

Colloque Energie 2006 21 – 23 novembre



5^{ème} Colloque organisé par le
Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS
en relation avec le Ministère de la Recherche et la DGA

et avec le concours de
l'Université de Savoie



**Aix-les-Bains
Centre des Congrès**



SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	1
PROGRAMME	4
Mardi 21 novembre	4
Mercredi 22 novembre	5
Jeudi 23 novembre.....	7
CONFERENCES INVITEES	8
Christian PERUT : « Génération d'hydrogène pour les piles à combustible PEMFC ».....	8
Paul CASEAU : « Energie : un essai de prévision globale 2006 – 2050 »	17
LES PR DE L'AC 2003 - 2006	28
Stockage d'hydrogène dans des matériaux nanostructurés.....	28
Solution hybride de stockage d'hydrogène.....	29
Stockage du vecteur hydrogène	30
Échangeurs multi-fonctionnels.....	31
Répartiteurs de chaleur diphasiques associés aux PEMFC.....	32
Méthodes exergo-économiques pour diminuer les coûts d'investissement et de fonctionnement de systèmes énergétiques	33
Cycles thermochimiques pour le transport de froid/chaueur	34
Combustion propre dans les foyers à cycles combinés et flexible aux nouveaux combustibles	35
Combustibles issus de la gazéification de la biomasse dans les moteurs HCCI	36
Capacité hybride associant les électrodes de supercondensateurs avec un diélectrique à haute tension de claquage	37
Matériaux composites pour le stockage d'énergie à haute température	38
Micro-convertisseurs d'énergie mécano-électrique	39
Confluence des perspectives énergétique et macro-économique dans la perspective d'un développement durable	40
Energie, Transport, Habitat, Environnement, Localisation	41
Communauté d'Analyse et de Recherche des Nouvelles Orientations de la Thermodynamique	42
LES PROJETS DE L'ACI 2004	43
Système électrique autonome de récupération de l'énergie des vagues.....	43
Membranes protoniques conductrices hybrides	44
Pile à combustible basse température : intégration d'un catalyseur biologique pour réduire la quantité en métal précieux.....	45

Séquestration de CO ₂ à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés	46
Stockage réversible de l'hydrogène par les hydroaluminates. Amélioration des vitesses d'absorption - désorption par action catalytique.	47
Elaboration de piles à combustible à membrane échangeuse de protons par voie plasma	48
Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide.....	49
Filières Innovantes pour un Nucléaire Durable.....	50
Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie	51
Caractérisation, modélisation, simulation de la combustion de mélanges d'hydrocarbures enrichis en hydrogène pour des applications turbines à gaz	52
Procédés de Capture Post-combustion du dioxyde de carbone	53
Matériaux membranaires pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur fournie par un réacteur HTR.	54
Mise au point et étude d'un frigoporteur diphasique à température positive utilisable en climatisation. Propriétés de transport et stockage.....	55
Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée.....	56
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.....	57
Couches minces de silicium déposées à très grande vitesse pour le photovoltaïque dans l'habitat	58
Photo production d'hydrogène par la technologie de l'hydrogénase recombinante.....	59
Optimisation des transferts dans les unités fonctionnelles d'une pile à combustible	60
Vieillessement du cœur de piles à combustible à membrane : causes et mécanismes	61

