



Colloque Energie 2005

2 - 4 novembre



Colloque organisé par le
Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS
en relation avec les ACI Energie 2003 et 2004
Ministère de la Recherche - CNRS - DGA

et avec le concours de
I'ENSIEG



AVANT-PROPOS	1
PROGRAMME	3
Mercredi 2 novembre	3
Jeudi 3 novembre.....	4
Vendredi 4 novembre.....	7
CONFERENCE INVITEE	8
Alternatives énergétiques – Alexandre ROJEY	8
LES PR 2003 – 2005	13
Stockage d’hydrogène dans les hydrures métalliques légers	13
Stockage d’hydrogène par adsorption.....	14
Refroidissement diphasique	15
Comportement en régime variable de machines thermiques à cycle inverse et de leurs composants	16
Combustion assistée par H ₂ et radicaux générés par un plasma non thermique	17
Capacités de puissance recyclables et sécurisées	18
Coulis d’Hydrates	19
LES PR 2003 - 2006	20
Energie, Transport, Habitat, Environnement, Localisation.....	20
Stockage d’hydrogène dans des matériaux nanostructurés	21
Solution hybride de stockage d’hydrogène	22
Stockage du vecteur hydrogène.....	23
Échangeurs multi-fonctionnels	24
Répartiteurs de chaleur diphasiques associés aux PEMFC	25
Méthodes exergo-économiques pour diminuer les coûts d’investissement et de fonctionnement de systèmes énergétiques.....	26
Cycles thermochimiques pour le transport de froid/chaleur	27
Combustion propre dans les foyers à cycles combinés et flexible aux nouveaux combustibles	28
Combustibles issus de la gazéification de la biomasse dans les moteurs HCCI.....	29
Capacité hybride associant les électrodes de supercondensateurs avec un diélectrique à haute tension de claquage	30
Matériaux composites pour le stockage d’énergie à HT	31
Micro-convertisseurs d’énergie mécano-électrique.....	32
Confluence des perspectives énergétique et macro-économique dans la perspective d’un développement durable.....	33
LES PROJETS DE L’ACI 2004	34
Membranes protoniques conductrices hybrides.....	34

Pile à combustible basse température : intégration d'un catalyseur biologique pour réduire la quantité en métal précieux	35
Séquestration de CO ₂ à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés	36
Stockage réversible de l'hydrogène par les hydroaluminates. Amélioration des vitesses d'absorption - désorption par action catalytique.....	37
Elaboration de piles à combustible à membrane échangeuse de protons par voie plasma	38
Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide	39
Système électrique autonome de récupération de l'énergie des vagues	40
Filières Innovantes pour un Nucléaire Durable	41
Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie	42
Caractérisation, modélisation, simulation de la combustion de mélanges d'hydrocarbures enrichis en hydrogène pour des applications turbines à gaz.....	43
Procédés de Capture Post-combustion du dioxyde de carbone	44
Matériaux membranaires pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur fournie par un réacteur HTR.	45
Mise au point et étude d'un frigoporteur diphasique à température positive utilisable en climatisation. Propriétés de transport et stockage.	46
Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée.	47
Développement et Validation d'une méthodologie pour modéliser et simuler les transferts thermiques couplés convection-rayonnement-conduction dans l'habitat : établissement d'un modèle physique minimal	48
Couches minces de silicium déposées à très grande vitesse pour le photovoltaïque dans l'habitat.....	49
Photo production d'hydrogène par la technologie de l'hydrogénase recombinante	50
Optimisation des transferts dans les unités fonctionnelles d'une pile à combustible	51
Vieillessement du cœur de piles à combustible à membrane : causes et mécanismes	52
LE PROJET CARNOT.....	53
Communauté d'Analyse et de Recherche des Nouvelles Orientations de la Thermodynamique	53

4ème Colloque Energie du Programme Interdisciplinaire Energie



En 2005, l'énergie est réellement au cœur des préoccupations sociétales et elle suscite des recherches croissantes dans de nombreux secteurs comme en témoigne la mise en place de vastes programmes nationaux, européens et internationaux. La satisfaction de la demande énergétique, liée à une croissance des besoins et aux contraintes sur l'exploitation des ressources, au-delà des impacts environnementaux, constitue un enjeu scientifique mais aussi politique. La recherche dans le domaine de l'énergie est aussi motivée par l'amélioration de l'indépendance énergétique et une limitation drastique des émissions de gaz à effet de serre.

Le 4^{ème} colloque Energie se tiendra sur le site de l'ENSIEG à Grenoble, du 2 au 4 novembre 2005. Après Cherbourg en 2004, ce colloque doit rassembler tous les participants au Programme (AC ou ACI), tous les membres oeuvrant au sein des Groupes d'Analyse Thématique et un certain nombre de personnes concernées de l'industrie ou des services. Nous espérons qu'à cette occasion, les échanges seront nombreux et des plus fructueux et que ce colloque sera l'occasion d'un bilan et d'une prospective en matière d'énergie. Cependant, les domaines traités sont loin d'être exhaustifs et ne concernent que les champs retenus lors des appels à projets des Actions Concertées sur l'Energie en 2003 et 2004.

L'objectif de ce colloque est la présentation des activités liées,

- *d'une part, aux projets, mis en place en 2003 dans le cadre de l'Action Concertée Energie (MRNT-CNRS avec le soutien de la DGA),*
- *d'autre part, aux projets démarrés en 2004 et réalisés dans le cadre de l'Action Concertée Incitative : Energie, Conception Durable. qui regroupe le MESR, le CNRS, la DGA et l'INRS.*

Sept des vingt et un projets mis en place en 2003 ont pris fin. Au travers des rapports finaux, repris dans les présentations orales de ce colloque, il apparaît que différentes avancées ont été effectuées. Les résultats ont donné lieu à une production scientifique de 46 articles dans des revues, 59 participations à des colloques et 1 brevet en cours de dépôt. Les bilans de ces projets permettront de dégager différentes perspectives, en particulier de redéfinir les domaines déjà couverts ou de proposer de nouvelles voies stratégiques dans lesquelles des efforts de recherche doivent être consentis.

Les quatorze autres projets de l'AC Energie, mis en place pour trois ans, sont maintenant à mi-parcours ; leur état d'avancement sera présenté sous forme de poster au cours du colloque.

Les dix neuf projets de l'ACI ECD ont bénéficié, en plus des allocations de recherche mises en place dans différentes Ecoles Doctorales, de quatre allocations de recherche du Ministère et de quatre Bourses de Docteurs-Ingénieurs du CNRS. L'avancement des recherches pour chacun de ces projets fera l'objet d'une brève présentation orale.

Depuis 2004, les activités des Groupes d'Analyse Thématique (GAT) se poursuivent. Ces groupes, au nombre de cinq, concernent les domaines suivants : Filière Hydrogène - PACo, Bâtiment, Biomasse – Combustion - CO2, Efficacité énergétique et Nucléaire du futur. Leur mission consiste à amplifier la structuration d'une communauté pérenne et à jouer le rôle d'interface avec les différents organismes de recherche, les réseaux, les programmes, les GDR, etc. Ils doivent cibler les recherches amont à développer pour permettre de lever des verrous précis, de définir les recherches à différents horizons et recenser les acteurs potentiels de ces actions.

Au cours de ce colloque, une conférence plénière, intitulée « Alternatives énergétiques » sera présentée par Alexandre Rojey, Directeur du Développement Durable à l'Institut Français du Pétrole et Président de ECRIN-Energie. Il nous parlera des énergies renouvelables face aux enjeux énergétiques de demain et des systèmes énergétiques alternatifs. Une autre Conférence plénière, présentée par Claude Girard, Direction de la Technologie du MESR, traitera de l' « Energie dans les programmes européens ».

Toutes les présentations orales, regroupées selon les thématiques correspondant à celles des GAT, seront animées par chaque responsable de GAT. Cependant, comme ces thématiques ne sont pas en parfaite concordance avec celles des projets, certains d'entre eux seront un peu plus éloignés des autres.

Durant cette dernière année, une moyenne de trois à quatre séminaires par GAT a eu lieu, pour la plupart organisés par leur responsable. CARNOT (Communauté d'Analyse et de Recherche des Nouvelles Orientations de la Thermodynamique), qui réunit une vingtaine de personnes, a fait également l'objet d'un séminaire en janvier 2005 et d'une nouvelle Ecole, qui s'est déroulée à Paris au mois de juin 2005 en présence de plus de quarante auditeurs et près de vingt intervenants. Un nouveau séminaire de réflexion sur des aspects particuliers de la thermodynamique et de ses applications aura lieu au printemps 2006 à Lyon. Outre leur intérêt scientifique, ces rencontres sont l'occasion de développer une communauté scientifique fortement liée autour de la Thermodynamique.

Le programme Energie soutient également l' « Ecole Energies et Recherches », dont l'objectif est d'impliquer les doctorants effectuant une thèse sur des sujets liés aux différents modes de production, de consommation d'énergie et de façon plus large à la thématique énergie. Cette école, organisée pour la deuxième fois, se déroulera du 19 au 24 mars 2006 à Fréjus. La première école qui a eu lieu en 2004 a connu un succès marqué avec la participation de 75 doctorants et environ 25 orateurs et organisateurs. Nous souhaitons la même réussite à l'école de 2006.

Je souhaite que ce colloque, qui est un point fort de notre activité, soit un lieu privilégié de rencontres entre les différents acteurs du programme. Grâce aux nombreux échanges, qui permettent de resserrer les liens de la communauté dans cette discipline, nous espérons qu'il sera une occasion de discussions riches et approfondies pour la préparation de nouveaux projets, en particulier pour répondre aux futurs appels à projets de l'Agence Nationale de la Recherche.

Je remercie vivement tous les responsables des Groupes d'Analyse Thématique, les responsables et acteurs des projets et tous les participants qui, grâce à leurs travaux, contribuent à enrichir nos connaissances.

Monique Lallemand

Directrice du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS

Novembre 2005

<http://energie.insa-lyon.fr>



Mercredi 2 novembre

13h30
Accueil à l'ENSIEG
Inscriptions

14h00

OUVERTURE DU COLLOQUE ENERGIE 2005

Roland VIDIL
Directeur de l'ENSIEG

Monique LALLEMAND
Directrice du Programme Interdisciplinaire
Energie du CNRS

« Evolution et actualités du Programme »

THEMATIQUE EFFICACITE ENERGETIQUE

Président de séance

André LALLEMAND

- 14h30 **GAT 4 : Efficacité énergétique**
André LALLEMAND - CETHIL - Lyon
- 14h45 **PR 2.3 : Refroidissement par ébullition convective**
Michel GRADECK - LEMTA - Nancy
- 15h15 **PR 2.9 : Comportement en régime variable de machines thermiques à cycle inverse et de leurs composants**
Michel FEIDT - LEMTA - Nancy
- 15h45 **PR 6.3 : Coulis d'hydrates**
Laurence FOURNAISON - CEMAGREF - Antony
- Présentation orale des posters*
- 16h15 **PR 6.1 : Capacité hybride associant les électrodes de supercondensateurs avec un diélectrique à haute tension de claquage**
Patrice SIMON - CIRIMAT - Toulouse
- PR 2.6 : Méthodes exergo-économiques pour diminuer les coûts d'investissement et de fonctionnement de systèmes énergétiques**
Françoise STRUB - LaTEP - Pau
- PR 7.2 : Micro-convertisseurs d'énergie mécano-électrique**
Laurent HIRSINGER - LMARC - Besançon
- PR 2.1 : Échangeurs multi-fonctionnels**
Hassan PEERHOSSAINI - LT - Nantes
- PR 2.4 : Répartiteurs de chaleur diphasiques associés aux PEMFC**
Alain ALEXANDRE - LET - Poitiers

PR 2.8 : *Cycles thermochimiques pour le transport de froid/chaueur*
Nathalie MAZET - PROMES - Perpignan

PR 6.6 : *Matériaux composites pour le stockage d'énergie à HT*
Elena PALOMO DEL BARRIO - LEPT - Talence

16h30 | *PAUSE + SESSION POSTERS*

17h00 | **PROJET** : *Communauté d'Analyse et de Recherche des Nouvelles Orientations de la Thermodynamique (Carnot)*
Michel FEIDT - LEMTA - Nancy

17h15 | **ECD075** : *Mise au point et étude d'un frigoporteur diphasique à température positive utilisable en climatisation. Propriétés de transport et stockage*
André LALLEMAND - CETHIL - Lyon

17h25 | **PR 6.2** : *Capacités de puissance recyclables et sécurisées*
Thierry BROUSSE - LGM - Nantes

17h55 | **ECD032** : *Système électrique autonome pour la récupération de l'énergie des vagues*
Alain CLEMENT - LMF - Nantes

18h05 | *DISCUSSIONS*

Soirée libre

Jeudi 3 novembre

8h30

CONFERENCE INVITEE

Alexandre ROJEY

ECRIN - IFP

« Alternatives énergétiques »

THEMATIQUE

NUCLEAIRE

Président de séance

Pascale HENNEQUIN

9H30 | **GAT 5 : Nucléaire du futur**
Pascale HENNEQUIN - Ecole Polytechnique - Palaiseau

9h45 | **ECD034** : *Filières innovantes pour un Nucléaire Durable*
Sylvain DAVID - IN2P3 - Orsay

9h55

DISCUSSIONS

Présentation orale des posters

10h10

PR 1.2 : *Stockage d'hydrogène dans des matériaux nanostructurés*
François BEGUIN - CMRD - Orléans - *présenté par Roger GADIOU*

PR 1.6 : *Solution hybride de stockage d'hydrogène*
Lamine BOUBAKAR - LMARC - Besançon - *présenté par David CHAPELLE*

PR 1.7 : *Stockage du vecteur hydrogène*
Gilles FLAMANT - PROMES - Odeillo - *présenté par Patrice GADELLE*

PR 4.1 : *Combustion propre dans les foyers à cycles combinés et flexible aux nouveaux combustibles*
Jean-Michel MOST - LCD - Poitiers

PR 5.5 : *Combustibles issus de la gazéification de la biomasse dans les moteurs HCCI*
Philippe DAGAUT - LSCR - Orléans

PR 8.1 : *Confluence des perspectives énergétique et macro-économique dans la perspective d'un développement durable*
Frédéric GHERSI - CIRED - Nogent sur Marne

PR 8.2 : *Energie, Transport, Habitat, Environnement, Localisation*
Charles RAUX - LET - Lyon

10h25

PAUSE + SESSION POSTERS

THEMATIQUE
BATIMENT

Président de séance

François PENOT

11h00

GAT 2 : **Bâtiment**
François PENOT - LET - Poitiers

11h15

ECD037 : *Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie*
Pierre DESTRUDEL - LGET - Toulouse

11h25

ECD106 : *Couches minces de silicium déposées à très grande vitesse pour le photovoltaïque dans l'habitat*
Pere ROCA I CABARROCAS - LPICM - Palaiseau

11h35

ECD081 : *Développement et validation d'une méthodologie pour modéliser et simuler les transferts thermiques couplés convection- rayonnement- conduction dans l'habitat : établissement d'un modèle physique minimal*
Patrick LE QUERE - LIMSI - Orsay

11h45

DISCUSSIONS

12h45 DEJEUNER

14h00

CONFERENCE INVITEE

Claude GIRARD

MESR - Direction de la Technologie

« L'énergie dans les programmes de recherche européens »

THEMATIQUE

HYDROGENE - PACo

Président de séance

Claude LAMY

- 14h30 **GAT 1 : Filière Hydrogène - PACo**
Claude LAMY - LACCO - Poitiers
- 14h45 **PR 1.3 : Stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques légers**
Annick PERCHERON - LCMTR - Thiais - présenté par Fermin CUEVAS
- 15h15 **PR 1.4 : Stockage d'hydrogène par adsorption**
Khaled HASSOUNI - LIMHP - Villetaneuse
- 15h45 **ECD020 : Stockage réversible de l'hydrogène par les hydroaluminates. Amélioration des vitesses d'adsorption-désorption par action catalytique**
Bernard BONNETOT - LMI - Lyon
- 15h55 **ECD110 : Photo production d'hydrogène par la technologie de l'hydrogénase recombinante**
Marc ROUSSET - BIP - Marseille
- 16h05 **PAUSE + SESSION POSTERS**
- 16h30 **ECD023 : Elaboration de piles à combustible à membrane échangeuse de protons par voie plasma**
Pascal BRAULT - GREMI - Orléans
- 16h40 **ECD012 : Piles à combustible basse température : intégration d'un catalyseur biologique pour réduire la quantité en métal précieux**
Régine BASSEGUY - LGC - Toulouse- présenté par Christophe TURPIN
- 16h50 **ECD127 : Vieillessement du cœur de piles à combustible à membrane : causes et mécanismes**
Gérard VALENTIN - LSGC - Nancy - présenté par François LAPICQUE
- 17h00 **ECD011 : Membranes protoniques conductrices hybrides**
Philippe BARBOUX - PMC - Palaiseau
- 17h10 **ECD027 : Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide**
Michel CASSIR - LECA - Paris
- 17h20 **ECD071 : Matériaux membranaires pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur fournie par un réacteur HTR**
Anne JULBE - IEM - Montpellier
- 17h30 **ECD124 : Optimisation des transferts dans les unités fonctionnelles d'une pile à combustible**
Frédéric TOPIN - IUSTI - Marseille
- 17h40 **DISCUSSIONS**

DINER DE GALA « Château du Mollard »

Vendredi 4 novembre

THEMATIQUE COMBUSTION - BIOMASSE - CO2

Président de séance

Jean-Michel MOST

- 8h30 **GAT 3 : Combustion, biomasse, CO2**
Jean-Michel MOST - LCD - Poitiers
- 8h45 **PR 4.3 : Combustion assistée par H2 et radicaux générés par un plasma non thermique**
Jean-Marie CORMIER - GREMI - Orléans
- 9h15 **ECD056 : Caractérisation, modélisation, simulation de la combustion de mélanges d'hydrocarbures enrichis en hydrogène pour des applications turbines à gaz**
Iskander GOKALP - LCSR - Orléans
- 9h25 **ECD059 : Procédés de capture post-combustion du dioxyde de carbone**
Georges GREVILLOT - LSGC - Nancy - *présenté par Eric FAVRE*
- 9h35 **ECD015 : Séquestration de CO2 à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés**
Dominique BERNARD - ICMCB - Bordeaux - *présenté par François RENARD*
- 9h45 **ECD079 : Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée**
Jacques LEDE - LSGC - Nancy
- 9h55 *DISCUSSIONS*
- 10h25 *PAUSE*

10h50 - 12h30

SEANCE DE CLOTURE

ANR - Laurent TURPIN

CNRS - Victor SANCHEZ

ADEME - Daniel CLEMENT

CONCLUSION

Monique LALLEMAND

12h30 DEJEUNER

Alternatives énergétiques - Alexandre ROJEY



Directeur du Développement Durable, Institut Français du Pétrole
Président de ECRIN-Energie

Notre société est confrontée à deux grands enjeux liés à l'énergie et à l'environnement. D'une part, il faut pouvoir assurer la fourniture à long terme d'énergie, alors que l'offre de pétrole risque dans le futur de ne pas pouvoir répondre à l'accroissement de la demande. D'autre part, il faut apporter des réponses aux risques de changement climatique, liés aux émissions de CO₂ qu'entraîne la production d'énergie à partir de combustibles fossiles. Les solutions sont d'autant plus difficiles à trouver que compte tenu de l'évolution de la démographie et du niveau de vie, il est prévu un doublement de la consommation d'énergie d'ici 2050, une part prépondérante de la fourniture d'énergie restant assurée par les énergies fossiles.

Dans ce contexte, il est nécessaire d'examiner toutes les alternatives possibles. Un recours accru au nucléaire est une des solutions et elle est déjà exploitée à grande échelle. Une utilisation accrue des énergies renouvelables s'est heurtée jusqu'à présent à des difficultés économiques, liées au fait que ces énergies sont en général intermittentes et dispersées (éolien, solaire). En outre certaines peuvent être limitées par les possibilités d'aménagement : c'est le cas de l'hydraulique et dans une certaine mesure de la biomasse. Des progrès nouveaux devraient permettre de surmonter, au moins en partie, ces difficultés.

Par ailleurs, alors que la plupart de ces sources d'énergie permettent de produire de l'électricité, la fourniture d'énergie à des véhicules routiers (ou aériens) reste problématique : l'intérêt des biocarburants réside dans la possibilité de les substituer directement à une fraction des carburants pétroliers.

