 ORLEANS

BAGLA Lusin, Laboratoire Orléanais de Gestion –LOG, Université d'Orléans, Faculté de Droit, Economie et Gestion, Rue de Blois, 45067 ORLEANS

KOZINSKI Janusz, College of Engineering, University of Saskatoon, 57 Campus Drive, 3B48 Engineering Building, SASKATOON, S7N 5A9, Saskatchewan, Canada

Le projet ALICANTE se penche sur le problème de la transition du système d'énergie existant vers un système compatible avec le développement durable via des nouvelles technologies d'énergie (NTE) destinées notamment à réduire les émissions de CO₂. Les NTE retenues sont le CSC et la mobilisation énergétique de la biomasse, à cause de leur faisabilité technique et leur potentiel de généralisation, si les conditions de l'articulation vertueuse Energie-Environnement-Economie sont remplies. La problématique est donc leur acceptabilité économique, politique et sociale. Ces NTE sont étudiées avec une approche systémique, interdisciplinaire et comparative. Le projet est conduit en coopération, d'une part entre des spécialistes de l'énergie et des SHS, et, d'autre part, entre une équipe orléanaise et une équipe canadienne de l'Université de Saskatchewan à Saskatoon, Canada. L'un des partenaires orléanais du projet a déjà effectué une mission de trois semaines à Saskatoon.