5^{ème} Colloque Energie du Programme Interdisciplinaire Energie



Avec l'envol du prix du pétrole et du gaz et la prise de conscience par un nombre de décideurs sans cesse croissant d'un changement climatique réel, le paysage énergétique français évolue rapidement. Ainsi, l'année 2005 a été marquée en France par une consommation totale d'énergie primaire de 276,5 Mtep, qui, bien qu'en augmentation de 0,3 %, semble se stabiliser et reste inférieure à celle du PIB (+1,4 %). Il s'ensuit une baisse de l'intensité énergétique de 1,6 %. La consommation finale d'énergie a connu une baisse de 0,1 %, dont la répartition est la suivante : baisse dans l'industrie (-0,6 %), les transports (- 0,8 %) et l'agriculture (- 2,7 %) mais hausse dans le secteur résidentiel et tertiaire (+ 0,6 %). L'augmentation de la consommation d'énergie primaire et des émissions de CO₂ (+ 0,3 %) est intimement liée à la faible production d'électricité d'origine hydraulique qui a eu pour conséquence une consommation accrue d'énergies fossiles. La facture énergétique est en très forte croissance (+ 35 %) ; avec un montant de 38,3 G€, elle représente 2,26 % du PIB.

Sur le plan de la production française d'énergie, 2005 a connu une baisse de 0,2 % (137,6 Mtep) alors qu'elle était en hausse depuis 1990. Elle se répartit comme suit : 117,67 Mtep d'origine nucléaire (+ 0,7 %), 4,98 Mtep d'origine hydraulique et éolienne (- 12 %), 12,52 Mtep d'énergies renouvelables (+ 0,6 %) et 2,41 Mtep pour le charbon, le pétrole et le gaz. Pour pallier la faible production d'énergie hydraulique, un recours aux centrales thermiques classiques (+ 11 %) a été effectué. Ainsi, le taux d'indépendance énergétique recule légèrement. Il passe sous la barre des 50 %, à 49,8 %.

Face à une dépendance envers les combustibles fossiles importés, à une demande énergétique et des émissions de CO₂ toujours en hausse, même faible, le défi consiste à mettre en place un système énergétique réellement durable. Le Programme Interdisciplinaire Energie (PIE) a été basé sur certaines lignes directrices qui découlent de ces données. La stratégie de recherche mise en place vise tout d'abord à la réduction des émissions de gaz à effet de serre, à l'augmentation de la part des énergies renouvelables, à l'amélioration de l'efficacité énergétique : amélioration des performances des procédés, maîtrise de la production, du transport et du stockage des vecteurs énergétiques. Elle vise également l'amélioration de la qualité de vie en prenant en compte les aspects socio-économiques.

Pour la tenue du 5^{ème} Colloque du Programme Interdisciplinaire Energie, le site d'Aix-les-Bains a été retenu compte tenu de sa proximité avec l'Institut National de l'Energie Solaire, qui fera l'objet d'une visite le premier jour. Ce colloque est l'occasion du rassemblement de tous les acteurs des projets lancés en 2002, 2003 et 2004, de tous les membres ayant œuvré au sein des Groupes d'Analyse Thématique et de diverses autres personnes concernées.

L'objectif du Colloque est tout d'abord la présentation des activités liées :

- d'une part, aux projets, mis en place en 2003 dans le cadre de l'Action Concertée Energie (MENESR - CNRS - DGA)
- d'autre part, aux projets qui ont démarré en 2004 et qui ont été réalisés dans le cadre de l'Action Concertée Incitative: Energie, Conception Durable, qui regroupe le MENESR, le CNRS, la DGA et l'INRS.

Cette année, quatorze projets sur les vingt et un mis en place en 2003 ont pris fin ainsi qu'un projet à deux ans de l'ACI 2004. Sept des projets de l'AC 2003 s'étaient terminés l'année dernière. Au travers des rapports finaux, repris dans les présentations orales de ce colloque, il apparaît que différentes avancées scientifiques ont été effectuées. Ces quinze projets ont donné lieu à une production scientifique constituée de 87 articles dans des revues, 180 communications dans des congrès et 2 brevets. Pour la totalité de l'AC 2003, ces chiffres deviennent respectivement 128 articles, 239 communications et 3

brevets. Les équipes participant à ces projets sont au nombre de 54 avec un potentiel humain de l'ordre de 35 équivalents temps plein pour les projets à deux ans et 50 eq. tp pour les projets à trois ans.