Dans ces conditions, il apparaît nécessaire de revoir la conception de l'ensemble du système de production, conversion et utilisation de l'énergie. Les progrès dans le domaine du transport et du stockage d'énergie vont jouer un rôle déterminant dans l'avenir. Au cours de la période de transition dans laquelle nous entrons, les systèmes hybrides, faisant appel à différentes sources d'énergie et à différents modes de stockage devraient jouer un rôle croissant. Le développement d'un système de stockage performant reste le principal obstacle à l'utilisation de l'hydrogène dans les transports routiers. D'autres vecteurs énergétiques pourraient se développer : en particulier la production de carburants de synthèse à partir de CO₂ recyclé avec apport d'une énergie sans émission de carbone peut être envisagée.

Des progrès seront également nécessaires pour réduire la consommation d'énergie, en améliorant l'efficacité de son utilisation. L'utilisation des combustibles fossiles et notamment du charbon pourra par ailleurs devenir compatible avec la protection de l'environnement à l'échelle globale, par la mise en oeuvre de la capture et du stockage géologique du CO₂.

Toutes ces évolutions impliquent des transformations considérables et vont demander un effort d'innovation important, qui nécessite une liaison étroite entre recherche et industrie. ECRIN, qui regroupe des acteurs de la recherche et de l'industrie peut y contribuer. ECRIN - Énergie s'est ouvert à l'ensemble des domaines de l'énergie, pour favoriser une réflexion d'ensemble permettant de prendre en compte l'ensemble des solutions.

Alternatives énergétiques

A. Rojey

1

Alternatives énergétiques

- Enjeux
- Énergies renouvelables
- Systèmes énergétiques alternatifs
- Conclusion



2

Deux défis majeurs



Fourniture à long terme d'énergie

Approvisionnements pétroliers

Protection de l'environnement et du cadre de vie

Changement climatique



© IFP 2005

3

Croissance énergétique

3.7 milliards hab
5 milliards tep

6 milliards hab
9.2 milliards tep

8.2 milliards hab
15.3 milliards tep



1970

1.35 tep/hab



2000

1.5 tep/hab



2030

1.9 tep/hab

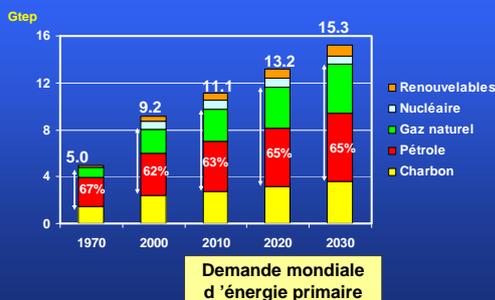
+11%

+27%

Sources : AIE/BP stat review

4

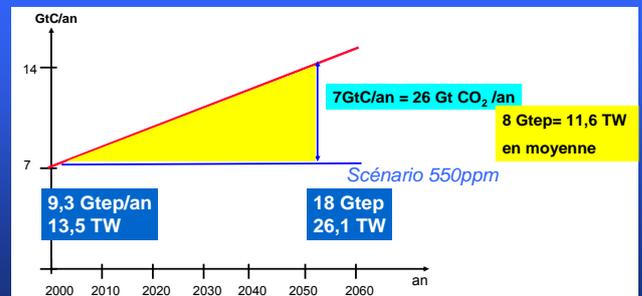
Evolution 1970 - 2030 du bilan énergétique mondial



Source : AIE WEO 2002

5

Évolution des émissions de CO₂



6

Énergies renouvelables

- Hydraulique
- Eolien / Energie des mers
- Solaire
- Géothermie
- Biomasse

7

Hydraulique

- 0,3 TW de puissance en moyenne
50% de la pleine puissance
- 16,2% de la production d'électricité (2002)
- Potentiel d'expansion limité



8

Eolienne:

- 500 W /m² rotor
- Rdt: 35%
- 2000 à 4000h pleine puissance



Eolienne standard: 750 kW
environ 200 kW puissance moyenne

15 GW installés

Eolienne grande puissance: 2 à 5 MW
diamètre rotor: près de 100 m

9

- Energie disponible:
10 MW par chenal équipé
- Prototypes en opération
300 kW
- Projets français

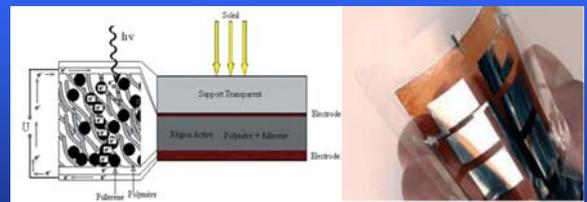


10

- 120-130 MW / m²
(latitudes tempérées)
 - Rdt: 13-14% (silicium cristallin)
- En moyenne 16 W pour 130 W crête
- Potentiel:
50-100 TW puissance reçue
5-150 TW puissance produite



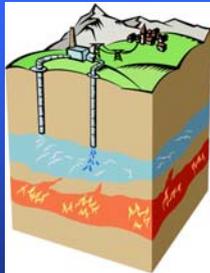
11



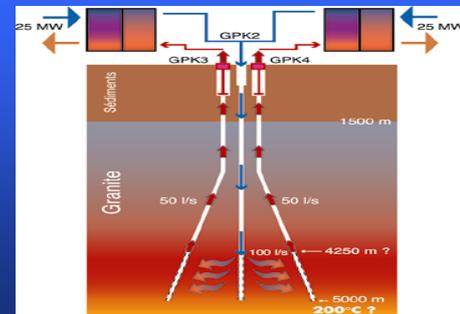
Cellule solaire tout organique

12

- 0,06 W/m²
3,3 ° / 100m
- Puissance installée:
8,3 MW_{th}
- Géothermie du futur:
haute température, grande profondeur



13

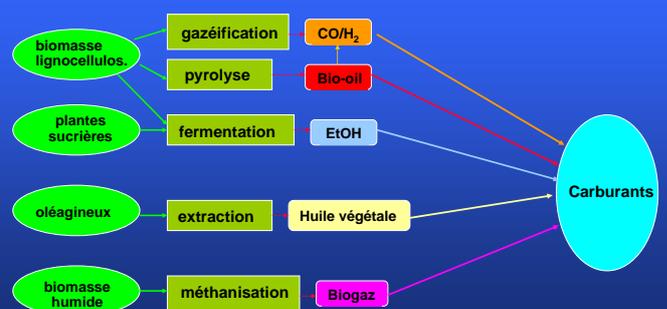


14

- Faible rendement énergétique:
1% zones tempérées
- Biocarburants actuels:
Ethanol, EMHV
- Fort accroissement du taux de pénétration prévu
(5,75% en 2010 pour l'UE) → lignocellulose

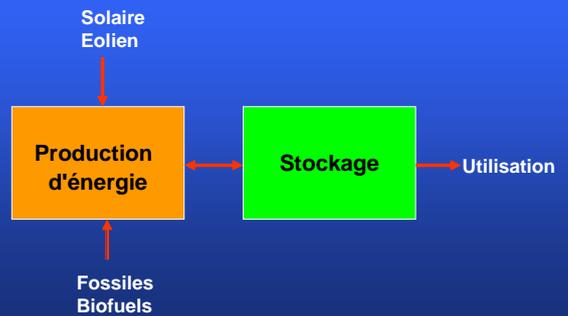
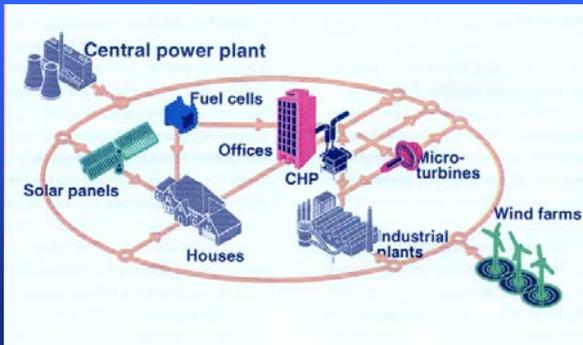
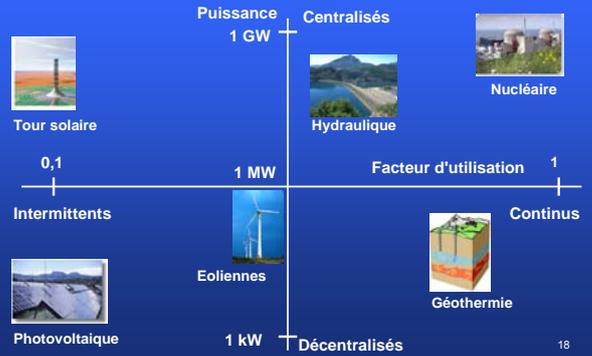


15

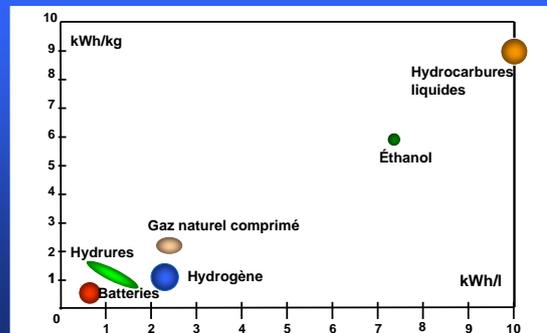


16

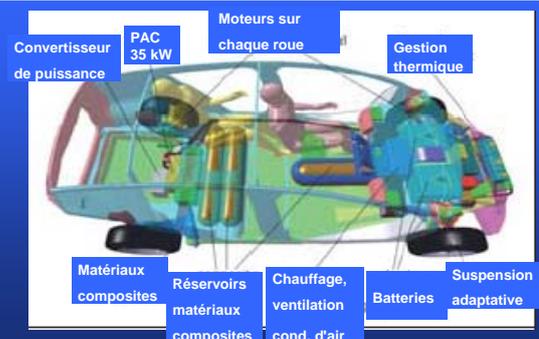
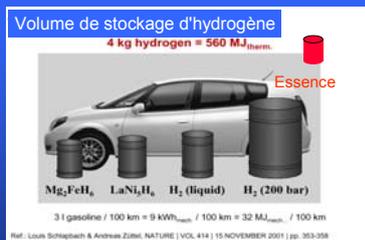
- Energies renouvelables: *intermittentes, décentralisées*
- Rôle du transport et du stockage d'énergie
- Intérêt des systèmes hybrides

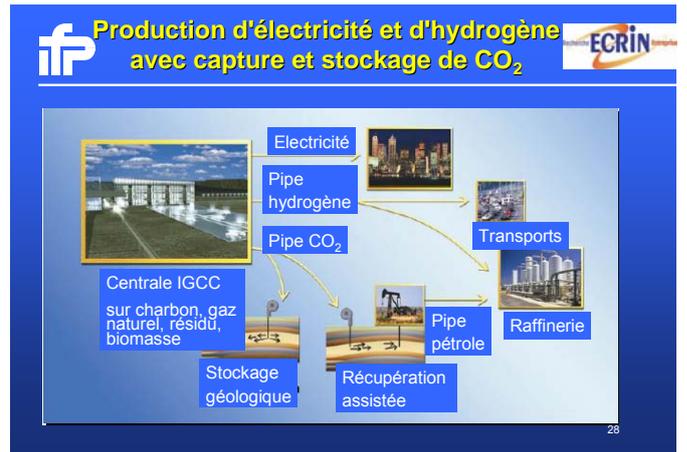
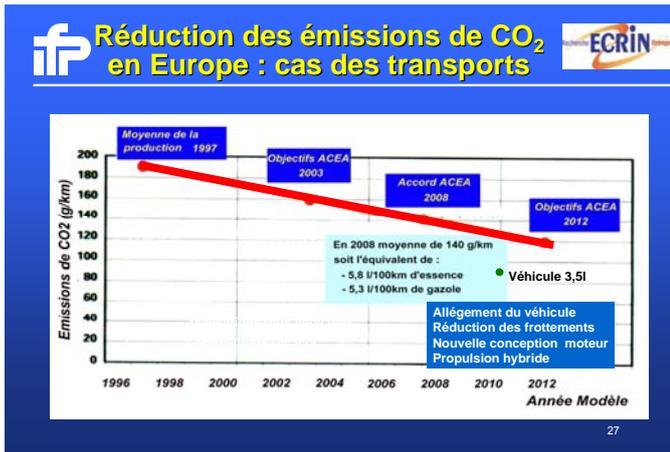
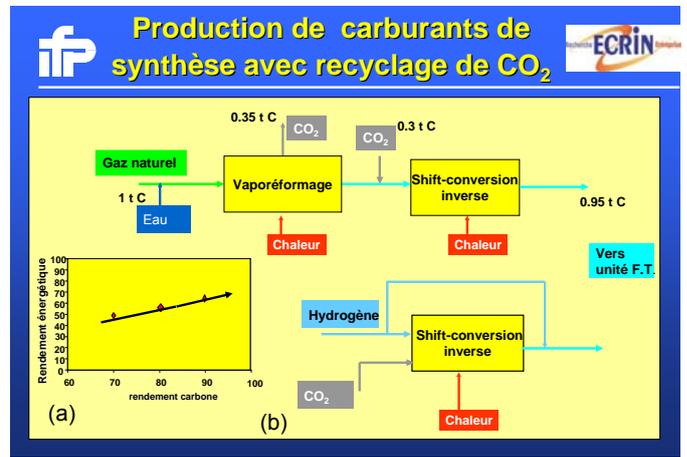
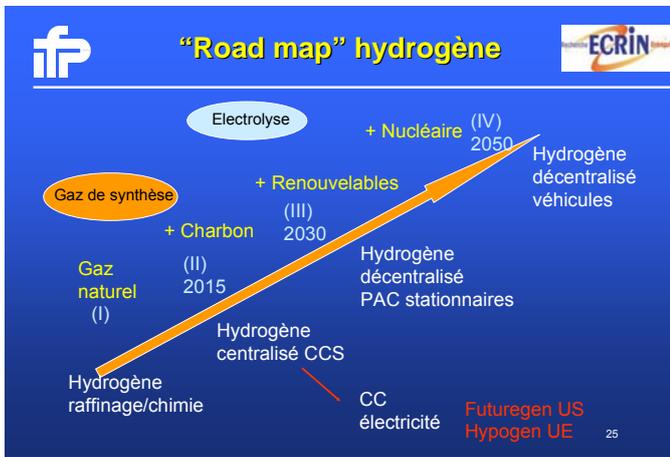


- Matériaux nouveaux,**
Conducteurs, Supraconducteurs, Composites, Isolants,...
- Optimisation technico économique,**
Refroidissement forcé, Instrumentation, FACTS,...
- Concepts nouveaux,**
TESF, Cinétique de particules,...



- Stockage
- Distribution
- Coût et durée de vie des piles à combustible





Rôle d'ECRIN

ECRIN
 Echange, coordination recherche-industrie
 Exchange, Coordination Research-Industry
<http://www.ecrin.asso.fr>

Faciliter le rapprochement entre la recherche et l'industrie et favoriser l'innovation grâce à une approche multidisciplinaire

32 boulevard de Vauginard 75015 Paris
 Tel : 01 42 79 51 00 - Fax : 01 42 79 90 99

- ## Conclusion
- Assurer les besoins en énergie nécessite des efforts d'adaptations majeurs
 - Ces adaptations devront s'appuyer sur un large effort d'innovation
 - Les principales transformations concerneront la production d'électricité et le transport

HYMET

Stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques légers



Responsable scientifique : Annick PERCHERON

PERCHERON Annick, Laboratoire de Chimie métallurgique des terres rares (L.C.M.T.R) - CNRS-UPR209 - 94320 THIAIS

DE RANGO Patricia, Laboratoire de cristallographie -CNRS-UPR5031- 38042 GRENOBLE CEDEX 9

BOBET Jean-Louis, Inst Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux CNRS-UPR9048 33608 PESSAC

GUPTA Michèle, Thermodynamique et Physico Chimie d'Hydrures et Oxydes, EA3547, 91405 ORSAY

MAZET Nathalie, Procédés, Matériaux, Energie solaire - CNRS-UPR 8521 - Tecnosud 66100 PERPIGNAN

Ce projet a été consacré à la recherche de nouveaux composés intermétalliques légers pour le stockage solide de l'hydrogène dans des conditions proches de l'ambiante. De nouveaux composés à base de magnésium ont été étudiés. Des améliorations concernant la cinétique du magnésium activé et celle du transfert d'hydrogène en utilisant des liants graphitiques ont été poursuivies. Des études fondamentales sur les propriétés thermodynamiques des hydrures et sur les calculs de structure électronique ont été réalisées. Les résultats les plus marquants sont les suivants :

- Des cinétiques d'hydrogénation à grande vitesse (de l'ordre de quelques minutes) sont obtenues dans le système Mg-métal après activation par co-broyage avec des poudres d'éléments de transition (notamment du V) et d'oxydes polyvalents. Néanmoins des températures supérieures à 200°C sont toujours nécessaires pour désorber l'hydrure.
- Un prototype de réservoir d'hydrure de magnésium a été réalisé afin de démontrer la faisabilité d'un tel dispositif, et de valider les résultats de simulation numérique des flux thermiques.
- Des composés binaires de type Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) ont été élaborés et leurs propriétés d'hydrogénation ont été établies par des mesures expérimentales et des calculs de structure électronique. Contrairement aux résultats publiés dans la littérature, ces composés n'absorbent pas d'hydrogène. La déstabilisation des propriétés thermodynamiques du Mg par des éléments de type-p semblerait être une voie sans-issu à cause de la très faible affinité de ces éléments vis-à-vis de l'hydrogène.
- Des composés ternaires de type $TRMgNi_4$ ($TR = La, Ce, Gd$) ont été synthétisés. Seul le composé à base de Gadolinium absorbe l'hydrogène de manière réversible à température ambiante. La capacité de stockage est faible (~ 0.6 % en masse)
- La faisabilité de composites Mg-GNE (Graphite Naturel Expansé) pour la mise en forme et l'amélioration de la conductivité thermique des poudres de Mg a été démontrée. De plus, le liant graphitique ne désorbe pas de traces nocives d'éléments soufrés ou carbonés qui pourraient nuire aux réactions d'hydrogénation. Cette voie apparaît donc très prometteuse pour la mise en forme des hydrures métalliques dans les réservoirs.



HASSOUNI Khaled, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions -CNRS-UPR1311-93430 VILLETANEUSE

MARTY Philippe, Lab des Ecoulements Géophysiques et Industriels - CNRS-UMR5519 - GRENOBLE

FIRDAOUSS Mouaouia, Lab d'Infq pour la Mécanq et les Sc de l'Ingén, CNRS UPR3251, 91403 ORSAY

PERREUX Dominique, Labo de Mécanique Appliquée R. Chaléat, CNRS-UMR6604, 25000 BESANCON

MAZET Nathalie, Procédés, Matériaux, Energie solaire - CNRS-UPR 8521 - Tecnosud 66100 PERPIGNAN

RADILLA Giovani, Labo d'Energ et Mécanq Théo et Appl, CNRS-UMR7563, 54504 VANDOEUVRE LES N

Les objectifs du projet de recherche H2THERM concernaient la modélisation thermomécanique du procédé de stockage de l'hydrogène dans des réservoirs utilisant des lits fixes adsorbants. Le projet s'articulait autour de 2 axes. Le premier concerne la modélisation physique et numérique des effets thermiques provenant du caractère exothermique de l'adsorption et accompagnant la phase de remplissage des réservoirs utilisant des adsorbants. Le second axe, fortement lié au premier, concerne le dimensionnement thermomécanique d'enveloppes de réservoirs compatibles avec les contraintes de pression et température caractérisant le procédé de stockage.

Travaux réalisés et résultats obtenus

Les travaux réalisés ont permis de :

1. Mettre au point un outil numérique ouvert, incorporant des modèles physiques raffinés et permettant la simulation de l'évolution dynamique des champs de pression, vitesse, température et quantité adsorbée lors de la phase de remplissage.
2. Remettre à niveau et améliorer l'instrumentation d'un banc de stockage expérimental actuellement utilisé pour la validation des modèles développés.
3. Déterminer les caractéristiques de conductivité thermique, porosité et perméabilité, nécessaires à la mise en oeuvre de simulations, sur différents charbons actifs constitutifs de lits adsorbants.
4. mettre au point un simulateur du procédé de stockage sur Fluent[®]. Ce simulateur est actuellement en cours de validation par comparaison avec le code développé en interne. Il est destiné à incorporer les modèles physiques évoqués au point 1/. Il devra ensuite être transposé à une géométrie 3D de manière à réaliser le dimensionnement de dissipateurs thermiques de géométrie complexe.
5. analyser les aspects thermomécaniques de l'enveloppe du réservoir. Ces analyses ont notamment permis d'écarter la technologie utilisant un renfort composite, pour ce recentrer sur des solutions à enveloppe métallique.

Principales conclusions et perspectives

Les simulations et études expérimentales effectuées lors de ce projet ont permis de montrer que :

1. l'échauffement observé lors du remplissage provient aussi bien de l'adsorption que des dissipations visqueuses dans le lit pour les matériaux disponibles dans le commerce (capacité < 2 wt%).
2. l'échauffement dû à l'adsorption devient très important avec des augmentations de températures pouvant atteindre les 200-300 K, pour des matériaux qui auraient des capacités d'adsorption compatibles avec les recommandations du DOE américain (capacité 6 wt%).
3. La réduction de capacité du réservoir due à cet échauffement peut atteindre les 25%.