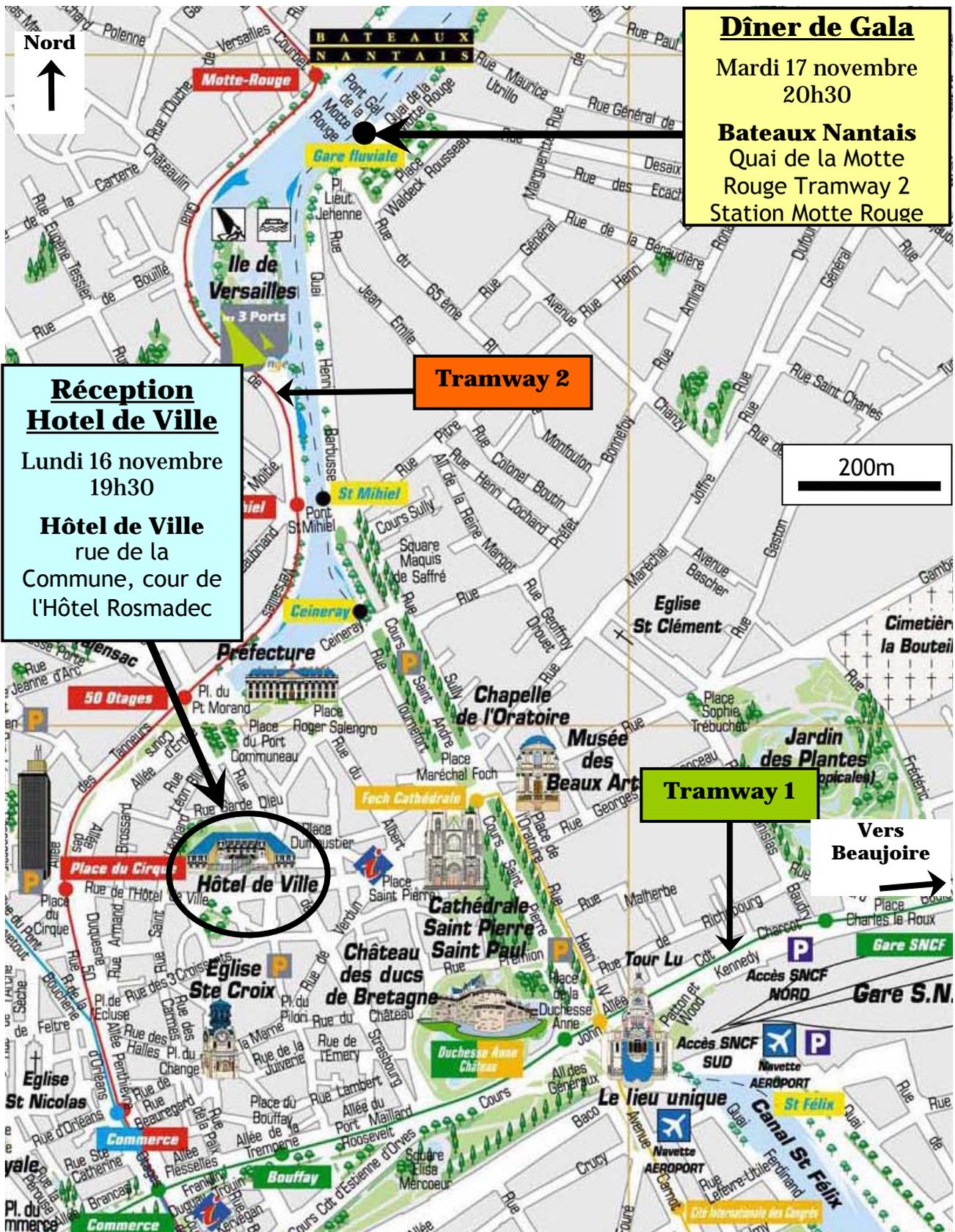
Le projet mettra à profit la valeur heuristique de la comparaison. Les différences dans les contextes institutionnel, culturel, historique, politique, s'ajoutent à celles des dotations en ressources, des modalités de recours aux NTE choisies et de leur acceptation sociale. Les compromis à trouver entre les parties prenantes et les interactions entre sciences/techniques/sociétés apparaîtront mieux grâce à ces multiples comparaisons. Par ailleurs, du fait des similitudes en termes de risques perçus qui influencent l'acceptabilité sociale, l'analyse du CSC devrait permettre des comparaisons instructives avec le système de production d'électricité nucléaire, tant en ce qui concerne la première période de la mise en place de ce système que dans la phase actuelle de son retour sur scène. L'analyse des politiques de mobilisation énergétique de la biomasse est également pertinente notamment à cause de la compétition entre son utilisation alimentaire et énergétique.