L'effet structurant du PIE a permis à certaines équipes de poursuivre leurs travaux au sein de projets de l'ANR. Ainsi, 17 équipes de recherche ayant œuvré dans le Programme Energie participent à des projets de l'ANR (4 en tant que porteurs de projet). On peut aussi noter que 33 équipes de recherche sont impliquées dans des Pôles de compétitivité.

Les dix-huit projets de l'Action Concertée Incitative : Energie, Conception Durable, mise en place en 2004 pour trois ans, sont maintenant aux deux tiers de leur parcours ; leur état d'avancement sera présenté cette année sous forme de poster, précédé d'un bref exposé.

Au cours du Colloque, deux conférences invitées seront prononcées sur les thématiques suivantes :

- Génération d'hydrogène pour les piles à combustible PEMFC par Christian Pérut, Conseiller scientifique Matériaux énergétiques à la SNPE,
- Energie : un essai de prévision globale 2006-2050 par Paul Caseau, Membre de l'Académie des Technologies.

Durant cette dernière année, les travaux des six Groupes d'Analyse Thématiques (GAT) ont permis de mener des études prospectives propres à chaque thème et d'en identifier les verrous scientifiques. Ils ont servi de base à la tenue d'un Séminaire de préparation de la poursuite du Programme Energie, qui a eu lieu à Cachan le 26 juin 2006. En effet, à la demande du Directeur général du CNRS, Jean-Bernard Saulnier a été chargé de mission pour établir une proposition de poursuite du Programme Energie. La première phase de sa mission a consisté à recueillir le point de vue des Directeurs scientifiques des différents Départements du CNRS. La seconde phase a eu pour objectif de définir les grandes orientations à retenir pour le programme. Le séminaire de Cachan a permis d'en établir les grandes lignes en collaboration avec des partenaires industriels et institutionnels. Une présentation de ce Programme Energie (2006-2009) sera effectuée par Jean-Bernard Saulnier. Cette présentation précèdera une table ronde à laquelle participeront les représentants de différents organismes autour du thème : "Quelles attentes des organismes à l'égard du Programme Energie ?"

Je souhaite que le Colloque d'Aix-les-Bains soit comme les quatre précédents un lieu d'échanges et de convivialité pour les différents acteurs du Programme et tous les participants.

Avant de clore cette présentation, je voudrais dresser un bilan sommaire du PIE. En effet, bien que tous les projets lancés dans le cadre de ce PIE ne soient pas terminés (leur fin aura lieu en 2007), le Programme Energie, qui a débuté en 2002, s'achève. Il s'est traduit par une collaboration scientifique multidisciplinaire entre des chercheurs de différents départements du CNRS ou universitaires, comme en témoigne bon nombre de projets. La réussite du Programme actuel relève de la participation de y équipes, ce qui représente environ x personnes. Pour les 36 projets terminés, la production scientifique est riche, elle correspond à 189 articles de revues, 370 communications dans des congrès et 8 brevets. Elle est le fruit du travail de tous et je vous en remercie. Je tiens aussi à remercier toutes les équipes qui ont participé à l'animation des GAT et plus particulièrement leurs coordonnateurs. Ils ont réalisé un important travail dans des domaines de l'énergie nombreux et diversifiés. Il s'est agi tout d'abord d'un travail de mise en place et de structuration d'une communauté par thématique. Puis, à partir d'analyses de la situation actuelle de la recherche dans chaque domaine concerné, les recherches amont à faire émerger ont été identifiées avec une hiérarchisation des objectifs scientifiques. Les GAT ont aussi contribué aux travaux de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologique, qui font l'objet du rapport établi par les sénateurs P. Laffitte et C. Saunier : "Changement climatique, transition énergétique : dépasser la crise" (Rapport n° 426 du 27 juin 2006).