Les problèmes liés aux effets thermiques constituent un réel verrou au développement de réservoirs à lits fixes adsorbants. Les résultats obtenus lors de ce projet suggéreraient deux voies de recherche, en plus de celle consistant à mettre en place des échangeurs thermiques, pour lever ce verrou. La première serait axée sur l'aspect *mécanique des fluides*. Elle concernerait l'optimisation de la dynamique et de la configuration géométrique de l'alimentation du réservoir pour minimiser l'augmentation de la température. La seconde concernerait plutôt les aspects *matériaux* avec le développement de recherches sur l'élaboration de matériaux combinant une bonne capacité d'adsorption (forte porosité) et une conductivité thermique élevée.

Des perspectives s'ouvrent également au niveau de l'application des outils développés lors de ce projet à d'autres types de réservoirs. Nous pensons notamment au dimensionnement de réservoirs utilisant des hydrures métalliques. Des adaptations seraient bien sur nécessaires puisqu'il faudrait prendre en compte des lois physico-chimiques régissant l'interaction entre l'hydrogène avec le métal.



GRADECK Michel, LEMTA CNRS UMR 7563 – INPL – UHP, 2 avenue de la forêt de Haye BP 160, 54504 VANDOEUVRE LES NANCY CEDEX
SIMONIN Olivier et COLIN Catherine, IMFT CNRS UMR 5502, allée Camille Soula, 31400 TOULOUSE
GARDIN Pascal, ARCELOR Research, voie romaine, 57283 MAIZIERES LES METZ CEDEX
MIMOUNI Stéphane, EDF - Chatou - 6 quai Watier - 78400 CHATOU
AURACHER Hein, TU Berlin - Institut für Energietechnik, D-10587 BERLIN – GERMANY

La présente étude se plaçait clairement dans le contexte du refroidissement par eau des aciers lors du laminage à chaud, même si les applications potentielles sont plus larges car ces dispositifs de refroidissement diphasique permettent d'évacuer des flux de chaleur importants par simple vaporisation d'un liquide au contact d'une paroi chaude.

Dans le contexte sidérurgique du laminage à chaud, la qualité des caractéristiques mécaniques des aciers obtenus par ce procédé dépendent fortement du refroidissement. En effet, la structure cristalline des aciers alliés et donc leurs propriétés mécaniques sont conditionnées par le chemin thermique suivi par le produit. A l'heure actuelle, dans les procédés industriels de refroidissement contrôlé par ébullition convective, malgré l'efficacité indéniable des procédés, il n'existe pas une réelle maîtrise de la température en cours de refroidissement. Un contrôle de la cinétique de refroidissement des tôles d'acier lors du laminage permettrait l'obtention de propriétés mécaniques homogènes et, in fine, la diminution de leur épaisseur.

Les nouveaux aciers à très haute résistance prennent une place croissante dans l'industrie automobile car ils permettent d'accroître la sécurité des voitures, où ils sont majoritairement utilisés et, conjugués à de nouvelles conceptions des pièces, autorisent l'allègement des pièces concernées jusqu'à obtenir un gain de 25% sur le poids de la carrosserie en blanc. Cependant la réussite métallurgique de ces aciers passe par des traitements thermiques précis et il faut donc passer d'une approche globale (on contrôle les températures aux entrées / sorties du procédé) à une approche locale où le respect des températures d'entrée / sortie n'est plus suffisant pour garantir le succès du traitement. Pour que le produit suive un chemin thermique précis, il faut comprendre les causes possibles de dispersion de l'efficacité locale du refroidissement, qui sont nombreuses puisque le produit voit sa température moyenne diminuer entre 800-1200°C et 300-400°C et que les températures les plus basses sont obtenues généralement dans un régime d'ébullition de transition particulier aux jets impactants. L'enjeu des études sur le refroidissement par eau est donc de se doter des outils de compréhension et de dimensionnement des nouveaux systèmes de refroidissement, pour assurer la réussite pérenne du traitement thermique des nouveaux aciers.

L'approche du problème se doit d'être multiple. S'agissant d'un refroidissement par jet impactant, dans un premier temps, il a été primordial de disposer de données expérimentales précises quant aux flux extraits par ébullition en fonction de tous les paramètres influant l'ébullition même tels que la sous-saturation du jet, la température du solide, la mouillabilité (données physiques), la vitesse du jet à l'impact, la vitesse de translation du solide (données dynamiques). Ces études étaient à la charge du TU Berlin et du LEMTA. Dans un deuxième temps, l'analyse des courbes d'ébullition obtenues doit être réalisées dans l'objectif d'identifier clairement les régimes et leurs domaines d'existence ; le travail de modélisation physique nécessaire était à la charge de l'IMFT. Enfin l'intégration des modèles obtenus dans des codes de calcul était naturellement dévolue à notre partenaire industriel, ARCELOR Research.



FEIDT Michel, Laboratoire d'Energétique et Mécanique Théorique et Appliquée - CNRS-UMR7563, 54504 VANDOEUVRE LES NANCY CEDEX
CASTAING-LASVIGNOTTES Jean, Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés, avenue de l'Université, BP 1155 - 64013 PAU
GUILPART Jacques, CEMAGREF, U.R. GPAN, Parc de Tourvoie, BP 44, 92163 ANTONY
LALLEMAND André, INSA, CETHIL, bâtiment 404, 20 avenue Albert Einstein, CNRS-UMR5008, 69621 VILLEURBANNE CEDEX
GICQUEL Renaud, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Energétique, 60 boulevard Saint-Michel, 75006 PARIS

Ce projet avait pour but l'élaboration de modèles transitoires des composants de machines à cycles inverses (machines à froid, climatiseur, pompes à chaleur). Le but ultime est, après réduction et validation de modèles, de pouvoir les intégrer à moindre coût dans des logiciels de contrôle commande, tout en utilisant des algorithmes robustes testés pendant l'étude. Les propositions touchent à la fois aux machines à compression de vapeur à fluides classiques ou naturels, aux machines à cycles discontinus (adsorption) et aux configurations incluant un stockage thermique.

Actions réalisées :

- Mise en relations fortes des participants du projet :
 - . mise en commun de résultats expérimentaux
 - . mise en commun de modèles de composants
- Des retombées vers l'aval (monde industriel) :
 - . 1 logiciel de simulation
 - . 1 contrat de transfert laboratoire – industrie
- Progrès dans la connaissance scientifique et technique :
 - . deux échelles de temps bien différenciées (temps court ; temps long)
 - . incidence forte des relations amont (disponibilité) et aval (demande) sur l'adaptation optimale du comportement du système : rôle fondamental des capacités (stockage intermédiaire ou intégré)

L'action reste à poursuivre et à développer.



CORMIER Jean-Marie, Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés - CNRS-UMR6606-45067 ORLEANS CEDEX 2

DAGAUT Philippe, Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs - UPR 4211 - ORLEANS

BLIN SIMIAND Nicole, Laboratoire de physique des gaz et des plasmas, CNRS UMR8578, 91405 ORSAY

MOUNAÏM-ROUSSELLE Christine, Lab de Mécanique et d'Energétique - 45072 ORLEANS CEDEX

L'augmentation toujours plus importante du nombre de véhicules automobiles en circulation rend leur utilisation de plus en plus problématique pour la pollution atmosphérique. La pollution automobile est une source grandissante d'émissions de CO₂, CO, d'hydrocarbures imbrûlés et de NO_x. Nous montrons qu'un traitement plasma des gaz à l'admission peut améliorer les conditions de fonctionnement d'un moteur thermique. Nous avons réuni les compétences complémentaires de différents laboratoires (GREMI, LCSR, LME, LPGP) afin d'examiner expérimentalement et théoriquement les possibilités ouvertes par cette technique en étudiant les effets induits par un apport d'hydrogène dans un mélange combustible de méthane et d'air. Les essais préliminaires ont été réalisés au GREMI sur un réacteur de laboratoire et les essais sur banc moteur ont été réalisés au LME. Les études complémentaires réalisées au LPGP et au LCSR sur les mécanismes de combustion en présence d'hydrogène corroborent les résultats expérimentaux.

Nous montrons que la présence d'hydrogène améliore l'amorçage de la combustion et conduit à une réduction sensible de l'émission des oxydes d'azote et des hydrocarbures imbrûlés.



Thierry BROUSSE, Ecole Polytechnique Univ.Nantes- Laboratoire de Génie des Matériaux, EA 2664 - 44306 NANTES CEDEX 3

SIMON Patrice, Centre Inter-Univ Rech et d'Ing des MATériaux CNRS-UMR 5085, 31062 TOULOUSE

FAVIER Frédéric, Labo des Agrég Molécul et Matériaux Inorganiq- CNRS UMR5072- 34095 MONTPELLIER

Les supercapacités sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique intermédiaires entre batteries et condensateurs. Dans le cadre du projet CAPRYS, un nouveau type de supercapacités a été développé. Elles s'affranchissent de l'utilisation d'un solvant organique, permettant une réduction des coûts de fabrication tout en étant plus respectueuses de l'environnement et non toxiques. Le dispositif comporte une électrode négative en carbone activé, une électrode positive en dioxyde de manganèse, des collecteurs de courant en acier inoxydable et un électrolyte aqueux neutre (K_2SO_4).

Malgré la synthèse de nombreux matériaux d'électrodes alternatifs (en particulier des oxydes nanostructurés), il semble difficile de remplacer le carbone et le MnO_2 dans le dispositif, les meilleures performances électrochimiques étant obtenues avec l'association de ces deux matériaux.

Les tests électrochimiques et la spectroscopie d'impédance complexe ont conduit à un choix rigoureux des meilleurs matériaux d'électrode, des collecteurs de courant et des traitements de surface associés. Le dioxyde de manganèse préparé par coprécipitation et séché à $200^\circ C$ présente les meilleures garanties de stabilité. Les collecteurs de courant en acier inoxydable doivent être revêtus d'une peinture conductrice avant l'application des électrodes afin de diminuer les résistances de contact.

Des prototypes miniatures ($\approx 1F$) ont été assemblés et validés. Les performances électrochimiques sont encourageantes ($20 F/g$, $2 \text{ } \square/cm^2$). Les mesures thermiques mettent en évidence la variation de ces propriétés dans une gamme de température 263-363K. La cyclabilité du produit a été validée de façon reproductible sur plus de 50000 cycles dans K_2SO_4 .

Trois dispositifs spécifiques de mesures thermiques ont été développés : mesure de conductivité effective de matériaux d'électrodes et d'assemblages en régime permanent sous pression de contact variable, mesure simultanée de la résistance de contact et des propriétés intrinsèques des matériaux par une méthode électrothermique en régime transitoire, dispositif expérimental de mesure calorimétrique *in situ*. Ces dispositifs aujourd'hui présents au laboratoire trouvent de nombreuses utilisations pour les caractérisations électrothermiques des matériaux.

Afin de pouvoir calculer l'échauffement des prototypes de 1F en fonctionnement, une modélisation des transferts thermiques a été menée puis extrapolée à un module de 500F : modèle discret par éléments finis, modèle analytique de réseaux d'ailettes, technique d'homogénéisation. Cette modélisation multi-échelle, par approximations successives, aboutit à un modèle d'ordre réduit extrêmement simple d'utilisation avec un écart maximum de 15% avec le calcul par éléments finis.

La résistance thermique ainsi déterminée ($8.4 K/W$) permet de prévoir les conditions limites de courant acceptables. La connaissance de la résistance thermique des cellules et de la puissance thermique dissipée permet de calculer, pour un environnement thermique donné, la température maximum, au centre de la super capacité. Avec une limite de sécurité fixée à 10 K en dessous de la température d'ébullition du solvant, on prévoit une limitation de courant de l'ordre de 150 A pour notre prototype en ambiance de 333 K, alors que dans les mêmes conditions de refroidissement, la limite est de 50 A pour une super capacité de type carbone/carbone en milieu acétonitrile. Les mesures thermiques couplées à de la modélisation mettent donc en évidence une sécurité accrue des dispositifs conçus dans le cadre du projet CAPRYS.

Un prototype de 500F a été élaboré et il est en cours de test, ce qui permettra de valider les résultats précédents à une échelle plus proche de la réalité industrielle. Conformément aux objectifs à long terme du projet, l'association de plusieurs centaines de cellules « CAPRYS » devrait permettre d'envisager la fabrication de modules pour tramway sans caténaire. Ceci nécessiterait bien sûr l'implication d'un fabricant intéressé par la technologie et d'un utilisateur susceptible de valider le produit en situation réelle.



FOURNAISON Laurence, Centre d'Etudes du Machinisme Agricole, du Génie Rural et des Eaux et Forêts - 92163 ANTONY
PETITET Jean-Pierre, Labo d'Ing des Matériaux et Htes Pressions, CNRS-UPR1311, 93430 VILLETANEUSE
FURST Walter, Asso pour la Rech et le Dévelop des Méthodes et Processus Industriels - 75272 PARIS

La production de froid par réfrigération secondaire s'appuie sur le confinement de la machine frigorifique utilisatrice de fluides frigorigènes (type HFC) et donc permet de réduire la masse de ces fluides, classés parmi les gaz à effet de serre et réglementés par le protocole de Kyoto (entré en vigueur le 16 février 2005). En réfrigération secondaire, le froid est transporté de la salle des machines jusqu'aux lieux d'utilisation par le biais d'un fluide frigoporteur neutre vis-à-vis de l'environnement. Son utilisation génère néanmoins des dégradations exergetiques dans le système. Pour atténuer ces pertes, ces fluides classiques peuvent être remplacés par des fluides frigoporteurs diphasiques (FFD) composés de particules solides (matériau à changement de phase) dispersées dans une phase liquide de transport. La chaleur latente de changement de phase des particules solides plus importante que la chaleur sensible du fluide monophasique est ainsi valorisée. Les FFD les plus courants sont actuellement les coulis de glace, mais leur génération s'appuie sur des procédés mécaniques de raclage limitant la puissance des générateurs. Le développement efficace de la réfrigération secondaire repose donc en partie sur l'élaboration de FFD contenant des matériaux à changement de phase (MCP) générés de manière non mécanique.

Les coulis d'hydrates de gaz, composés de cristaux d'hydrates en suspension dans une phase de transport, sont des fluides multiphasiques qui peuvent être générés par simple injection de gaz dans un liquide refroidi et ainsi répondre à la contrainte de production non mécanique. Les hydrates de gaz sont des composés cristallins dont la valeur énergétique est comparable, voire supérieure à celle de la glace. Les recherches sur les hydrates utilisés comme matériau à changement de phase pour des applications de stockage et de transport de froid concernent les coulis d'hydrates de sel (TBAB, Tetrabutylammonium Bromide) étudiés au Japon avec quelques applications industrielles pour la climatisation et en France.

Le présent projet concerne des études thermiques, thermodynamiques et spectrales des hydrates de CO₂ en mode statique. Ces études permettent de montrer que les coulis d'hydrates peuvent remplir les critères ci-dessus. Les équipes impliquées dans le projet ont réalisé les travaux suivants :

Analyse Thermique Différentielle et Modèle de fraction solide sur des mélanges Eau-CO₂-Additifs

Un dispositif expérimental d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) permettant l'étude statique des cinétiques de formation et de dissociation des hydrates a permis d'étudier les points d'équilibre et les enthalpies de dissociation des hydrates de CO₂. Des modèles de fraction solide des coulis d'hydrates ont également été développés.

DSC et Modèle thermodynamique

Les mesures des points d'équilibre des systèmes Hydrate – Liquide – Vapeur et des enthalpies de dissociation des hydrates ont été réalisées à partir de mélange CO₂-eau par DSC sous pression. La modélisation des conditions de stabilité des hydrates de CO₂ a été réalisée.

Etude par spectroscopie Raman de la solidification de solutions aqueuses mixtes de THF et de CO₂

Le LIMHP a développé un dispositif expérimental constitué d'une cellule permettant de suivre in situ la formation de l'hydrate associée un spectromètre Raman classique. Les études ont concernaient plusieurs systèmes : le CO₂, la glace et le mélange CO₂-eau.

Les résultats du projet concernent les caractéristiques des coulis d'hydrates et leur intérêt pour une application en réfrigération secondaire :

- Le coulis est facile à fabriquer (injection de gaz dans un liquide) ;
- Les domaines d'existence thermique des hydrates de CO₂ sont favorables à une application en réfrigération secondaire ;
- L'enthalpie de dissociation de l'hydrate de CO₂ est une fois et demies supérieure à celle de la glace (validé expérimentalement et par la modélisation).

ETHEL

Energie, Transport, Habitat, Environnement, Localisation

*Responsable scientifique : Charles RAUX*

RAUX Charles, Laboratoire d'Economie des Transports (LET), 69363 LYON

TRAISNEL Jean-Pierre, Laboratoire Théorie des Mutations Urbaines (LTMU), 77420 CHAMPS SUR MARNE

Les secteurs du résidentiel/tertiaire et des transports montrent des évolutions préoccupantes en matière d'émissions de gaz à effet de serre. L'accroissement des distances parcourues et des surfaces chauffées, dans un tissu urbain diffus de type pavillonnaire, contribue à la dérive des consommations d'énergie. Le lien entre transports, localisations et type d'habitat reste mal maîtrisé.

Le projet ETHEL vise à réaliser une prospective des consommations d'énergie et d'émissions de gaz à effet de serre en couplant les deux secteurs du résidentiel et des transports. Le travail conjoint des équipes participantes (spécialistes de l'habitat d'une part et des transports d'autre part) a permis de réaliser un état de l'art en matière de prospective (rapport R1 paru) et de bilans énergétiques (rapport R2 paru en octobre 2005). Nous sommes engagés actuellement dans l'analyse et la modélisation de la dérive des consommations d'énergie résultant de l'accroissement conjoint de l'étalement urbain, des distances parcourues et des surfaces chauffées dans des tissus urbains diffus de type pavillonnaire. Cette modélisation repose sur l'articulation des dimensions comportementales en matière de transport et d'habitat via les dynamiques de localisations. Il s'agira ensuite d'élaborer une méthode de scénarios, permettant de situer les enjeux en termes de variantes, puis de simuler les effets des différentes hypothèses retenues.



BEGUIN François, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS UMR 6619, 1b rue de la Férollerie, 45071 ORLEANS CEDEX 02

PY Xavier, Procédés Matériaux et Énergie Solaire, CNRS UPR 8521, Rambla de la Thermodynamique, Technosud, 66100 PERPIGNAN

VIX Cathie, Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, CNRS UPR 9069, 15, rue Jean Starcky, 68057 MULHOUSE CEDEX

PARMENTIER Julien, Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée, CNRS UMR 7016, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 MULHOUSE CEDEX

PELLENQ Roland, Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences, CNRS UPR 7241, Campus de Lumigny, 13288 MARSEILLE CEDEX 09

L'objectif de cette étude est d'élaborer des matériaux carbonés microporeux ayant une nanostructure ordonnée, de caractériser la texture poreuse de ces matériaux, puis d'étudier l'adsorption d'hydrogène sur ces carbonés. La synthèse des matériaux est faite par la méthode de réplique négative à partir de matrices siliciques nanostructurées (zéolithes FAU, EMT; silices mésoporeuses SBA-15, MCM-48), ce type de synthèse permet en effet de contrôler la texture poreuse des matériaux obtenus. Un précurseur carboné est inséré dans la matrice par différentes méthodes (imprégnation en phase liquide de sucre, de brai; dépôt en phase gazeuse de propylène), un traitement thermique du composite carbone/silice est effectué si nécessaire, puis la matrice est dissoute par attaque acide. Le matériau carboné obtenu est une réplique négative de la silice de départ, mais pouvant comporter en plus une porosité additionnelle issue de la méthode de synthèse du carbone. La diffraction de rayons X permet de mettre en évidence le caractère nanostructuré du matériau carboné, une analyse complète de la texture microporeuse est faite en utilisant la microscopie électronique à transmission à haute résolution et la détermination d'isothermes d'adsorption pour différents gaz (N₂, CO₂, Ar). En parallèle, une simulation de la formation de ces carbonés est faite par la méthode de Monte-Carlo en utilisant un modèle de liaison forte pour décrire les interactions carbone-carbone. Nous obtenons ainsi un modèle atomique du carbone nanostructuré. Les résultats des caractérisations faites sur les matériaux nanostructurés sont alors comparés avec les isothermes et les spectres de rayons X simulés à partir des structures obtenues par modélisation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique avec des potentiels Lennard-Jones pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat.