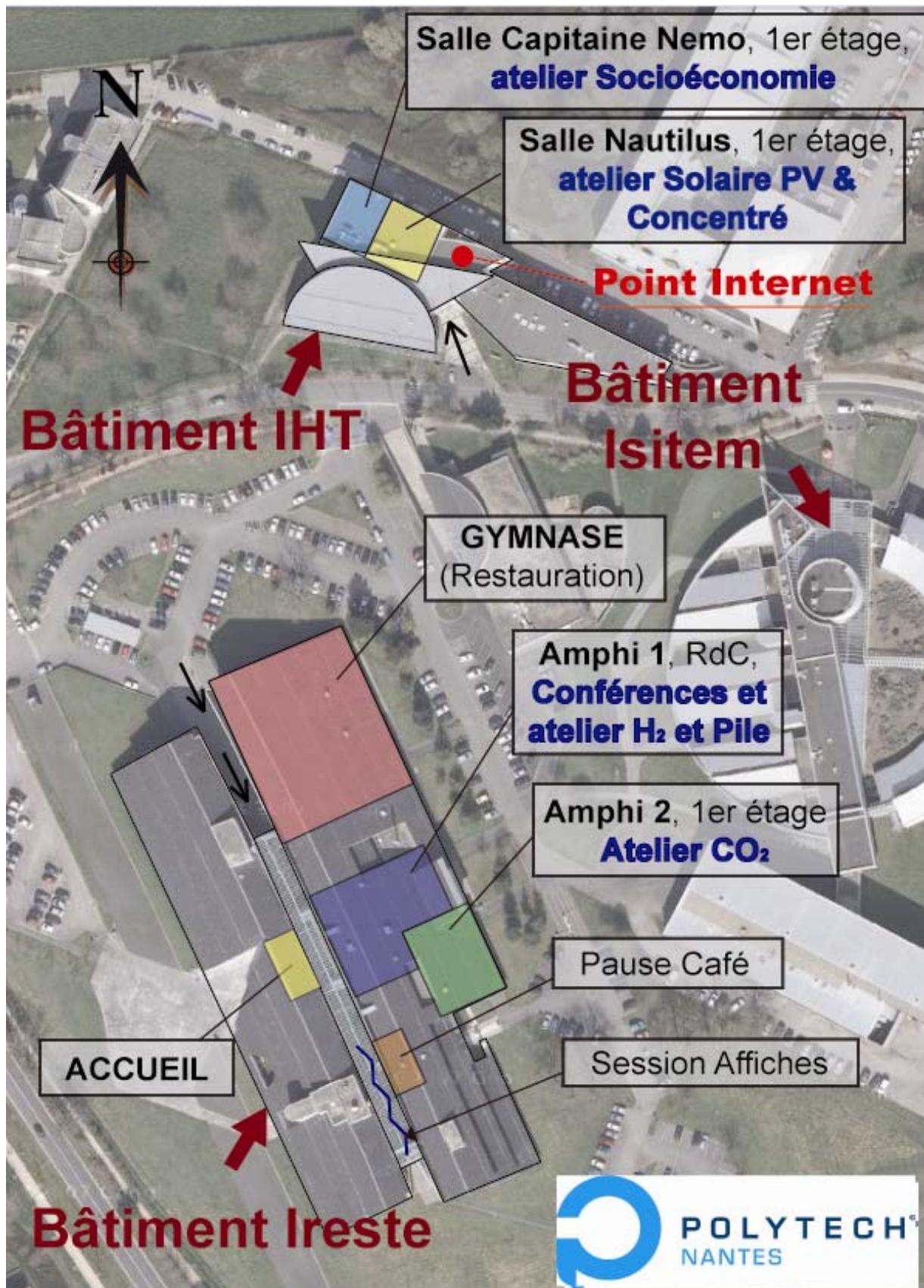
A Orléans, le projet combiné CSC/biomasse d'Artenay est retenu pour son originalité (combinaison de la production de bio-éthanol à partir de la betterave et CSC). Le Canada a ses propres originalités : le CO₂ y est aussi un bien économique utilisé pour mieux exploiter les puits de pétrole peu rentables. L'exploitation du charbon dans la province de Saskatchewan est une autre spécificité canadienne. Pour l'utilisation énergétique de la biomasse, la comparaison se fera autour des points tels que les formes que prend son exploitation, leur légitimation et leur acceptation ou refus. La comparaison CSC/nucléaire permettra de nourrir la compréhension des facteurs à partir de deux NTE ramenées à leurs contextes respectifs. L'ensemble sera également confronté à d'autres études de cas de la littérature sur le sujet.

Une fois dégagés les critères de comparaison en mobilisant les cas étudiés, une typologie des technologies et des facteurs socio-économiques contribuant à créer des résistances ou à une meilleure gestion de la transition énergétique, du moins en ce qui concerne les NTE choisies, sera proposée.

INFORMATIONS PRATIQUES

Accès Centre ville de Nantes - Réception à l'Hôtel de Ville et Dîner de Gala





COMITE LOCAL D'ORGANISATION

**Président du Congrès
Hassan PEERHOSSAINI**

**Responsable organisation locale
Bertrand GARNIER**

**Secrétariat
Romie LOPEZ, Muriel SPANEVELLO**

**Membres
Fethi ALOUI
Luc BROHAN
Thierry BROUSSE
Yann FAVENNEC
Olivier JOUBERT
Julien LAUNAY
Olivier LECORRE
Thierry LEMENAND
Ahmed OULD EL MOCTAR
Thien Phap NGUYEN
Jean RONCALI**

**Conception et réalisation
Romie LOPEZ**



Programme Interdisciplinaire

ENERGIE du CNRS



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 - 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

<http://energie.cnrs.fr>