La seconde étape consiste à étudier le stockage d'hydrogène sur les carbonés nanostructurés, nous étudions d'une part le stockage électrochimique, et d'autre part le stockage par adsorption. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles observées pour des matériaux carbonés plus conventionnels (carbonés activés). Les isothermes d'adsorption obtenus pour l'hydrogène sont ensuite comparés avec les isothermes obtenus par modélisation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique en utilisant les structures modélisées lors de la première phase de l'étude.

Les résultats attendus sont multiples: amélioration des méthodes de synthèse par réplique négative pour obtenir des matériaux microporeux adaptés au stockage d'hydrogène, amélioration de la connaissance des matériaux carbonés (et en particulier de leur microstructure) par comparaison entre les différentes méthodes de caractérisation et les simulations.



BOUBAKAR Lamine, Université de Franche-Comté, Laboratoire de Mécanique Appliquée R.C., Institut FEMTO ST, 24 rue de l'épitaphe, 25000 BESANCON

MOYNE Christian, Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique, Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, 2, av. de la Forêt de la Haye, BP 160, 54504 VANDOEUVRE LES NANCY Cedex

LATROCHE Michel, Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares, 2-8 avenue Henri Dunant, 94320 THIAIS Cedex

Ce projet vise à étudier la faisabilité et la pertinence d'une solution hybride de stockage d'hydrogène. Cette solution s'appuie sur deux technologies existantes. La première est le stockage sous haute pression (jusqu'à 300 bars) qui se doit d'être développée pour travailler en très haute pression (800 bars). La deuxième est le stockage par hydruration d'intermétalliques. L'objet est de bénéficier des avantages de chacune de ces deux solutions, tout en réduisant les limitations de chacune. Le stockage sous très haute pression nécessite un investissement conséquent en matière de sécurité pour pallier le risque d'éclatement de la structure composée d'une enveloppe étanche (liner) et d'un renfort composite (fibre de carbone). La limite principale des intermétalliques réside dans le rapport entre masse d'hydrogène stockée sur masse du système complet. L'innovation de ce projet se situe dans l'idée de sécuriser le réservoir de stockage sous très haute pression en exploitant la stabilité de certains intermétalliques et d'éviter une fuite d'hydrogène vers le milieu extérieur en cas de défaillance de l'enveloppe étanche. Cela induit de positionner l'intermétallique au sein même de la structure pour stopper le passage de l'hydrogène voire refermer les microfissures apparues du fait de la défaillance. Il est nécessaire dans le cadre de ce projet d'accroître nos connaissances sur les intermétalliques (LCMTR), sur les phénomènes de diffusion et/ou perméation (LEMTA) et de développer par l'expérience et la modélisation la structure du réservoir de stockage d'hydrogène (LMARC).



DARKRIM-LAMARI Farida, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Hautes Pressions (LIMHP), CNRS UPR 1311, VILLETANEUSE

FLAMANT Gilles, Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES, ex IMP), CNRS UPR 8521, ODEILLO

BERNIER Patrick, Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN, ex GDPC), UMR 5587 CNRS-UM II, MONTPELLIER

GADELLE Patrice, Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM), UMR 5614 CNRS-INPG, GRENOBLE

BAÍ JinBo, Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux (LMSSMAT), UMR 8579 CNRS-Ecole Centrale Paris, CHATENAY MALABRY

Participants : L. FIRLEJ (LCVN), J.L. VIGNES (LIMHP), D. LUXEMBOURG (PROMES), S. KAYIRAN (post-doctorante, LIMHP)

Nous avons réalisé une étude du stockage de l'hydrogène par adsorption dans des échantillons de plusieurs grammes de nanomatériaux carbonés sur un unique banc volumétrique.

Partie I : les nanotubes de carbone

Les nanotubes monofeuillets utilisés au cours de cette étude ont été synthétisés par le procédé de l'arc électrique au LCVN et par énergie solaire à PROMES.

Des caractérisations systématiques à partir du MET, BET, MEB, Raman, DRX... ont été effectuées par le LCVN. Elles montrent que la pureté des matériaux varie entre 30% et 60%; nous avons également observé qu'il existait des nanoparticules de catalyseurs partiellement recouvertes par du graphite et/ou du carbone amorphe.

Les quantités d'hydrogène adsorbé à haute pression 120 bars et 293 K ont été mesurées au LIMHP. Les valeurs de stockage restent inférieures à 1 wt% loin de la norme massique du DOE qui s'élève à 6.5wt%.

Partie II : les nanofibres de carbone

Nous avons également étudié l'adsorption de l'hydrogène dans des nanofibres de carbone produite par CVD. Ces échantillons ont été synthétisés au LTPCM, au LMSSMAT et au LIMHP. Les caractérisations ont été également réalisées au LCVN.

Les quantités d'hydrogène adsorbé à haute pression 120 bars et 293 K ont été mesurées au LIMHP. Les valeurs de stockage restent toutes inférieures à 1 wt%. Nous avons couplé à notre étude d'équilibre d'adsorption, une étude de cinétique d'adsorption dans ces matériaux fibreux et tortueux sur une durée longue de 30 heures. Nous avons remarqué une diffusion lente de l'hydrogène dans la nanoporosité des fibres. Cette double étude d'équilibre et de cinétique nous a permis de conclure quant à l'absence d'activation de l'adsorption du gaz au cours du temps.

Afin d'étudier plus précisément l'adsorption le LIMHP a réalisé une simulation moléculaire de l'adsorption de l'hydrogène dans un réseau de nanofibres de carbone en arête de poisson. Les liaisons pendantes qui existent aux extrémités des empilements de graphite ont été saturées par des groupements fonctionnels -CH et -CH₃. Notre étude montre que la microstructure des matériaux influence nettement la performance de stockage des nanofibres de carbone.

Conclusions

Les échantillons massiques de nanomatériaux carbonés initialement prévus ont donc été synthétisés par les différents partenaires du projet : LCVN et PROMES pour les tubes nanotubes et LTPCM, LMSSMAT et LIMHP pour les nanofibres. Différents procédés de synthèse ont donc été testés. Des simulations et des mesures d'adsorption ont été réalisées au LIMHP ainsi qu'une étude affinée de cinétique d'adsorption. Les mesures sont toutes réalisées sur un banc unique et les quantités d'hydrogène stockées sont comprises entre 0.25 et 0.8wt%.



GONZALES M., CORIA, UMR 6614 CNRS, Université de Rouen, site du Madrillet BP 12, 76801 SAINT-ETIENNE DU ROUVRAY

DELLA VALLE D., DURANDAL C., LEMENANT Th. et PEERHOSSAINI H., Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN), UMR 6607, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, B.P 50609, rue C. Pauc, 44306, Nantes cedex 3

TOCHON P., GRETh, CEA Grenoble, 17, rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 9

GRADECK M., Lemoine F., LÉBOUCHE M. et WOLF M., Laboratoire d'Energétique et Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA), UMR 7563 CNRS, 2, avenue de la forêt de la Haye, BP 160, 54504 VANDOEUVRE LES NANCY

CABASUD M., COGNET P., GOURDON C., Laboratoire de Génie Chimique (LGC) UMR 5503 CNRS/INPT/UPS, ENSIACET, 5, rue Paulin Talabot - BP 1301, 31106 TOULOUSE CEDEX 1

CARRIERE P., Laboratoire de Mécanique des Fluides et Acoustique (LMFA), UMR 5509 CNRS, Ecole Centrale de Lyon, 36 avenue Guy de Collongue, BP 163, 69131 ECULLY CEDEX

Comprendre, améliorer ou concevoir des réacteurs chimiques rend nécessaire la connaissance des écoulements qui permettent la mise en contact des espèces chimiques. Deux mécanismes sont à considérer :

- le mouvement moyen qui conditionne l'homogénéité à l'échelle du réacteur, et qui peut être appréhendé par l'étude des structures de l'écoulement, ou plus globalement par la distribution des temps de séjour : c'est le macro-mélange,
- le mouvement à petite échelle qui permet (ou non) un rapprochement des espèces à une échelle permettant à diffusion moléculaire d'agir pour la mise en contact : c'est le micro-mélange.

Ces deux aspects sont liés par la nature de l'écoulement, qui est conditionné par la géométrie et la rhéologie des fluides en présence, et ne peuvent être considérés indépendamment. Le régime d'écoulement, laminaire ou turbulent, a notamment une importance déterminante par rapport aux mécanismes physiques en jeu.

L'ambition de ce programme est de rassembler les connaissances qui permettront de traiter tous les aspects du mélange et des transferts thermiques en vue de proposer une méthodologie de conception de réacteurs chimiques plus performants, notamment par leur capacité à traiter *l'évacuation de chaleur pour des réactions fortement exothermiques*. Du point de vue technologique, l'idée est de développer les solutions d'échangeurs-réacteurs continus qui pourront être ainsi qualifiés de multifonctionnels. Les objectifs de ce programme sont :

- Caractériser le mélange, la mise en contact d'espèces chimiques, avec ou sans transferts thermiques dans des échangeurs multifonctionnels
- Montrer le gain énergétique, économique et environnemental, ainsi que de sûreté, des échangeurs multifonctionnels par rapport aux procédés classiques en « batch »
- Dimensionner un système multifonctionnel adapté aux réactions « rapides » et/ou fortement exothermiques

Ce résumé fait l'état d'avancement de 4 sous-thématiques du programme dans la période de novembre 2004 à novembre 2005:

- Etude de modèles de micro-mélange en situation 0D : dans ce travail, deux modèles de micro-mélange d'utilisation courante implantés dans une méthode à équation de PDF (*Probability Density Function*) pour les concentrations ont été comparés par confrontation à des mesures réalisées en configuration 0D dans un réacteur de type cuve agitée.
- Comparaison des modèles micro-mélanges: il s'agit de comparer les modèles *d'engouffrement*, *IEM* et *Curl* et étudier leurs sensibilités aux différentes réactions chimiques.
- Mesure des micro-mélanges par la technique *Fluorescence Induite par Laser* (FIL).
- Modélisation d'un échangeur-réacteur HEV (*High Efficiency Vortex*)



ALEXANDRE Alain, LET - ENSMA, UMR 6608, 1 avenue Clément ADER, BP40109, 86961 FUTUROSCOPE CHASSENEUIL CEDEX
DIDIERJEAN Sophie, LEMTA, UMR 7563, 2 av. de la Forêt de Haye, 54516 VANDOEUVRE LES NANCY
JOLY Jean-Louis, LE, EA 810, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne 31062 TOULOUSE CEDEX 4
LALLEMAND Monique, CETHIL – INSA, UMR 5008, 20 avenue Albert EINSTEIN 69621 VILLEURBANNES CEDEX
SANCHEZ Jean-Louis, LAAS, UPR 8001, 7 avenue du colonel ROCHE, 31077 TOULOUSE CEDEX 4

Ce projet concerne principalement le refroidissement des cœurs de Piles à Combustible munies de membranes de type PEMFC à l'aide de répartiteurs de flux thermique de type diphasique. On s'intéresse ici aux cœurs de dimension $20 \times 20 \text{ cm}^2$ et l'on recherche une isothermicité maximale sur toute la surface avec une réduction de l'épaisseur du système par rapport aux classiques canaux monophasiques proposés dans les applications industrielles présentes. Le condenseur a également été réduit afin de minimiser l'encombrement volumique total. L'intérêt d'un refroidissement diphasique, outre son isothermicité, réside dans l'abandon de pompes à fortes pressions rendues nécessaires pour mouvoir du liquide dans des micro canaux. Les trois laboratoires CETHIL, LE et LET ont développé des bancs expérimentaux identiques pour tester trois configurations différentes :

- un répartiteur diphasique constitué par de fines rainures de cuivre taillées dans une plaque pleine pour le CETHIL,
- un répartiteur diphasique constitué par des picots usinés dans une plaque d'aluminium pour le LE,
- des répartiteurs diphasiques constitués par du cuivre poreux (plaque poreuse et baguettes poreuses uniquement) pour le LET.

Les caractéristiques de flux thermique à évacuer ont été étudiées par l'équipe du LEMTA. Le projet a permis de mettre en évidence les points forts de chaque technologie et de faire un bilan comparatif des différents comportements, bilan d'autant plus aisé que les bancs sont identiques. On a pu montrer ainsi que, lors d'une dissipation de chaleur uniforme sur toute la surface du cœur, l'écart expérimental obtenu avec un système diphasique pouvait être réduit à moins de 1°C entre tous points du cœur de pile. Lors d'un chauffage spatialement inhomogène variant entre le flux nominal et ce même flux doublé, l'inhomogénéité spatiale en température ne dépasse pas 2°C .

Ce projet se poursuit présentement avec l'utilisation de fluides divers (eau, méthanol, n-pentane).

Le projet a permis également de développer des répartiteurs diphasiques originaux en Silicium permettant de résoudre les problèmes d'échauffement dans les piles de surface plus réduite ($5 \times 5 \text{ cm}^2$). Ces répartiteurs sont composés de picots de Si obtenus par une gravure profonde dans ce matériau réalisée au LAAS. L'expérimentation est prévue en 2006.



STRUB Françoise, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Laboratoire LaTEP, Thermique, Energétique et Procédés, 1 avenue de l'Université, BP 1155, 64013 PAU CEDEX

GICQUEL Renaud, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Energétique et Procédés, 60 Boulevard Saint Michel, 75272 PARIS CEDEX 06

NEVEU Pierre, Laboratoire PROMES, Procédés, Matériaux et Energie Solaire, Tecnosud, 66100 PERPIGNAN CEDEX

RIAD Benelmir, Laboratoire LEMTA 'Energétique, Mécanique Théorique et Appliquée, 2 avenue de la Forêt de Haye, BP 160, 54504 VANDOEUVRE LES NANCY

Ce projet vise à développer l'intérêt et la compétence des chercheurs français dans le domaine conjoint de la thermodynamique et de l'économie. La thermoéconomie (ou exergoéconomie) est un domaine de l'ingénierie qui combine l'analyse exergétique et les principes de l'économie pour obtenir la meilleure efficacité énergétique pour un coût de production minimum. Une analyse des travaux internationaux déjà réalisés a permis de déterminer les avantages et les limites de chaque méthode. Le travail se recentre sur la méthode Structurale développée à l'Université de Saragosse. Son formalisme a été jugé suffisamment général pour être appliqué à divers systèmes énergétiques. Etant données ses caractéristiques, le progiciel Thermoptim développé par Renaud Gicquel à l'Ecole des Mines de Paris, peut servir de base générale à l'application de la Théorie Structurale. Une extension du logiciel qui puisse généraliser et faciliter l'application de la méthode a été réalisée. Il s'agit d'un nouvel éditeur permettant de concevoir des structures productives et d'en automatiser le processus. La liaison au simulateur rend possible le calcul des allocations exergétiques de chaque composant et la représentation des flux d'exergie échangés. L'outil ainsi mis en place permet de comprendre le processus de dégradation des ressources par la localisation des irréversibilités. Le modèle thermoéconomique est généré à partir de la structure productive. Il permet de connaître le coût des irréversibilités, de minimiser le coût des produits énergétiques et de comprendre le processus de formation des coûts. En ce sens il est une aide à la conception, au diagnostic et à la conduite d'installations.



MAZET Nathalie, STITOU Driss - PROMES - Laboratoire Procédés, Matériaux et énergie solaire – Rambla de la Thermodynamique- Tecnosud- 66100 Perpignan.
LUO Lingai- LOCIE - Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l' Environnement – ESIGEC- Campus Scientifique Savoie Technolac - 73376 Le Bourget du Lac cedex.
TONDEUR Daniel - LSGC - Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - ENSIC BP 451 - 54001 NANCY Cedex

Le transport de chaleur et de froid à longue distance (> 10 kms), au delà des limites actuelles des réseaux basés sur le transport de chaleur sensible, est un enjeu important de gestion énergétique et récupération de rejets thermiques. Le concept étudié dans ce projet remplit cet objectif en remplaçant le transport de chaleur par un transport de gaz, mis en jeu dans 2 processus physico-chimiques renversables, endothermique sur un site, et exothermique sur l'autre. L'effet utile peut ainsi être soit la production de chaleur soit de froid. Les processus sont des sorptions solide/gaz ou des changements de phase liquide/gaz. La combinaison en cascade de plusieurs procédés à sorption permet d'élargir les potentialités, en particulier à la revalorisation de la chaleur, en adaptant les conditions opératoires du système complet aux source/puits disponibles. Cela implique l'utilisation de réacteurs autothermes et donc une complexité accrue.

Les travaux se sont poursuivis autour des axes présentés dans le précédent rapport :

- *Concept de cycle / sélection de réactifs*: la prise en compte de contraintes opératoires plus strictes (en pressions haute et basse), l'approfondissement de la connaissance de la stabilité et réactivité des réactifs ont conduit à une restriction des couples (ammoniacates et hydrates) compatibles avec les procédés cascades. De plus, dans le cas de la production de froid, l'utilisation d'un simple cycle de base pénalise faiblement le COP réel du procédé de transport et peut être envisagée. D'autres types de cycles sont à l'étude, et il semble nécessaire d'élargir la gamme de réactifs ou de sorption à envisager.
- *Réacteurs autothermes*: l'analyse en régime stationnaire a montré que son fonctionnement était commandé par le même réacteur pendant l'ensemble des phases du cycle, induisant une dissymétrie dans le dimensionnement des 2 réacteurs et la nécessité d'une source complémentaire pour compenser l'écart à l'autothermicité. L'énergie ainsi requise reste cependant modérée.
- *Transport de gaz*: plusieurs solutions ont été envisagées et estimées concernant la maîtrise de la condensation en ligne du gaz. Leur coût énergétique s'avère nettement supérieur à celui induit par les pertes de charges régulières. Si l'effet utile est une production de froid, il est plus simple et plus performant de transporter le fluide réactif sous forme condensée, du site source vers l'utilisateur.
- *Modélisation dynamique du procédé complet en fonctionnement cyclique* : en cours d'élaboration, elle permettra d'évaluer les performances de l'ensemble du procédé.
- *Comparaisons avec les systèmes "concurrents" et pertinence de procédés à sorption pour le transport de chaleur/froid longue distance*: les performances d'un tel procédé à sorption sont essentiellement liées aux performances intrinsèque (COP) de la sorption elle-même, et sont peu dépendante de la distance source-utilisateur, contrairement aux procédés basés sur le transport de chaleur sensible dont les performances chutent avec la distance de transport. Une comparaison entre procédé à sorption et à transport de chaleur sensible (eau chaude) dans l'objectif d'une production de chaleur pour réseaux de chauffage urbain, a montré des performances supérieures pour le procédé à sorption à partir d'une distance de transport de l'ordre de 10 kms. Des études de cas de récupérations de rejets thermiques pour des utilisations définies sont programmées en collaboration avec EdF.



MOST Jean-Michel¹, CHAMPION Michel², Laboratoire de Combustion et de Détonique, CNRS, UPR 9028, ENSMA, BP 40109, 86961 FUTUROSCOPE Cedex
BOUKHALFA Mourad³, BAILLOT Françoise⁴, Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie - CORIA : LMFN-INSA UPR6614, Campus du Madrillet, Avenue de l'Université BP8, 76801 SAINT ETIENNE DE ROUVRAY Cedex
ESCUDE Dany⁵, GALIZZI Cedric⁵, Centre Thermique de l'INSA de Lyon (CETHIL), INSA de Lyon – UMR 5008, Bat Sadi Carnot, Domaine Scientifique de la Doua, 69621 – VILLEURBANNE Cedex
DARABIHA Nasser⁶, GICQUEL Olivier⁶, :Lab. d'Energétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion (EM2C), CNRS UPR 288, Ecole Centrale Paris, 1 Grande Voie des Vignes, 92295 CHATENAY-MALABRY.

L'objectif de ce programme est la caractérisation et l'optimisation du fonctionnement du nouveau régime innovant de combustion propre (réduction des rejets d'oxydes d'azote) et à haut rendement énergétique (diminution des coûts et des émissions de gaz à effet de serre – GES -), appelé *combustion sans flamme ou diluée*, pour la génération ou co-génération de chaleur et d'électricité.

Actuellement, ce mode de *combustion diluée* est utilisé dans certains fours et chaudières expérimentaux. Après un préchauffage de l'air au moyen de brûleurs régénératifs, une très forte recirculation des gaz brûlés est recherchée au sein de l'enceinte thermique afin de diluer fortement les réactifs avant leur combustion. Le régime se caractérise par une absence de structure de flamme visible, une grande homogénéité temporelle et spatiale en température dans la chambre de combustion avec notamment une absence de pics de forte température, un faible bruit de combustion, et surtout, une réduction très importante des émissions d'oxydes d'azote et de particules.

Ce concept de *combustion diluée* est peu décrit par des études fondamentales, seul des résultats expérimentaux très globaux sont disponibles dans la bibliographie, ils concernent des mesures de champs de température moyenne et des prélèvements d'espèces chimiques. Actuellement, il n'existe pas de modèles physique ou de simulation numérique décrivant correctement ce régime.

L'objectif de COPIFAC est donc de pallier ces lacunes en développant des études expérimentales spécifiques sur brûleurs et des modélisations physique et numérique de ce nouveau mode de combustion. Six études complémentaires, quatre expérimentales et deux théoriques, commencent à produire des informations originales sur la structure de ce nouveau mode de *combustion diluée*.

A ce jour, la caractérisation aérothermochimique de l'écoulement est effectuée sur l'installation pilote du CORIA³. Elle fournit des informations sur le type de combustion étudiée : une flamme de type diffusion est détectée entre les réactifs fortement dilués par les produits de combustion, eux-mêmes à la température des parois de l'enceinte. Mais bien des phénomènes restent encore à comprendre sur des dispositifs modèles. Une partie de ces questions devrait être levée lors de tests effectués sur le brûleur à contre courant du LCD¹ fonctionnant, entre autres, dans ce régime de *combustion sans flamme*. Les principaux objectifs sont de définir les conditions de stabilisation et analyser la structure de la combustion, l'influence de la turbulence, la présence ou non de fronts de flamme ou d'une zone de réaction mince ou distribuée, Des calculs d'autoinflammation ou de flammes, effectués en écoulement laminaire par EM2C⁶, montrent qu'accroître la température des réactifs diminue fortement leur délai d'autoinflammation, l'éirement ne modifiant pas beaucoup la structure de la flamme. Par contre, une température trop élevée conduirait à une réaction trop rapide et quasi-homogène incompatible avec le régime recherché. Ces calculs confirment les résultats du pilote à savoir qu'une combustion pauvre ne devrait pas permettre la *combustion sans flamme*. Le modèle turbulent de *combustion diluée* est en développement au LCD² avec, comme étape intermédiaire, la validation de la modélisation d'une flamme triple turbulente à contre courant. Enfin, conçu par le CORIA⁴, deux veines d'essais identiques adaptées, d'une part, à l'étude de la transition du régime instable de flammes liftées vers l'établissement de la *combustion diluée* (CORIA⁴), et d'autre part, à l'étude des transferts flamme-paroi (un capteur spécifique a déjà été conçu, réalisé et qualifié (CETHIL⁵)) sont en fin d'installation.

Les différents maillons de ce projet, bien que bénéficiant d'un financement jugé insuffisant, devraient fournir rapidement des informations scientifiques originales permettant de mieux maîtriser ce nouveau *régime de combustion sans flamme* innovant et respectueux de l'environnement.



DAGAUT Philippe, Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, CNRS, UPR 4211- 1c, avenue de la recherche scientifique- 45071 ORLEANS CEDEX 2

DAYMA Guillaume, Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, CNRS, UPR 4211- 1c, avenue de la recherche scientifique- 45071 ORLEANS CEDEX 2

DESMET Bernard, Laboratoire de Mécanique et d'Energétique, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, EA 2447- Le Mont Houy-59313 VALENCIENNES CEDEX 9

HADJ ALI Kamal, Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, CNRS, UPR 4211- 1c, avenue de la recherche scientifique- 45071 ORLEANS CEDEX 2 et Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion et de l'Atmosphère, Université de Lille I, UMR 8522- 59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

MINETTI Rodolphe, Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion et de l'Atmosphère, Université de Lille I, UMR 8522- 59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

Le biogaz contient une forte proportion de méthane qui peut être utilisé comme combustible ou carburant. La gazéification de la biomasse mène à des mélanges gazeux (hydrogène, CO), pouvant être convertis en carburants liquides (GTL fuels) comme le méthanol et l'éther diméthylique (DME). Nous avons étudié leur cinétique d'auto-inflammation, d'oxydation et de combustion au moyen de techniques expérimentales complémentaires : une machine à compression rapide, un réacteur auto-agité par jets gazeux. La combustion de ces carburants a été perturbée par des constituants de gaz de combustion, dont NO, afin de comprendre l'impact de la recirculation des gaz brûlés (EGR) sur l'allumage et la combustion dans les moteurs HCCI. Un modèle cinétique de combustion a été recherché pour représenter nos résultats. Il permettra de modéliser l'auto-inflammation dans des conditions voisines de celles du moteur réel. Selon nos simulations, l'activation mutuelle de l'oxydation du méthane et du monoxyde d'azote procède via des réactions avec HO₂ et CH₃O₂. La conversion NO → NO₂ par CH₃O₂ + NO est plus importante à basse température (800 K) qu'à température plus élevée (850-900 K) où la conversion est majoritairement due à la réaction de NO avec HO₂. Le modèle indique les mêmes tendances à 1 et 10 atm. La production de OH résultant de l'oxydation de NO par HO₂ promeut l'oxydation du combustible. Un schéma simplifié de ce mécanisme réactionnel peut être proposé sur la base de ces modélisations: NO + HO₂ => OH + NO₂ suivie de OH + CH₄ => CH₃. A basse température, la réaction continue via CH₃ + O₂ => CH₃O₂; CH₃O₂ + NO => CH₃O + NO₂. A plus haute température (>820 K), les radicaux méthoxy sont produits via: CH₃ + NO₂ => CH₃O. Ensuite, les réactions CH₃O => CH₂O + H; CH₂O + OH => HCO; HCO + O₂ => HO₂ et H + O₂ => HO₂ complètent la séquence réactionnelle. Un moteur entraîné a été mis au point et est opérationnel pour compléter les études menées au moyen d'une machine à compression rapide et d'un réacteur auto-agité par jets gazeux.

CAPHYBRID

Capacité hybride associant les électrodes de supercondensateurs avec un diélectrique à haute tension de claquage



Responsable scientifique : Patrice SIMON

SIMON Patrice, Université Paul Sabatier, Centre Interuniversitaire d'Ingénierie et de Recherche sur les Matériaux, Bât 2R1, 118 Route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4

CAMBRONNE Jean-Pascal, Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET), Bâtiment 3R3, 118 Route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4

FLAHAUT Emmanuel, Université Paul Sabatier, Centre Interuniversitaire d'Ingénierie et de Recherche sur les Matériaux, Bât 2R1, 118 Route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4

LEBEY Thierry, Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET), Bâtiment 3R3, 118 Route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4

ALBIBA Audrey, doctorante en co-tutelle CIRIMAT / LGET, Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET), Bâtiment 3R3, 118 Route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4

Ces travaux ont pour objectif d'augmenter la densité d'énergie surfacique ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) des condensateurs en utilisant une approche qualifiée d'« hybride ». Cette approche consiste à utiliser des électrodes poreuses utilisées dans les supercondensateurs et de les imprégner d'un diélectrique, pour combiner les avantages des deux dispositifs : la surface spécifique importante des électrodes de supercondensateurs et les fortes rigidités diélectriques des matériaux polymères utilisés dans les condensateurs.

Pour effectuer des comparaisons avec des dispositifs à électrodes planes, nous avons qualifié de *surface géométrique* la surface sur laquelle les matériaux carbonés (charbon actif, nanotubes de carbone) sont déposés, et de *surface spécifique* la surface réelle développée par les électrodes en tenant compte de leur rugosité.

De façon à mesurer l'évolution de la valeur de la capacité en fonction de la surface développée par les électrodes, une simulation simple mais réaliste est présentée dans une première partie. L'influence de la rugosité de surface sur la capacité est également quantifiée.

Les moyens expérimentaux, c'est à dire les méthodes de fabrication des matériaux présentant une surface spécifique élevée ainsi que l'assemblage des condensateurs avec différents diélectriques seront ensuite exposés, avant de commenter les résultats des mesures électriques réalisées sur les condensateurs, ainsi que les observations des interfaces isolants-conducteurs. Pour finir, les conclusions et les perspectives de ce travail seront présentées.



PALOMO DEL BARRIO Elena, Laboratoire Interétablissement Transferts, Ecoulements, Fluides, Energétique, Site ENSAM, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 TALENCE

DUMAS Jean-Pierre, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés, Université de Pau et des Pays de l'Adour, UFR Sciences BP 1155, Avenue de l'Université 64013 PAU

PY Xavier, Procédés, Matériaux, Energie Solaire, Rambla de la Thermodynamique, Technosud, 66100 PERPIGNAN

CANDAU Yves, Centre d'Etudes et de Recherches en Thermique, Energétique et Systèmes, IUT – Université Paris 12 – Val de Marne, Avenue du Général de Gaulle, 94010 CRETEIL CEDEX

L'objectif du projet est le développement de nouveaux matériaux pour le stockage d'énergie thermique à haute température (200 à 600°C). La voie de recherche adoptée consiste à allier la capacité de stockage des sels avec les propriétés conductrices de graphite dans le but d'obtenir des matériaux à haute densité énergétique de stockage et pouvant fournir des puissances de charge/restitution élevées. Un choix judicieux de sels et de types de graphite a été effectué et deux voies d'élaboration, facilement transposables à l'échelle industrielle, ont été développées. Les études menées portent essentiellement sur la caractérisation de ces matériaux (microstructures, propriétés thermiques et propriétés de changement de phase) et sur la compréhension et modélisation des cinétiques de cristallisation et des transferts.

Les tests effectués sur les composite élaborés montrent que des très faibles quantités de graphite suffisent à augmenter significativement la conductivité thermique du sel. Par ailleurs, on constate que le graphite ne modifie pas la température de changement de phase du sel et ne dégrade que très légèrement son enthalpie de transition d'état. Il sert également à estomper le phénomène de surfusion, quand il se présente, et favorise la formation des phases cristallines stables des sels ayant des problèmes de métastabilité.



HIRSINGER Laurent, NOUIRA Hichem, FOLTETE Emmanuel, Institut FEMTO-ST, Dept LMARC, 24 ch. de l'Épitaphe F-25000 BESANÇON
 BALLANDRAS Sylvain, CAVALLIER Bruno, DE LABACHELERIE Michel, Institut FEMTO-ST, Dept LPMO, 32 av. de l'Observatoire F-25044 BESANÇON CEDEX
 BASROUR Skandar, CHARLOT Benoit, MARZENCKI Marcin, AMMAR Yasser, TIMA, INPG, av. Félix Viallet F-38000 GRENOBLE

Ce projet a pour objectif la réalisation d'une μ génératrice de courant électrique destinée à remplacer des piles, par exemple, pour des télécommandes nécessitant un apport ponctuel d'énergie pour transmettre une information, et, pour des capteurs autonomes abandonnés dans l'environnement ou difficiles d'accès. La μ génératrice s'alimente de l'énergie mécanique fournie par les mouvements ou les vibrations mécaniques de son boîtier et réalise une conversion d'énergie mécano-électrique à l'aide de matériaux piézoélectriques et de circuits électroniques destinés à la bonne gestion globale de l'énergie. Cette μ génératrice sera fabriquée par des techniques de microfabrication. Ses fonctions sont décomposées en 3 modules (cf. figure 1) :

- le module de transfert de domaine fréquentiel de l'énergie : il a pour objectif d'adapter le spectre basse fréquence de la source aux fréquences propres élevées de la structure mécanique vibrante composant le μ convertisseur (de l'ordre de 1 à 10 kHz),
- le μ convertisseur mécano-électrique : il réalise une conversion cyclique à grande fréquence (entre 1 à 10 kHz) d'une petite quantité d'énergie à chaque période avec un bon rendement,
- le convertisseur électrique AC/DC : il redresse le signal électrique alternatif, l'adapte au niveau de tension électrique souhaité et optimise la conversion d'énergie.

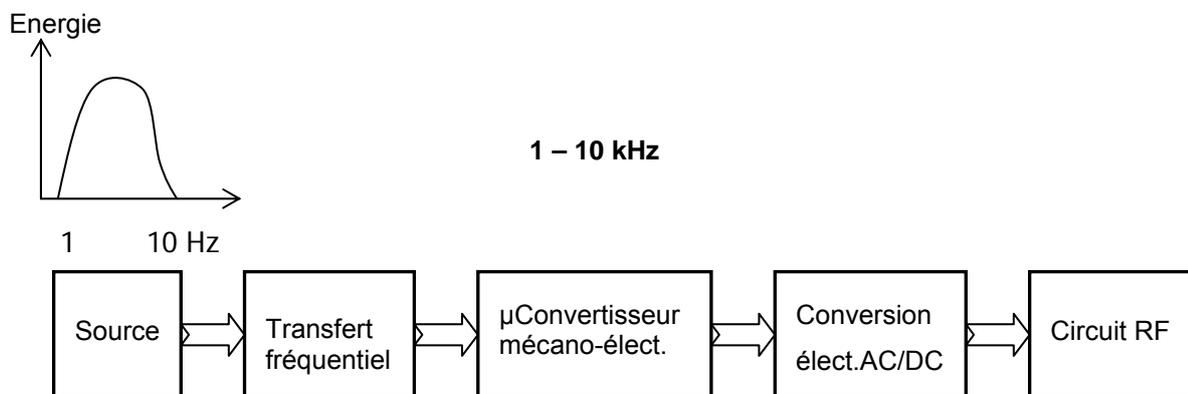


Figure 1 : Schéma de principe de la μ génératrice

Chacun des 3 modules est étudié en détail. Différents principes du module de transfert du domaine fréquentiel sont en cours d'étude : choc mécanique, système à réluctance variable, système bistable. Le rendement de la conversion est regardé avec attention, notamment, au niveau du μ convertisseur. Deux méthodes de conversion électrique AC/DC sont examinées : une conversion classique par pont de Graetz ou par portes de transmission suivies d'un bloc DC/DC, ou, une conversion dite SSHI (i.e. Synchronized Switch Harvesting on Inductor). Plusieurs démonstrateurs ont été réalisés.



GHERSI Frédéric, Centre International de Recherche sur l'Environnement et le Développement (CIRED, UMR8568), 45bis, avenue de la Belle Gabrielle, 94736 NOGENT SUR MARNE CEDEX.

CRIQUI Patrick, Laboratoire d'Économie de la Production et de l'Intégration Internationale – Énergie et Politiques de l'Environnement (LEPII-EPE, FRE2664), BP 47, 38040 GRENOBLE CEDEX 9.

RAUX Charles, Laboratoire d'Économie des Transports (LET, UMR5593), ISH, 14, avenue Berthelot, 69363 LYON CEDEX 07.

La modélisation des relations entre énergie et économie est confrontée à un cahier des charges exigeant, étendu à un ensemble de prospectives imbriquées :

- projection de l'offre et de la demande d'énergie, ainsi que des émissions polluantes (« externalités ») associées ;
- coûts marginaux et totaux de l'infléchissement de ces projections, à contexte macro-économique constant ;
- besoins d'investissement correspondants ;
- introduction des effets en retour macroéconomiques : propagation des effets-prix par la matrice des consommations intermédiaires, répercussion sur le secteur industriel et effets de compétitivité, propagation sur le « bien-être » social, en fonction des modalités de l'infléchissement (évolution de la fiscalité, subventions, compensations re-distributives, politiques monétaires), impact sur les grands équilibres macroéconomiques (prélèvements obligatoires, endettement, termes de l'échange) ;
- influence des incertitudes de long terme sur les politiques de court et moyen terme : les approches à la modélisation doivent être assez souples pour évaluer les valeurs d'option et les valeurs d'information propres à chaque stratégie d'infléchissement des trajectoires ;

Une grande partie de ces problématiques sont liées à la question de l'articulation entre prospectives technologique et macroéconomique. Cette question est au cœur du projet de recherche ENEC 2050 (ENergie/ÉConomie 2050), déclinée selon un triple objectif :

- synthèse et analyse critique des projections énergétiques de long terme les plus discutées sur la scène scientifique internationale ;
- développement d'une plate-forme de modélisation réunissant le modèle technico-économique POLES et le modèle d'équilibre général calculable IMACLIM, pour la production propre de scénarios couplés énergie/économie de long terme ;
- étude détaillée des déterminants de long terme de la demande énergétique, et notamment de celle de transports, ainsi que des modalités de leur prise en compte dans la plate-forme de modélisation IMACLIM-POLES.

HYBRIDION

Membranes protoniques conductrices hybrides



Responsable scientifique : Philippe BARBOUX

BARBOUX Philippe, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie appliquée de l'état solide, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 PARIS CEDEX 05
PAUTROT Lauriane, Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 PALAISEAU CEDEX
SPALLA Olivier, LIONS-SCM-CEA, Bât. 125, CEA Saclay, 91191 GIF SUR YVETTE CEDEX
JUDEINSEIN Patrick, ICMO Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Bat. 410, Université Paris-Sud 91405 ORSAY CEDEX.

Les piles à combustible de type PEMFC sont basées sur des polymères acides sulfonés intercalés entre des électrodes poreuses activées par des catalyseurs constitués de dispersions de métaux nobles. Le fonctionnement de telles piles est limité à la fois par la réactivité des catalyseurs qui serait favorisée par une température de fonctionnement plus élevée (200°C) et par la nécessité de maintenir un bon taux d'hydratation des électrolytes polymères qui au contraire limite la température de fonctionnement en dessous de 80°C.

Ce projet de recherche amont propose donc de démontrer la faisabilité d'une pile à combustible de type polymère originale ne contenant aucun de ces éléments en se basant sur des dispersions de nanoparticules d'oxydes dans des matrices polymères neutres ou actives (Polyvinylidènefluorure, polybenzimidazole) : des nanoparticules acides comme électrolytes et des oxydes métalliques dispersés dans les assemblages d'électrodes.

La partie membranes a été la seule explorée jusqu'à présent. La forte surface spécifique d'oxydes colloïdaux préparés par chimie des solutions ou procédés sol-gel (300 m²/g) permet donc de générer une concentration élevée de porteurs de charges protoniques par ionisation des sites de surface de ces oxydes. La mobilité des protons peut être améliorée par la fabrication d'un réseau de conduction connexe obtenu par la dispersion des oxydes dans un polymère de basicité adaptée. Le mécanisme de conduction peut alors s'affranchir de la présence de porteurs de charges mobiles (eau ou ions phosphates libres) dont la présence limite la température.

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

La partie ultérieure de ce projet concernera les catalyseurs d'électrode qui utiliseront, à la place de dispersions de platine, des nanoparticules d'oxydes métalliques (LaCoO₃, LiCoO₂ dopés) dont les moindres performances catalytiques par rapport aux métaux nobles peuvent être compensées par leur fort état de dispersion, leur surface spécifique élevée et une optimisation de leur architecture mésoporeuse. Les premières études sur de tels systèmes ont montré qu'ils deviendraient compétitifs par rapport à des métaux nobles au delà de 200°C.



BASSEGUY Régine, BERGEL Alain, ETCHEVERRY Luc, MEHANNA Maha (stagiaire Master Recherche), Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, Institut National Polytechnique de Toulouse, Site Basso Cambo, 5 rue Paulin Talabot – BP 1301, 31106 TOULOUSE Cedex 1

TURPIN Christophe, ASTIER Stéphan, BLAQUIERE Jean-Marc, BAHEUX Vincent (Ingénieur stagiaire CESI), Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle, UMR 5828, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2 rue Charles Camichel – BP 7122, 31071 TOULOUSE

Le projet porte, dans un premier temps, sur l'amélioration de la phase de démarrage d'une pile à combustible PEM, et dans un second temps, sur l'évaluation du remplacement du platine par un catalyseur moins onéreux. La volonté est clairement de valoriser industriellement le plus rapidement possible le concept de « biopile » qui a fait l'objet d'un brevet CEA-CNRS. Ce concept constitue une véritable rupture technologique qui pourrait accélérer la diffusion des piles à combustible en baissant considérablement leur coût. Il s'agit ici de réaliser le premier exemple de « biopile de puissance ».

Plus précisément, l'innovation réside dans l'intégration d'une catalyse enzymatique sur la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. Cette catalyse permettra de réduire la surcharge en platine (métal cher et en quantité limitée), voire de le remplacer par des métaux moins onéreux de type acier inoxydable. Il s'agira, dans la première phase, de proposer des voies d'intégration de cette biocatalyse dans un système de pile à combustible en définissant notamment des stratégies optimales de démarrage via l'enzyme par une gestion thermique pertinente.

La clé du projet tient à la capacité des deux laboratoires à intégrer la globalité du système et sa finalité dès la conception du cœur de pile dans une approche nécessairement multidisciplinaire.

L'optimisation de la mise en œuvre d'un cœur de pile intégrant une biocatalyse passe par des phases expérimentales et de modélisation. Elle est basée sur l'étude du fonctionnement d'une cellule de pile commerciale avec pulvérisation d'une solution enzymatique. Cette cellule de pile commerciale, initialement équipée d'une cathode possédant une charge importante de platine, sera testée et modélisée (en s'appuyant sur le modèle Bond Graph développé par le LEEI) sans enzyme pour établir une référence utile tout au long du travail pour évaluer notre technique. Face à l'aspect cinétique de la réaction cathodique avec biocatalyseur, qui sera largement étudié et introduit dans le modèle Bond Graph, l'influence et la régulation de la température seront considérées le plus tôt possible pour définir des stratégies optimales de démarrage via l'enzyme en intégrant la gestion thermique par une approche système. En effet, comme l'enzyme ne résistera pas à l'élévation de température, il faudra optimiser le basculement entre le démarrage à basse température en présence d'enzyme et la prise en charge du fonctionnement nominal à moyenne température où l'effet catalytique aura disparu.

Le programme de travail est composé de trois tâches interdépendantes et complémentaires

Tâche 1 : Développement d'un banc de tests performant

Cette année, les principaux efforts ont porté sur la conception d'un banc de tests pour piles à combustible PEM. Nous avons eu le souci de pouvoir contrôler au mieux les conditions de mise en œuvre d'un catalyseur biologique et de prévoir un niveau élevé d'instrumentation afin d'évaluer au mieux l'apport en termes de performances électriques. Ce banc devrait être opérationnel dans le premier trimestre 2006.

Tâche 2 : Partie expérimentale

Les premières manipulations au LGC ont consisté à relancer une cellule commerciale, à tester différents assemblages électrode-membrane-électrode contenant différentes charges en platine. Les premières injections de solution enzymatique ont montré l'importance de mettre au point une bonne méthodologie (système, lieu, moment d'injection ...).

Tâche 3 : Partie modélisation

Le modèle de pile à combustible développé au LEEI a été largement présenté aux personnels du LGC. Cette formation a permis aux deux équipes d'harmoniser leur langage et de préparer la meilleure stratégie pour valider l'efficacité de la biocatalyse dans une PAC.

Minéralisation du CO₂

Séquestration de CO₂ à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés



Responsable scientifique : Dominique BERNARD

BERNARD Dominique, ICMCB, UPR 9048, PESSAC
M ADLER Pierre, Géomagnétisme et Paléomagnétisme, UMR 7577, PARIS
GOUZE Philippe, TPHY/ISTEEM, UMR 5568, MONTPELLIER
MARTINEZ Isabelle, Lab. Géochimie des isotopes stables, UMR 7047, PARIS
MOUCHE Emmanuel, LSCE, UMR 1572, GIF SUR YVETTE
RENARD François, LGIT, UMR 5559, GRENOBLE
SCHOTT Jacques, LMTG, UMR 5563, TOULOUSE

Durant la phase transitoire qui aboutira à une réduction de l'usage d'éléments carbonés dans l'ensemble des formes d'énergie utilisées, la capture du CO₂ produit dans les installations industrielles ou collectives et sa séquestration semblent indispensables pour réduire les quantités de CO₂ atmosphérique. L'injection et le stockage définitif dans des formations géologiques perméables (aquifères salés ou réservoirs pétroliers) apparaissent actuellement comme la solution la plus mature pour la séquestration. Dans ces formations géologiques, le CO₂ peut être piégé de différentes manières : piégeage hydrodynamique sous forme de gaz immobilisé, piégeage par dissolution dans les phases liquides en place et piégeage minéral sous forme de carbonates.

Le projet "**Séquestration de CO₂ à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés**" a pour objectif général l'estimation de l'efficacité globale de la séquestration minérale dans un réservoir de type silicaté. Seule une simulation numérique complète du processus de séquestration (totalité du processus d'injection à l'échelle de la structure géologique entière) peut permettre d'atteindre un tel objectif. Pour cela il faut disposer de modèles numériques prenant en compte tous les phénomènes ayant une influence, utilisant des équations qui représentent raisonnablement ces phénomènes à l'échelle considérée et il faut connaître les valeurs correctes de tous les paramètres physico-chimiques et physiques. Les sept équipes participant à ce projet se proposent d'apporter des éléments de réponse pour ces trois points en mettant en œuvre des modélisations numériques et expérimentales à différentes échelles (12 ordres de grandeur sont couverts).

Nanométrie : Interface solution-cristal

Une nouvelle approche de modélisation est proposée par le TPHY pour la détermination par modélisation moléculaire des cinétiques de réaction pour les domaines de pression et température non accessibles expérimentalement. Les travaux du LMTG auront pour but d'acquérir des données nouvelles sur la dawsonite, la stabilité des complexes aqueux métal-carbonates et l'impact, sur les vitesses de réaction, des ligands organiques et inorganiques présents dans les fluides sédimentaires. L'équipe IPGP-2 se propose d'évaluer, dans une configuration expérimentale simplifiée, l'accélération de la cinétique de séquestration du CO₂ en carbonates ou son blocage, en présence de souches sélectionnées de bactéries sulfato-réductrices et uréolytiques. Le LGIT propose d'étudier l'effet des pCO₂ assez élevées (de 20-100 bars pCO₂) sur la vitesse de dissolution des feldspaths, pour des températures de 25-200 °C.

Micrométrie : Echelle du pore

Les méthodes de traitement et d'analyse des données 3D obtenues par microtomographie synchrotron qui ont été principalement développées dans le cadre du projet PICOR (en particulier par l'ICMCB) seront utilisées pour la caractérisation de la microgéométrie à cette échelle. Les codes de l'équipe IPGP 1 seront étendus pour intégrer une modélisation plus sophistiquée des réactions géochimiques. Le TPHY propose de développer les capacités de la méthode SPH « Smoothed Particule Hydrodynamics », méthode Lagrangienne non-maillée, qui paraît prometteuse pour rendre compte de façon efficace de la modification des interfaces fluide-roche. La proposition de l'ICMCB concerne l'estimation des différentes surfaces d'échange (saumure/solide et saumure/gaz) expérimentalement (microtomographie de laboratoire et synchrotron) et numériquement (code Monte Carlo original conçu pour calculer les transferts dus à la capillarité).

Millimétrie : Echelle de la carotte

Des expériences de percolation réactive (jusqu'à 100 °C et 80 bars de CO₂) seront réalisées au LMTG sur des carottes de carbonates/gypse et de silicates (notamment ponces). Les déformations mécano-chimiques à long terme seront mesurées au LGIT lors de la circulation d'un fluide chargé en CO₂. Après contrôle grâce au microtomographe de laboratoire de Bordeaux les échantillons seront microtomographiés à l'ESRF avec une précision de l'ordre du micron. Les résultats obtenus seront traités à l'ICMCB pour en tirer des valeurs de surface d'échange gaz-liquide-solide. Pour les effets de la biosphère, les résultats obtenus in situ à petite échelle par l'équipe IPGP 2 seront comparés à des résultats obtenus dans des conditions s'approchant de celles d'une injection de CO₂.

Métrie : Hétérogénéités

L'objectif du LSCE est d'apporter par la simulation numérique des éléments de compréhension de la répartition du CO₂ dans un aquifère salin en fonction du type d'hétérogénéité envisagée.

HYDRALANE

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



Responsable scientifique : Bernard BONNETOT

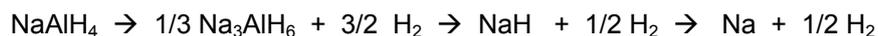
BONNETOT Bernard, UCBL 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Bâtiment Berthollet, 43 Bd du 11 nov. 1918, 69622 VILLEURBANNE

AUROUX Aline, Institut de Recherche sur la Catalyse, CNRS, 2 avenue A. Einstein, 69626 VILLEURBANNE
PERCHERON-GUEGAN Annick, Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 THIAIS

MASSIOT Dominique, Centre de Recherche sur les matériaux à Hautes Températures, 1D avenue de la recherche scientifique, 45071 ORLEANS

Le stockage réversible de l'hydrogène est une des clés de l'utilisation de ce combustible comme vecteur énergétique, spécialement pour les applications embarquées. Parmi les composés potentiellement candidats à cette utilisation, les alanates sont des produits dont les conditions de réversibilité ont été établies il y a de nombreuses années, principalement pour l'alanate de sodium, et dont la potentialité massique de stockage satisfait aux conditions généralement admises pour une utilisation industrielle. Il est à noter que les chiffres fournis généralement pour les capacités de stockage confondent les capacités réversibles et le pourcentage total d'hydrogène du composé.

La déshydrogénation de l'alanate de sodium par exemple s'opère en trois étapes



Ces trois étapes conduisent à des équilibres thermodynamiques et toutes les grandeurs thermodynamiques de ces composés, y compris les capacités calorifiques, ont été déterminées sans ambiguïté dans les années 80 et vérifiées récemment. La dernière étape des réactions de stockage, la décomposition de l'hydruure de sodium, n'est jamais réalisée dans des conditions de réversibilité car elle conduit à la formation de sodium métallique sous forme de vapeurs. Les conditions d'équilibre de la première réaction sont d'environ 1 bar d'hydrogène dès la température ambiante alors que la seconde réaction s'équilibre par exemple à 200°C sous 26 Bars de pression d'hydrogène, ces deux étapes conduisant à un stockage d'hydrogène réversible de 5,5 % massiques.

Au cours de cette étude, le premier degré de la remise à niveau des travaux relatifs aux alanates, proposé dans cette ACI était la reconstruction d'une plateforme préparative et analytique adaptée à ces composés extrêmement hydrolysables et réactifs dont l'étude a été arrêtée en France dans les années 1985 pour manque d'intérêt. Le LMI sous l'impulsion de « vétérans » du groupe hydroaluminates a repris la mise au point des instruments de synthèse et de caractérisation des alanates car il ne restait rien des appareillages de synthèse et d'étude de ces composés.

La première étape était donc la synthèse et la caractérisation de l'alanate de sodium avec des conditions d'appareillage modernes c'est-à-dire sécuritaires et répondant aux normes actuelles de dangerosité des travaux. Il n'a plus été possible de réaliser les synthèses de NaAlH_4 par la voie directe utilisée en 1980. Ces synthèses ont été effectuées en utilisant la méthode développée par Schlesinger il y a cinquante ans. Cependant toutes les synthèses sont opérées en boîte à gant sous argon sec et si la réaction reste la même



l'adaptation des conditions expérimentales a été nécessaire pour éviter la présence de résidus organiques comme cela a été décrit dans la littérature, ces traces de dérivées organométalliques liées au mode de synthèse minorant l'effet des catalyseurs.

Nous avons repris un mode de cristallisation de l'alanate décrit par E.C. Ashby, dans lequel une solution saturée de NaAlH_4 dans le tétrahydrofurane est amené à la cristallisation par des ajouts de composé aromatique non solvant tel que le toluène. Ce travail est en cours car il s'agit de pouvoir effectuer par la suite des additions de catalyseurs dans des conditions les plus voisines de celles développées dans la littérature.

Des premiers essais d'activation d'échantillons de NaAlH_4 par des dérivés chlorés du titane ont été effectués au LCMTR et des caractérisations des liaisons entre le titane et les espèces inhérentes au stockage devraient avoir lieu par EXAF en novembre après synthèse et caractérisations minutieuses (thermiques et thermogravimétriques) des alanates préparés.

Actuellement les développements récents sur le dopage des alanates de sodium par des dérivés du titane ne générant pas de sous produits de réaction minorant les capacités de stockage sont en développement au LCMTR et à l'IRC.

PLASMAPAC

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



Responsable scientifique : Pascal BRAULT

BRAULT Pascal, CAILLARD Amaël, THOMANN Anne-Lise, MATHIAS Jacky, TESSIER Yves, Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés UMR 6606 CNRS – Université d'Orléans, BP 6744, 45067 ORLEANS CEDEX 2

ROUALDES Stéphanie, DURAND Jean, Institut Européen des Membranes UMR5635 CNRS - Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER CEDEX 5

COUTANCEAU Christophe, LEGER Jean-Michel, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique UMR6503 CNRS - Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 POITIERS CEDEX

Ce projet concerne l'élaboration et la caractérisation des piles PEMFC (dont micropiles, piles à alcool : DEFC, DMFC) par voie tout plasma. Les électrodes sont élaborées par pulvérisation plasma et la membrane par CVD plasma.

Dans cette première partie, nous nous sommes intéressés à optimiser les composants de cœur de pile fonctionnant au méthanol. En particulier nous avons réalisé des anodes Pt et Pt_xRu_y. Une réduction par un facteur 10 de la quantité de platine à l'anode d'une DMFC n'a introduit qu'une diminution de 30% de la puissance par rapport à une électrode de platine conventionnelle (électrode E-TEK avec 2.0 mg cm⁻² de charge en platine E-TEK). Le taux d'utilisation du platine est donc particulièrement élevé. Nous avons montré que cela est dû à une répartition optimale du platine dans l'électrode. Concernant les alliages Pt_xRu_y, les performances en piles sont fonctions de la composition. En fait, la composition, peut être modulée pour optimiser la puissance de la pile. La membrane conductrice protonique est obtenue par CVD plasma à partir de mélanges acide triflique et styrène. Les membranes obtenues ont une épaisseur variable entre 2 et 20µm, selon les conditions plasma. Cette gamme d'épaisseur, particulièrement bien adaptée à une miniaturisation des piles, est inaccessible avec le Nafion®. Les valeurs de résistance protonique spécifique des membranes plasma sont de 2 Ω.cm² tout comme le Nafion®. En outre, comparativement au Nafion®, la stabilité thermique des membranes plasma (120°C) et la quantité de groupements sulfonés (5% au lieu de 1,1%) sont supérieures ; la densité (1,3 au lieu de 1,17) et la perméabilité au méthanol ($J = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) sont largement diminuées.

Nous avons récemment réalisé une demi pile tout plasma, pour laquelle les tests électrochimiques sont en cours.

MICROSOFC

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



Responsable scientifique : Michel CASSIR

CASSIR Michel, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 PARIS Cedex 05

PIJOLAT Christophe, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Laboratoire de Procédés en Milieux Granulaires, 158 Cours Fauriel, 42023 SAINT ETIENNE Cedex 2

BASSAT Jean-Marc, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 PESSAC Cedex

ANSART Florence, Université Paul Sabatier, Centre Interuniversitaire d'Ingénierie et de Recherche sur les Matériaux, 118 Route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 4

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

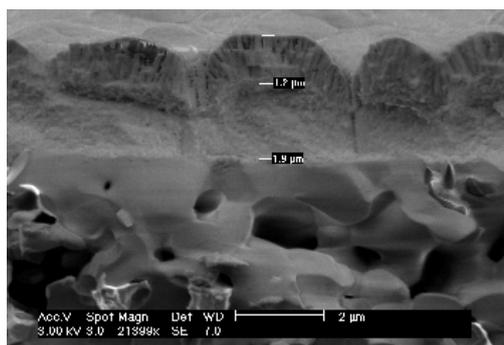
Ce projet vise l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC, privilégiant la mise en forme et la recherche de nouveaux matériaux du cœur de pile. La voie choisie inclut l'obtention de couches minces micro- ou nano-structurées d'électrolyte par des techniques innovantes (méthodes sol-gel, pulvérisation cathodique, dépôt de couches atomiques) et l'adaptation de matériaux cathodiques, notamment à conduction mixte, permettant de réduire les surtensions de réduction de l'oxygène. Il s'agit aussi de l'analyse et de l'optimisation de l'interface électrolyte/cathode qui permettra de définir la limite d'épaisseur des couches compatibles avec la mise en œuvre des SOFC et d'établir des corrélations entre les propriétés de ces matériaux et les performances de demi - cellules et de cellules à anode support. Un modèle de cellule SOFC sera affiné à partir des données expérimentales obtenues.

En l'état actuel des choses, les différentes équipes ont élaboré par leurs propres techniques des couches minces sur différents types de substrats : acier inoxydable et verre (uniquement pour les premiers essais) et électrodes poreuses élaborées par l'un des partenaires ou acquises dans le commerce (manganite de lanthane dopé au strontium ou cermet Ni/zircone dopée à l'yttrium). Ces couches élaborées par sol-gel, pulvérisation cathodique ou dépôt par couches atomiques, ont été caractérisées par des techniques d'analyse structurale et morphologique, ainsi que par spectroscopie d'impédance. D'ores et déjà, on peut noter des propriétés électriques différentes dans le cas des couches ultraminces, de l'ordre du μm , par rapport aux couches épaisses ou des échantillons massifs. Par ailleurs, plusieurs mesures ont été réalisées sur des systèmes bi-couches, incluant de la cérine dopée au gadolinium, CGO, (meilleur conducteur ionique que l'usuelle zircone dopée à l'yttrium, YSZ, mais présentant une conductivité électronique dans certaines conditions de fonctionnement) et une couche ultra mince de YSZ agissant comme couche bloquante électronique. La qualité de l'interface des ces bi-couches est à l'étude, notamment par des mesures d'impédance. Il est encore difficile de conclure, mais les premiers résultats sont intéressants.

Ce projet impliquant un partenariat très fort entre les différentes équipes, possédant chacune un savoir faire propre et complémentaire, des premiers échanges d'échantillons et d'analyse commune ont démarré. Nous avons sûrement pris un peu de retard concernant l'harmonisation des procédures et l'articulation des analyses programmées, mais nous avons récemment remis les pendules à l'heure et l'intégration des actions (substrats, dépôts, analyses) est pratiquement acquise.

Les aspects, analyse de demi-cellules ne font que démarrer et là aussi il y a eu un certain retard. Le but poursuivi étant toujours d'aboutir à une cellule complète comportant des électrolytes en mono et/ou bi-couches minces d'électrolytes. L'étude de modélisation est restée focalisée jusque là à des problèmes de caractérisation des propriétés électriques de mono-couches ultraminces d'électrolyte.

Dans la figure suivante, on peut observer une micrographie MEB d'un électrolyte bi-couche CGO(1,9 μm)/YSZ(1,26 μm) déposé par pulvérisation cathodique.





CLEMENT Alain, Ecole Centrale de Nantes, Laboratoire de Mécanique des Fluides, 1 rue de la Noë, BP 92101, 44321 NANTES Cedex 3
GUGLIELMI Michel, Ecole Centrale de Nantes, Institut de Recherche en Communication et Cybernétique, 1 rue de la Noë, BP 92101, 44321 NANTES Cedex 3
MULTON Bernard, Ecole Normale Supérieure de Cachan, SATIE, Campus de Ker Lann, 35170 BRUZ

L'objectif du projet à moyen terme (2008) est la démonstration en mer d'un procédé innovant de génération d'électricité par un module flottant captant l'énergie des vagues (1000T, 25m, 500 kWe installé). Cette filière ENR, peu connue en France, est aujourd'hui très active chez nos partenaires européens, et des prototypes pleine échelle sont déjà en essai en Écosse, au Portugal et au Danemark.

Après deux décennies de travail théorique sur le sujet, le LMF, porteur du projet, a proposé un concept innovant en 2003 basé sur un principe simple et robuste (ce qui est primordial pour ce type d'engin devant survivre aux états de mer extrêmes), doublé d'un contrôle en temps réel, de type discret (« tout ou rien »), destiné à amplifier la réponse du système à l'excitation oscillante et aléatoire des vagues. Mécaniquement, on a affaire à une paire d'oscillateurs non-linéaires couplés (le flotteur lui-même et le système pendulaire interne) auxquels on applique un contrôle lui aussi non linéaire afin de maintenir, vague après vague, une résonance paramétrique.

L'équipe du LMF est en charge de deux objectifs :

- a) Modélisation numérique et optimisation : après avoir effectué l'étude théorique du système, nous avons réalisé un logiciel intégré de simulation numérique (dit Wave to Wire ou W2W) des mouvements et de la production du système en houle régulière ou aléatoire mono ou multi-directionnelle, intégrant les transferts d'énergie successifs : mer → flotteur → volant pendulaire → pompe hydraulique → accumulateurs oleo-pneumatiques → moteurs hydrauliques → génératrices électriques. Il reste aujourd'hui à intégrer les non-linéarités du transfert primaire (un doctorant y travaille), et l'amarrage, ainsi que les pertes de circuit hydraulique.
- b) Campagne de démonstration expérimentale. une maquette au 1/12 (2m, 580 kg), entièrement instrumentée et reproduisant à l'échelle toutes les caractéristiques mécaniques du réel, est en cours d'assemblage. Elle sera testée au premier semestre 2006 dans toutes les conditions de houle (mer de production, mer extrême) dans le grand bassin à houle multidirectionnelle (30m x 50m x 5m) de l'ECN.

Au Laboratoire IRCCyN, un chercheur et un doctorant travaillent sur un montage équivalent simplifié (double-pendule) pour optimiser les lois de contrôle non-linéaire en temps réel qui permettent d'améliorer sensiblement la production (facteur 2 en moyenne sur tous les états de mer).

Au Laboratoire SATIE, deux chercheurs et une doctorante travaillent sur la conception d'une génératrice électrique intégrée qui permettrait de travailler directement le mouvement lent oscillatoire du volant pendulaire (période 8s) pour produire de l'électricité sans recours à l'intermédiaire hydraulique.

Parallèlement à ces actions de Recherche, la phase de transfert a démarré et les industriels intéressés par la construction du prototype et l'industrialisation ultérieure ont commencé à travailler à l'avant projet du prototype pleine échelle qui sera testé en mer (horizon 2008).

*Responsable scientifique : Sylvain DAVID*

DAVID Sylvain, Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, 15 rue Clemenceau, 91406 ORSAY CEDEX
MEPLAN Olivier, UJF, Lab. de Physique Subatomique Cosmologie, 53 av. des martyrs, 38026 GRENOBLE
KIRCHNER Thomas, Ecole des Mines de Nantes, Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies associées, 4 rue Alfred Kastler - BP 20722, 44307 NANTES CEDEX 3
LECOLLEY Jean-François, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen, Laboratoire de Physique Corpusculaire, 6 bd du Maréchal Juin, 14050 CAEN CEDEX 4

Le sujet de l'énergie nucléaire et des réacteurs du futur est largement étudié au niveau international. Différentes visions s'affrontent aujourd'hui, en particulier autour du déploiement rapide ou non de réacteurs de quatrième génération. Le projet a pour but principal de décrire les différentes caractéristiques physiques des différents scénarios nucléaires du futur.

Les études de réacteurs innovants, qu'ils soient dédiés à l'incinération de déchets ou à la production d'énergie, nécessitent la mise en place de nouveaux outils de simulation. Nous développons un code complet de simulation basé sur le code Monte Carlo validé MCNP. L'ensemble du code permet de décrire des géométries très détaillées et de calculer l'évolution temporelle de la composition du combustible. Il permet également de calculer à divers instants de l'évolution, les paramètres de sûreté du système, comme le coefficient de température ou de vide. Ce programme MURE (MCNP Utility for Reactor Evolution) est en cours de validation. Les premiers résultats font actuellement l'objet de plusieurs communications dans des conférences internationales.

Code de simulation MURE

Cet outil contient trois parties principales :

- Définition conviviale de la géométrie, matériaux, source de neutrons, ...
- Construction d'un arbre de réaction et de décroissance pour les noyaux entrant en jeu dans l'évolution du combustible
- Evolution de certains matériaux (combustible, poisons, ...) par résolution des équations de Bateman.

La première partie est indépendante des suivantes, et a déjà été utilisée dans le cadre de simulation d'expériences. Elle permet en effet de simuler des géométries très complexes, dans un environnement plus convivial que le code brut MCNP. La troisième partie de MURE permet de suivre l'évolution du combustible dans des cellules indépendantes afin de tenir compte de l'évolution spatiale de l'intensité et de la forme du flux neutronique. Un module indépendant basé sur le code NJOY a été développé et concerne la modification des bases de données neutroniques, nécessaires pour prendre en compte les effets de température.

Première applications du code MURE

Benchmark réacteur rapide

MURE est en phase de validation, notamment dans le cadre de benchmarks étudiés en collaboration avec EDF. Le premier concerne l'étude de divers réacteurs rapides refroidis au sodium, sur lesquels existent des données expérimentales. MURE permet d'ores et déjà de retrouver les diverses caractéristiques du réacteur russe BN-800 : réactivité, coefficients de vide et de température.

Utilisation d'un combustible thorium en REP

La deuxième application du code MURE consiste à étudier le comportement d'un combustible MOX Thorium-Plutonium dans les réacteurs actuels (de type REP), dans le but notamment de produire de l'uranium-233, destiné à démarrer des réacteurs à sels fondus (RSF) de génération 4. Ces premiers résultats ont permis de définir une configuration qui assure des coefficients de sûreté favorable qui produit environ 340 kg d'U-233 par an et par réacteur de 1GWe. Ces résultats ont été intégrés dans un scénario qui démontre qu'une transition directe REP → RSF est possible à condition d'irradier un combustible MOX Th :Pu en REP 15 avant la mise en place des RSF de génération 4.

En conclusion, le code de simulation MURE arrive à maturité et fournit depuis quelques mois les premiers résultats. Les études sont à poursuivre, en priorité sur les réacteurs à neutrons rapides et l'utilisation du thorium en combustible solide et en réacteur à eau. Les résultats issus de ces calculs de neutroniques doivent ensuite être intégrés dans divers scénarios de déploiement, à l'échelle française, européenne ou mondiale, en envisageant divers niveaux de demande.

[1] F. Michel-Sendis et al., plutonium incineration and ²³³U production in thorium-fueled light water reactors, Global 2005 Proceedings, Tsukuba, Octobre 2005.

[2] O. Méplan et al., MURE, description of the methods, first applications and results, European Nuclear Conference, Versailles, Décembre 2005.



DESTRUEL Pierre, SEGUY Isabelle, Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX

NIERENGARTEN Jean François, HOLLER Michel, Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 TOULOUSE CEDEX 4

BOCK Harald, GRELET Eric, Centre de Recherches Paul Pascal, Av Albert Schweitzer, 33600 PESSAC

ALONSO Corinne, ESTIBALS Bruno, LAAS-CNRS, 7, av du Colonel Roche, 31077 TOULOUSE CEDEX 4

Le premier paramètre important permettant l'obtention d'un photocourant dans une cellule photovoltaïque organique est la capacité du matériau à générer des charges par transfert d'électron du donneur vers l'accepteur sous l'action de la lumière. Par la suite, sous l'influence du champ électrique interne, ces charges doivent migrer jusqu'aux électrodes pour y être captées. Le second paramètre important est donc la mobilité des porteurs de charge qui doit être la plus élevée possible. Les performances de ce type de dispositifs peuvent donc être optimisées en concevant des matériaux organiques combinant une séparation photoinduite des charges efficace avec de bonnes propriétés de conduction. L'objectif de notre projet est de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires et/ou polymères pour la préparation de cellules photovoltaïques. L'énergie produite sera traitée par des convertisseurs statiques étudiés au LAAS (UPR 8001).

Cette étude implique des Laboratoires des secteurs Chimie et STIC. Le CRPP (UPR 8641) synthétise des matériaux discotiques. Le LCC (UPR 8241) synthétise des molécules hybrides C₆₀-donneur possédant des propriétés « cristal liquide ». Ces deux familles de matériaux permettent d'explorer les deux voies les plus prometteuses pour dissocier efficacement les excitons et atteindre des mobilités des charges électriques élevées.

- La particularité de ces matériaux discotiques est de posséder une phase cristal liquide colonnaire présentant des degrés d'ordre typiquement représentatifs du solide cristallin, et en même temps la fluidité et la malléabilité des liquides permettant ainsi la formation de films très orientés. Les films obtenus ont l'avantage d'offrir tout un éventail de propriétés anisotrope très intéressantes (en particulier la mobilité des porteurs). La synthèse de matériaux à base du chromophore de l'ovalène (type p) fortement absorbants et de benzopérylène-carboximides et coronène-carboximides (type n) est actuellement en cours. L'auto-organisation des matériaux en solution et en film mince est étudiée par diffusion de la lumière, diffraction des rayons X et microscopie polarisante.
- Pour les dérivés du C₆₀, des substituants comme des groupements oligophénylènevinylène (OPV) ou oligophénylèneéthynylène (OPE) synthétisés à l'IPCMS ont déjà été utilisés. Cette approche moléculaire permet d'établir une relation structure/activité en faisant varier la structure du système fullerène-donneur pour en moduler ses propriétés électroniques. Dans ce but, la synthèse de molécules C₆₀-donneur avec des propriétés cristal liquide apparaît comme prometteuse.
- Les cellules photoélectriques sont réalisées et caractérisées au LGET (UMR 5004). Les molécules discotiques (donneur et accepteur) sont successivement déposées par sublimation sous vide sur un substrat d'ITO. Les films de polymères sont obtenus par spin coating sur le substrat d'ITO. Les techniques de mesure mises en place au LGET permettent de caractériser les paramètres importants tout au long des étapes du processus de conversion.
- Le traitement de l'énergie fournie par les cellules nécessite la réalisation de micro-convertisseurs statiques sur substrat verre. Les travaux se concentrent sur l'étude et la réalisation d'inductances de faibles valeurs. Une étude théorique et analytique a montré qu'une forme circulaire de la bobine engendrait une augmentation du facteur de qualité et de la fréquence de résonance. Des simulations ont été conduites à l'aide de l'outil de CAO dédié Microsystems, Coventor. La réalisation d'inductances sur substrat de verre a été ensuite entreprise.

Hy - TAG

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



Responsable scientifique : Iskender GOKALP

GÖKALP Iskender, Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, CNRS UPR 4211, 1C, Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 ORLEANS CEDEX 2

BOUKHALFA Abdelkrim, Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochie, CNRS, Université de Rouen, INSA de Rouen UMR 6614, Campus du Madrillet, Avenue de l'Université, 76801 ST ETIENNE DE ROUVRAY CEDEX

CHAMPION Michel, Laboratoire de Combustion et Détonique, CNRS UPR 9028, ENSMA, Téléport 2, 1 Avenue Clément Ader, BP 40, 86961 FUTUROSCOPE CEDEX

DUROX Daniel, Laboratoire d'Energétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion, CNRS UPR 288, ECP, Grande Voie des Vignes, 92295 CHATENAY-MALABRY CEDEX

Le projet Hy-TAG a pour objectif d'améliorer les bases de connaissances pour l'utilisation efficace des mélanges d'hydrocarbures et d'hydrogène dans les turbines à gaz pour la co-génération de l'électricité et de la chaleur. L'utilisation des mélanges hydrogénés permettrait de réduire significativement l'effet de serre par les émissions de CO₂ en diminuant l'utilisation des combustibles carbonés. L'addition de l'hydrogène, par exemple au gaz naturel, permettrait de faire fonctionner les turbines à gaz dans des régimes de combustion très pauvres afin de diminuer les émissions des NO_x. Le projet Hy-TAG a permis d'obtenir des résultats significatifs sur les limites de stabilité des flammes turbulentes de prémélanges de CH₄ et d'air contenant diverses proportions d'hydrogène. En parallèle, les vitesses de propagation laminaire des flammes de mélange CH₄+H₂+Air ont été déterminées expérimentalement, en fonction de la richesse et de la pression. Des simulations numériques ont également été effectuées en tenant compte de la cinétique chimique de ces mélanges. De même, la structure des flammes turbulentes de prémélanges CH₄+H₂+Air a été étudiée en fonction de la pression, de la richesse et du taux d'addition d'hydrogène. Les diagnostics optiques tels que la tomographie par plan laser et l'imagerie par diffusion Rayleigh induite par laser ont permis d'identifier les effets des divers paramètres, notamment de la pression et de la concentration en hydrogène. Ces résultats expérimentaux détaillés constituent une base de données unique pour la validation des différentes approches en modélisation et simulation numérique de ces mêmes flammes.



GREVILLOT Georges, ETLILI Nabil, VALLIERES Cécile, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique-CNRS, 1, rue Grandville 54001 NANCY CEDEX

GUILARD Roger, BRANDES Stéphane, Université de Bourgogne, LIMSAG Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz, 6 boulevard Gabriel 21100 DIJON

BOUALLOU Chakib, AMANN Jean Marc, CENERG Centre d'Energétique Ecole des Mines de Paris, 60, Boulevard Saint-Michel 75272 PARIS

AGRINIER Pierre, Université Denis Diderot (Paris VII) Physico-chimie des fluides géologiques (IPGP Institut de Physique du Globe de Paris), 2 Place Jussieu BP 089 75251 PARIS

Ce projet a pour objectif la conception et l'évaluation de procédés de capture du dioxyde de carbone à partir d'émissions post-combustion, basés sur des groupements fonctionnels (ligands) originaux. Plus spécifiquement, on recherche des matériaux hybrides nanostructurés combinant chimisorption et physisorption du CO₂, ainsi que des polymères de coordination basés sur des motifs bipyridine ou carboxylate capables d'être mis en œuvre dans des procédés d'adsorption et d'absorption.

La voie directe consiste à réaliser le greffage d'une amine porteuse d'une fonction trialkoxysilyle de type – Si(OEt)₃ sur une silice de type SBA-15 ou MCM-48 dont les mésostructures respectivement hexagonale et cubique sont très stables. On réalise également des matériaux nanostructurés préparés selon le procédé sol-gel hydrolytique en milieu micellaire. Le contrôle de la nanostructure, de la texture du solide hybride organique-inorganique et l'accessibilité des sites actifs (amines) aux molécules gazeuses, sont réalisées par cohydrolyse-polycondensation d'un précurseur organotrialkoxysilane et de tétraéthoxysilane en présence d'une solution micellaire de tensioactif qui joue le rôle d'agent structurant. En polycondensant une source de silice telle que les silicates de sodium ou le tétraéthoxysilane avec des précurseurs monoalkoxysilylé, les matériaux hybrides obtenus présentent des sites actifs régulièrement distribués à l'intérieur des mésopores, et leur localisation proche de la surface facilite l'accès des molécules gazeuses.

Une mise en œuvre de ces molécules ou produits dans des procédés d'absorption gaz-liquide et d'adsorption sera réalisée et les performances de séparation vis à vis d'un mélange CO₂/N₂ seront comparées. La forme poudre des matériaux préparés nécessite pour la réalisation d'un procédé d'adsorption une immobilisation particulière afin qu'elle ne soit pas entraînée par le gaz. En outre le procédé doit inclure une désorption performante notamment du point de vue de la pureté du dioxyde de carbone produit. La méthode retenue est la désorption électrothermique. La poudre est immobilisée dans un polymère PDMS perméable au CO₂. La méthode de polymérisation permet de former une mixed matrice à haute charge en adsorbant (jusqu'à 70% en masse jusqu'à maintenant). La polymérisation est effectuée directement sur des fines tiges métalliques sous forme d'un film. La tige est chauffée par effet Joule pour la désorption. Les tiges sont disposées parallèlement les unes aux autres dans une chambre et perpendiculairement à l'axe d'écoulement du gaz. Cette chambre constitue la cellule d'adsorption. Ce procédé est entièrement original. Le montage expérimental complet est réalisé. Les premiers résultats montrent une bonne capacité d'adsorption du CO₂ ainsi que des puretés de désorption non optimisées de l'ordre de 80%. La mise en œuvre en absorption nécessite d'une part la mesure des capacités d'adsorption et d'autre part des cinétiques de transfert de masse gaz-liquide. Une cellule de mesure a été réalisée : elle comprend un contacteur agité gaz-liquide thermostaté avec mesure de pression et alimentation en gaz. Les mesures réalisées jusqu'à présent avec deux types d'amines et du CO₂ pur ont permis d'obtenir des corrélations pour le transfert de masse et de comparer les deux amines. Une nouvelle cellule est en cours de montage pour permettre le contact de mélanges de gaz et les mesures associées, ainsi que l'étude de la désorption thermique du dioxyde de carbone, jusqu'à 10 bar et 130 °C.

Parallèlement, la modélisation des procédés est en cours, notamment à l'aide du logiciel Femlab, afin de représenter les résultats expérimentaux, de vérifier la compréhension des phénomènes, d'extraire des données. Cette modélisation devrait permettre de calculer des procédés de plus grande échelle, d'en faire une étude paramétrique afin d'optimiser et d'aboutir à une analyse du coût énergétique global. L'incidence de la composition globale du mélange au sortir du procédé de capture sur le devenir des composés lors d'une séquestration géologique sera abordée.

Au final, outre le développement potentiel d'un procédé de capture original, une vision plus réaliste de la problématique capture post-combustion et séquestration est attendue.



JULBE Anne, Institut Européen des Membranes, Université Montpellier II, 34095 MONTPELLIER Cedex 05.
TAKENOUTI Hisasi, Laboratoire des Interfaces et des Systèmes Electrochimiques, Université Pierre et Marie Curie, 75252 PARIS CEDEX 05.
GRENIER Jean-Claude, ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée)
SALA Béatrice, Framatome-ANP
PY Jean-Pierre, Framatome-ANP

L'électrolyse de l'eau à haute température est une technique souple et non polluante de production de H₂, vecteur énergétique du futur. On envisage son utilisation en aval d'une centrale nucléaire (en particulier, de type HTR) qui permettra d'obtenir l'énergie calorifique et l'énergie électrique nécessaires. Ce projet cible la réalisation et l'évaluation d'une cellule d'électrolyse fonctionnant dans la gamme 400-800°C. Une telle gamme de température permet, par rapport aux procédés hautes températures considérés jusqu'à ce jour, de limiter les problèmes de tenue des matériaux de structure et de rendre compétitif le coût de H₂ par rapport au procédé de reformage. Ce projet nécessite donc le développement et la mise en œuvre :

- d'un électrolyte à conduction protonique présentant une conductivité élevée et une bonne stabilité dans les conditions de fonctionnement sélectionnées, en particulier sous la tension électrochimique élevée nécessaire à l'électrolyse

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

Après une étude bibliographique approfondie sur ces systèmes, les matériaux les plus pertinents ont été sélectionnés et les méthodes de chimie douce sont mises en œuvre pour leur synthèse, sous forme de poudres, de pastilles frittées et de films nanophasés, présentant une composition, structure, concentration en protons, texture et architecture contrôlées.

L'optimisation du frittage est nécessaire pour affiner les mesures de conductivité et l'étude de la stabilité de ces matériaux (400-800°C, en présence de H₂O, H₂, O₂). Les observations au Microscopie Electronique à Balayage (MEB), couplées à la diffraction des rayons X et aux études dilatométriques ont permis d'élaborer une série de pastilles présentant des caractéristiques texturales et structurales intéressantes. La figure 1 présente une photo MEB de la poudre nanophasée de perovskite dopée, préparée par chimie douce et traitée à 700°C (8 m²/g), ainsi qu'une vue en coupe de la pastille frittée à 1450°C en présence d'un additif (98% de la densité théorique). Dans ce type de pastille, l'insertion du proton via l'eau est analysée en premier lieu par spectroscopie Raman.

L'insertion du proton dans l'électrolyte étant conditionnée par la température et la pression, une cellule d'électrolyse spécifique a été construite qui permet de travailler jusqu'à 800°C, sous 10 bar de pression de vapeur d'eau. Les mesures électrochimiques démarreront dans un premier temps en mono-gaz (sous pression de vapeur d'eau).

Les compétences complémentaires (chimie des matériaux, membranes et électrochimie) des deux partenaires CNRS impliqués sont efficacement renforcées par l'appui de Framatome ANP* pour la conception, la mise en œuvre et la modélisation de l'électrolyseur. L'expertise du LADIR# (UMR 7075) pour la caractérisation spectroscopique des conducteurs protoniques permet de compléter notre étude.

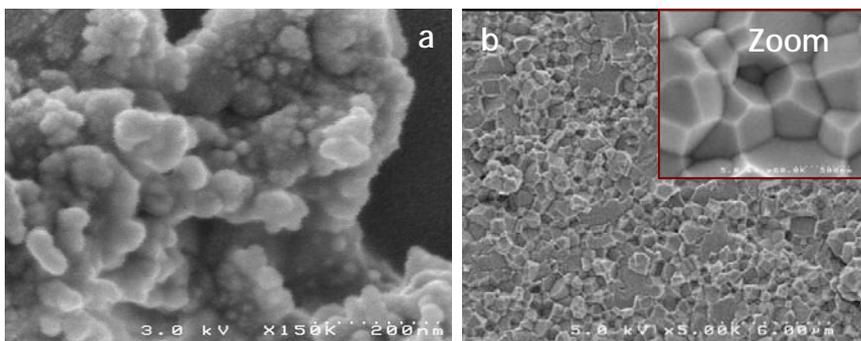


Figure 1- Observations MEB -a) d'une poudre nanophasée de perovskite dopée préparée à 700°C (8 m²/g), b) de la pastille frittée à 1450°C en présence d'un additif (d= 98% d_{th}).

* SALA Béatrice, LACROIX Olivier, WILLEMIN Stéphanie, PY Jean-Pierre, de PERTHUIS Serge
COLOMBAN Philippe

DISTOCLIM

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



Responsable scientifique : André LALLEMAND

LALLEMAND André, Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), UMR 5008, Bât Sadi Carnot, INSA, 20 Avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE CEDEX

DUMAS Jean-Pierre, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés, Av. de l'Université, 64013 PAU
MERCIER Pierre, Laboratoire échangeurs thermiques (LETH), CEA/GREThE, 17, rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX

ROYON Laurent, Laboratoire des Matériaux et Systèmes complexes (MSC, ex LBHP), Université Paris VII, 2 Place Jussieu, 75005 PARIS CEDEX

Les réseaux de froid et de climatisation sont appelés à un certain développement, notamment pour minimiser la charge des installations frigorifiques et distribuer le froid à des distances plus ou moins grandes du lieu de production. La plupart des réseaux actuels utilisent un fluide de transport monophasique qui est soit de l'eau glycolée pour les températures négatives, soit de l'eau (dite glacée) pour la climatisation. Depuis quelques années sont apparus dans le domaine du froid négatif des frigoporteurs diphasiques appelés "coulis de glace". Mais il n'existe actuellement aucun frigoporteur diphasique (particules à changement de phase solide-liquide en suspension dans un liquide) bien adapté à la distribution de froid positif (5 à 10 °C).

Ainsi, les laboratoires concernés, dont les activités de recherche antérieures concernaient, notamment, l'étude des coulis de glace, voire des coulis de glace stabilisée, ont proposé de rechercher et de caractériser sur le plan thermique et rhéologique un frigoporteur diphasique à changement de phase à des températures de l'ordre de 7 à 9 °C¹.

Au cours de la première année (le travail a démarré en septembre 2004, il doit se poursuivre jusqu'en octobre 2007), le MSC a recherché des couples paraffine/polymère compatibles pour former des particules à changement de phase. Plusieurs paraffines ont été testées : tétradécane, pentadécane, hexadécane avec différents polymères formant des gels de type "gels à bougies" : polymères di-block ou tri-block, de trois poids moléculaires différents : bas, moyen et haut. Des tests d'exsudation de la paraffine et de tenue mécanique des particules ont été faits de manière à pouvoir sélectionner un produit utilisable. Suite à ces différents essais menés au MSC, il s'est avéré que les particules constituées de polymère tri-block à 30 % et 70 % de pentadécane ou de tétradécane (points de fusion respectifs de 5,8 et 9,9 °C) donnent de bons résultats. Différents procédés de fabrication (par broyage ou gouttes à gouttes) ont alors été testés et sont encore actuellement en cours d'évaluation. Si les études calorimétriques faites au LaTEP confirment les valeurs de la littérature concernant les températures et enthalpies de fusion, elles font apparaître une certaine dissolution des produits (gel/paraffine) à laquelle il conviendra de remédier. Dans certains cas ces solutions seraient de type solide. Dans le cas du tétradécane, la surfusion (paramètre capital pour les applications visées) est de l'ordre de 2 K, ce qui est acceptable. Considérant le coût relativement élevé des paraffines pures, des produits commercialisés à des prix nettement plus bas ont aussi été essayés. Le NORPAR 15, par exemple, qui correspond à un mélange d'alcanes donne des résultats acceptables quoique avec une chaleur latente plus faible, un étalement plus important des pics de changement de phase et une surfusion de l'ordre de 3 K.

Début 2005, le LETH a conçu, puis construit un banc d'essais ayant pour but de tester un système de pompage du coulis par système Venturi. La fabrication de particules étant actuellement insuffisante pour alimenter un banc d'essais, les premières études ont été faites avec des granulés de polyéthylène. Les premiers résultats ainsi obtenus sont encourageants. L'installation fonctionne et bien que plus faible que prévue l'aspiration est effective.

La modélisation, faite par le CETHIL, du comportement de systèmes de climatisation appliquée à un immeuble de bureau et utilisant un frigoporteur monophasique d'une part, un frigoporteur diphasique de type coulis de glace ou de paraffine d'autre part met en évidence un gain énergétique de l'ordre de 15 % pour le coulis de paraffine. Le modèle développé permet également de rechercher l'optimum de la taille du stockage mis en œuvre dans chaque cas. Une publication de ce modèle et des résultats sera faite lors des JITH 2005 à Rabat (14-17 novembre).

¹ On rappelle que le coulis stabilisé est formé, par principe, de particules millimétriques constituées d'un corps à changement de phase emprisonné dans un réseau de polymère organique (cet ensemble formant un gel) mises en suspension dans un liquide à basse température de changement de phase (inférieure ou égale à 0 °C dans le cas présent).

BIOMASTERS

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



Responsable scientifique : Jacques LEDE

LEDE Jacques, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC – UPR6811), Groupe ENSIC, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 NANCY Cedex

BOUDET Alain, Surfaces Cellulaires et Signalisation chez les Végétaux (SCSV - UMR UPS/CNRS 5546), Pôle de biotechnologie Végétale, 24 chemin de Borderouge, BP 17, 31326 CASTANET

SALVADOR Sylvain, Laboratoire de Génie des Procédés et Solides Divisés (LGPSD – UMR 2392), EC Mines d'Albi, Campus Jarlard, 81013 ALBI CEDEX 9

KIENNEMANN Alain, Laboratoire Matériaux, Surfaces, Procédés pour la Catalyse (LMSPC – Université Louis Pasteur Strasbourg 1), 25 rue Becquerel, 67087 STRASBOURG

WEBER Jean-Victor, Laboratoire de Chimie et Applications, EA 3471 Université de Metz, Rue V. Demange, 57500 SAINT AVOLD

De par sa capacité unique à pouvoir réaliser recyclage, captage et stockage du CO₂, la biomasse est une source d'énergie renouvelable ne conduisant à aucune accumulation de gaz à effet de serre. Elle peut être transformée à haute température dans diverses filières de pyrolyse-gazéification avec plusieurs objectifs possibles : énergie, biocarburants, H₂. L'optimisation de ces filières se heurte à un certain nombre de verrous scientifiques et technologiques, notamment au niveau du réacteur de transformation thermique. La littérature montre que son optimisation repose souvent sur des lois cinétiques de décomposition de la biomasse établies dans des conditions thermiques de laboratoire très différentes de celles existant dans le réacteur réel. En outre, ces lois ne concernent généralement qu'une biomasse donnée. Or, les biomasses disponibles peuvent être très différentes en termes de composition et de réactivité haute température. En outre, la présence d'une phase minérale (« cendres » naturelles présentes dans la biomasse et/ou « catalyseur » ajouté) peut largement modifier les sélectivités.

L'objectif de ce projet est de permettre par une démarche systématique de prédire le comportement thermique de biomasses réelles à partir de celui de ses principaux éléments constitutifs (cellulose, hémicellulose, lignine). Un accent particulier est mis sur le rôle des phases minérales. La complémentarité des compétences et équipements des équipes participantes au projet permet d'effectuer ce travail dans des conditions de chauffage (depuis la pyrolyse lente jusqu'à la pyrolyse rapide) couvrant l'ensemble des situations rencontrées dans la plupart des réacteurs réels (du lit fixe au lit fluidisé).

COCORAPHA

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



Responsable scientifique : Patrick LE QUERE

XIN Shihe, SERGENT Anne, LE QUERE Patrick, LIMSI, UPR CNRS 32512, BP 133, 91403 ORSAY Cedex
SOUFIANI Anouar, IACONA Estelle, EM2C, UPR CNRS 288, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 CHATENAY-MALABRY
PENOT François, SALAT Jacques, LET, UMR CNRS 6608, ENSMA, 1 avenue Clément Ader - BP 40109
86961 FUTUROSCOPE CHASSENEUIL CEDEX FRANCE
LAURIAT Guy, LETEM, Univ. Marne La Vallée, Bât. Lavoisier, 77454 MARNE-LA-VALLÉE
JOUBERT Patrice, LEPTAB, Bât. Sciences et Technologies, Av. Michel Crépeau, Univ. de La Rochelle, 17042 LA ROCHELLE CEDEX 01

La maîtrise et l'optimisation énergétique des bâtiments demande, entre autres, de disposer de capacités prédictives en matière de transferts couplés pour ces configurations spécifiques caractérisées par des écoulements turbulents dans des volumes géométriques complexes. Nos études antérieures se sont principalement concentrées sur l'amélioration des capacités prédictives en matière de convection naturelle turbulente, et des progrès considérables ont été effectués, en particulier grâce au développement des techniques de simulation des grandes échelles, couplées avec des simulations directes. En revanche, ces simulations, conduites dans des configurations génériques de type cavité différentiellement chauffée, montrent toujours un écart considérable entre la stratification thermique mesurée expérimentalement et celle issue des simulations numériques 2D ou 3D. Cet écart, largement au dessus des barres d'erreurs, nous a amenés à la conclusion d'un défaut de modélisation. L'examen de nombreuses possibilités s'étant révélé négatif, nous avons été conduits à la conclusion que cet écart était dû à l'influence indirecte du transfert radiatif sur l'écoulement de convection naturelle.

Par ailleurs, le rayonnement étant certainement l'un des phénomènes dont la modélisation présente la plus grande variabilité selon les hypothèses simplificatrices, il nous a semblé important de répondre à la question de savoir quel est le modèle de transfert radiatif minimal mais pertinent selon les finalités applicatives envisagées. Ceci nous a conduits à proposer le projet COCORAPHA (Couplage Convection-Rayonnement Pour l'Habitat) réunissant EM2C (Ecole Centrale de Paris), LEPTAB (Univ. La Rochelle), LET (ENSMA, Poitiers), LETEM (Univ. Marne La Vallée) et LIMSI-CNRS.

Le programme de travail du projet COCORAPHA adopte trois approches suivantes : étude expérimentale (EM2C et LET), études numériques du couplage convection naturelle-rayonnement de surfaces (LEPTAB, LET, LETEM et LIMSI) et modélisation du couplage de la convection naturelle turbulente avec le transfert radiatif (EM2C, LEPTAB et LIMSI).

Etudes numériques du couplage convection naturelle-rayonnement de surfaces

Cette approche s'est déroulée chronologiquement en trois parties :

1. DNS du couplage convection naturelle-conduction-rayonnement de surfaces
2. Développement des codes numériques et compréhension des effets du rayonnement de surfaces
3. Détermination de modèles minimaux pour le transfert radiatif en habitat, à partir de comparaison avec des résultats expérimentaux obtenus à EM2C et au LET

Sur le plan expérimental, une cavité de très grande taille est en cours de construction au LET, et une cavité de plus petite taille à EM2C, dans le but de fournir des données expérimentales pertinentes et de valider le développement d'un modèle de sous maille pour le rayonnement.

Sur le plan logiciel, il est envisagé de mettre en place une plateforme de couplage de codes, permettant de tester différents modèles de couplage.

TGV-SICOMAT

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

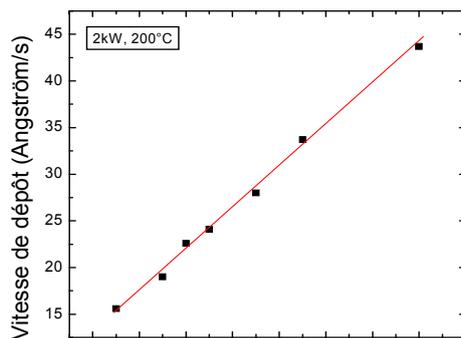


Responsable scientifique : Pere ROCAS / CABARROCAS

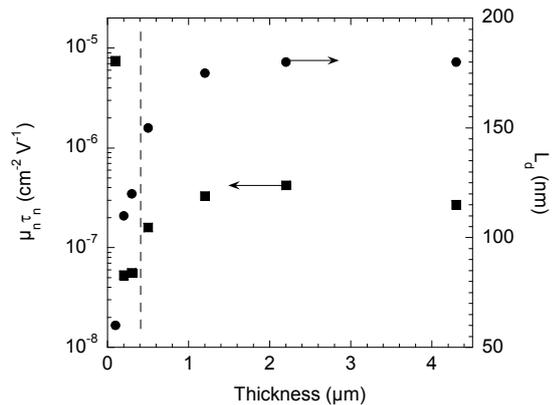
ROCA i CABARROCAS Pere, BULKIN Pavel, DAIENKA Dmitri, DAO Tien Hai, Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (UMR 7647, CNRS) Ecole Polytechnique, 91128 PALAISEAU CEDEX
GUENIER-FARRET Marie Estelle, BAZIN Cyril, KLEIDER Jean-Paul, LONGEAUD Christophe, Laboratoire de Génie Électrique de Paris (UMR 8507, CNRS) Universités Paris VI et Paris XI, SUPELEC, 11 Rue Joliot-Curie, 91192 GIF-SUR-YVETTE CEDEX
VIGNOLI Stéphane, MEAUDRE Mireille, MEAUDRE Robert, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (UMR 5586, CNRS), Université Claude Bernard- Lyon 1, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE CEDEX

Nous résumons ici les activités du projet TGV-SICOMAT dont le but est de démontrer la faisabilité de cellules solaire PIN et PIN/PIN à base de couches minces de silicium déposées à très grande vitesse grâce à la décomposition de silane dans un plasma à résonance cyclotronique électronique distribuée. Du point de vue de la vitesse de dépôt, des valeurs de 4.5 nm/s ont été obtenues, tout en gardant de bonnes propriétés électroniques du a-Si:H. Ces propriétés sont comparables à celles du silicium déposé de façon classique par PECVD à des vitesses beaucoup plus faibles tant que l'épaisseur des couches déposées est suffisante ($> 1 \mu\text{m}$), mais on constate une dégradation dès que l'épaisseur est réduite aux valeurs typiques de la couche intrinsèque dans une cellule photovoltaïque de type PIN. Le rendement des cellules a progressé de façon continue pour passer de 1 à 5 %, valeur à laquelle il plafonne actuellement. Nos recherches indiquent que ce rendement est actuellement limité par la qualité du matériau.

Au terme de la première année du projet TGV-SICOMAT nous avons donc obtenu des avancées considérables du point de vue du a-Si:H déposé à grande vitesse par DECR et des cellules PIN utilisant ce matériau comme couche active. Les études en cours devraient nous permettre de lever les verrous au niveau de l'interface P/I et de la couche intrinsèque pour amener le rendement au-delà de 7% et d'entamer l'étude des cellules tandem.



Vitesse de dépôt de a-Si:H en fonction du débit de silane injecté dans le plasma



Produit mobilité-durée de vie ($\mu\tau$) pour les électrons (carrés) et longueur de diffusion ambipolaire L_d (cercles) en fonction de l'épaisseur du matériau.

HYDROLUX

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



Responsable scientifique : Marc ROUSSET

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

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

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

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

L'utilisation de l'hydrogène en tant que premier vecteur énergétique est reconnue comme la meilleure solution à long terme dans la perspective d'une économie énergétique propre et durable. Les organismes photosynthétiques représentés par les algues vertes ou les cyanobactéries sont les meilleurs candidats pour effectuer une production d'hydrogène propre et respectueuse de l'environnement à partir de l'énergie solaire. Dans le domaine de la production biologique d'hydrogène, la sensibilité des hydrogénases à l'oxygène représente le principal verrou entravant le transfert direct des électrons produits par la photolyse de l'eau vers l'hydrogénase ; oxygène qui est lui-même produit au cours de la photosynthèse. Le but principal de ce projet est donc de comprendre les bases moléculaires de l'effet inhibiteur de l'oxygène en utilisant comme modèle d'étude de l'hydrogénase à [NiFe] de *Desulfovibrio fructosovorans*, pour transférer ensuite ces connaissances à l'hydrogénase à [NiFe] de la cyanobactérie *Synechocystis*. Dans cette étude, nous avons construit, purifié et testé sept hydrogénases recombinantes. Six mutations ont été réalisées sur le canal d'accès des gaz au site actif, et une mutation est destinée à modifier le potentiel d'un centre fer-soufre. Les résultats préliminaires indiquent une modification de la sensibilité à l'oxygène de deux mutants.

SPECIMOUSSE

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



Responsable scientifique : Frédéric TOPIN

TOPIN Frédéric, Polytech Marseille, Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels, Technopole de Château Gombert, 5 rue Enrico Fermi, 13453 MARSEILLE Cedex 13

MARVILLET Christophe, CEA-GREThE, 17 avenue des Martyrs, 38054 GRENOBLE Cedex 9

MISCEVIC Marc, Université Paul Sabatier, Laboratoire d'Energétique, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cedex 04

CLIFTON Michaël, Institut National Polytechnique, Laboratoire de Génie Chimique, BP 1301, 5 rue Paulin Talabot, 31106 TOULOUSE Cedex 1

Réalisation d'un système intégré d'alimentation et de contrôle thermique à base de matériaux cellulaires à forte porosité

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

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

Au plan applicatif, on s'attachera à l'optimisation des textures de matériaux suivant les fonctions envisagées (échanges thermiques, mélange, électrochimie, aspects multifonctionnels) en vue de leur mise en œuvre dans une PAC. Enfin, un prototype compact regroupant les éléments fonctionnels (hors membrane) d'un système PAC sera réalisé. Ce prototype assurera simultanément l'alimentation en hydrogène de la pile et le contrôle thermique. Les composants évaporateur, reformeur et récupérateur, à base de mousse métallique, seront plus particulièrement étudiés à une échelle significative.



VALENTIN Gérard, BONNET Caroline, LAPICQUE François, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), CNRS-ENSIC, BP 20451, 54001 NANCY
KAUFFMANN Jean-Marie, PERA Marie Cécile, HISSEL Daniel, Laboratoire de recherche en Electronique, Electrotechnique et Systèmes (L2ES), UTBM, Bâtiment F, rue T. Mieg, 90010 BELFORT

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

Le projet de recherche, à caractère expérimental important, consiste à mettre en œuvre le vieillissement d'EME de systèmes pile à combustible constitué d'un stack de trois cellules de 100 cm² (ZSW) puis à analyser finement les modifications physiques, électrocatalytiques et électriques subies, à l'aide de techniques expérimentales complémentaires.

Les stacks sont maintenus en charge, de manière continue. Des arrêts périodiques sont néanmoins nécessaires afin, d'une part de quantifier l'évolution des performances des stacks par le relevé de courbes de polarisation pour différentes conditions de fonctionnement, et d'autre part d'évaluer certains paramètres caractéristiques par l'enregistrement d'un spectre d'impédance. Plusieurs modes de vieillissement ont été étudiés par L2ES : fonctionnement de longue durée (1000 heures ou plus), fonctionnement avec une faible humidité de l'hydrogène, profile de courant discontinu pour simuler le fonctionnement de PAC en application embarquée (à partir de profils établis par l'INRETS), brusque changement de température... Les assemblages vieillis seront prochainement testés par le LSGC dans un système mono cellule afin de comprendre les causes du vieillissement, en faisant appel à plusieurs techniques expérimentales complémentaires : impédance électrochimique, voltamétrie linéaire ou cyclique, observation des électrodes par MEB et TEM, analyse chimique de l'eau produite, étude de l'hydratation stationnaire et dynamique du matériau polymère...

Malgré l'implication à temps partiel des personnels permanents, la réalisation du programme a pris du retard, puisque aucun chercheur post-doctoral n'a pu être embauché en raison de la réduction sévère des budgets.



Responsable scientifique : Michel FEIDT

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
LALLEMAND André, INSA, CETHIL, Bâtiment 404, 20 avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE
LUO Lingai, ESIGEC, LOCIE, 73376 LE BOURGET DU LAC CEDEX
MAZET Nathalie, PROMES, Tecnosud, Rambla de la Thermodynamique, 66100 PERPIGNAN
NIKA Philippe, Institut FEMTO, département CREST, Parc Technologique, 2 avenue Jean Moulin 9000 BELFORT
PONS Michel, LIMSI CNRS, BP 133 (bâtiment 508 Université), 91403 ORSAY CEDEX
SORIN Mikhael, CANMET, CETC, 1615 Lionel Boulet Boulevard, PO Box 4800, VARENNES, QUEBEC, CANADA J3 X 1S6
STRUB Françoise, Université de Pau, LATEP, avenue de l'Université, BP 1155, 64013 PAU CEDEX
TONDEUR Daniel, ENSIC-INPL, LSGC, 1 rue Grandville, BP 451 54001 NANCY CEDEX
FAVRAT Daniel, E.P.F.L., 1015 LAUSANNE, SUISSE

Ce projet implique une trentaine de chercheurs répartis dans dix laboratoires de recherche. Il vise à la mise en place d'une structuration et d'échanges au sein de la communauté française de Thermodynamique des Systèmes et des Procédés.

Ces actions s'appuient sur des réunions dans le domaine de la Thermodynamique :

- journées d'études
- écoles thématiques
- séminaires

Le site Web se développe et renforce ces échanges.

Des réflexions et propositions sont en cours d'élaboration tant dans le domaine des publications (travaux communs : n° spécial IJTS), que dans les relations avec les autres sociétés savantes du domaine (CERET...).

Une ouverture géographique (francophone dans un premier temps) et un approfondissement thématique (cas d'école) se poursuivent à court terme.

Actions réalisées – Résultats obtenus :

- structuration et ouverture du groupement :
 - bureau (5 personnes)
 - réseau de correspondants
 - 8 nouveaux sites contactés (8 potentiels ; 4 en Europe)
 - actions de recherche croisées
- école de printemps CARNOT 2, Nancy, Avril 2004
- séminaire CARNOT, Fontainebleau, Janvier 2005
- école d'été CARNOT 3, Pau, Juin 2005
- publications faisant référence à CARNOT (2)
- numéro spécial I.J.T.S. (en cours de parution)
- contacts avec d'autres groupements (SFT ; CERET)



Direction : Monique LALLEMAND

CETHIL - INSA, 20, avenue A. Einstein - 69621 Villeurbanne cedex

☎ : 04 72 43 81 54 - Télécopie : 04 72 43 60 10 - e-mail : monique.lallemand@insa-lyon.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.insa-lyon.fr>