Une autre action à mettre au crédit du Programme Energie est la publication du livre "Sadi Carnot (1796-1832) aux Presses universitaires de Perpignan, dont l'auteur est V. M. Brodianski. Bien plus qu'une biographie, ce livre est une rétrospective sur l'évolution raisonnée et critique, conduite par Carnot et d'autres savants après lui, d'une science de base : la thermodynamique appliquée. La parution française de cet ouvrage russe est due à l'initiative du Professeur Bernard Spinner, premier Directeur du Programme Energie. La traduction a été réalisée avec l'aide du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS.

Quelques projets du Programme ont fait l'objet de la deuxième "lettre Energie" des Techniques de l'Ingénieur, dont vous avez reçu un exemplaire en tant que participant à ce Colloque. Elle devrait être suivie par d'autres publications du même type.

L'ensemble des activités du PIE fera prochainement l'objet d'un rapport d'activité, qui sera accompagné d'un CD-ROM contenant des informations détaillées sur l'ensemble du Programme et sur chaque thématique.

Il est très encourageant de voir que ce Programme Energie va se poursuivre, certes dans un cadre un peu différent, mais qu'il restera dans la continuité et la logique du programme actuel. Les domaines couverts par les futurs appels à projets devront être en cohérence avec ceux de l'ANR. Bien évidemment, il est souhaitable que ce nouveau Programme évolue vers l'espace européen, voire vers une internationalisation. En particulier, il doit constituer un tremplin pour que des équipes françaises participent à des programmes européens.

Pour conclure, je souhaite rendre hommage à Bernard Spinner, qui a jeté les bases de ce Programme qu'il a animé durant deux ans avec beaucoup d'efficacité et de conviction.

Monique Lallemand

Directrice du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS

Novembre 2006

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



PROGRAMME

Mardi 21 novembre

13h30 **ACCUEIL CENTRE DES CONGRES – INSCRIPTIONS**

14h00 **OUVERTURE DU COLLOQUE ENERGIE 2006**

Roman KOSSAKOWSKI
Vice-Président du Conseil Scientifique
représentant le
Président de l'Université de Savoie

Monique LALLEMAND
Directrice du Programme Interdisciplinaire Energie
du CNRS

14h30 **Conférence Invitée**

Christian PERUT - Conseiller scientifique Matériaux énergétiques - SNPE
« Génération d'hydrogène pour les piles à combustible PEMFC »

Président de séance François PENOT

15h30 **PR 6.1 : Capacité hybride associant les électrodes de supercondensateurs avec un diélectrique à haute tension de claquage**
Patrice SIMON - CIRIMAT - Toulouse

15h50 **PR 7.2 : Micro-convertisseurs d'énergie mécano-électrique**
Laurent HIRSINGER - LMARC - Besançon

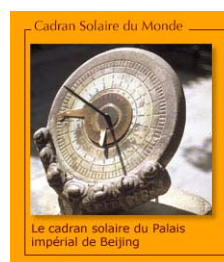
16h10 **ECD032 : Système électrique autonome pour la récupération de l'énergie des vagues**
Alain CLEMENT - LMF - Nantes

16h30 **DISCUSSIONS**

17h00 **Visite de l'INES**

L'INSTITUT NATIONAL DE L'ENERGIE SOLAIRE est implanté au BOURGET DU LAC, à proximité de CHAMBERY en SAVOIE, sur le site de Savoie Technolac, Parc Technologique entre lac et montagnes, regroupant Université, Recherche et Entreprises technologiques.

La visite est organisée par Etienne WURTZ, Directeur de Recherche au CNRS.



Apéritif offert par le LOCIE

**Directeur Y. Gonthier
et le CEA**

Directeur du Dépt Technologies solaires J.P. Joly

SOIREE LIBRE

Mercredi 22 novembre



Président de séance André LALLEMAND

- 8h30** PR 2.1 : *Échangeurs multi-fonctionnels*
Hassan PEERHOSSAINI - LT - Nantes
- 8h50** PR 2.4 : *Répartiteurs de chaleur diphasiques associés aux PEMFC*
Alain ALEXANDRE - LET - Poitiers
- 9h10** DISCUSSIONS
- 9h30** **Présentation orale des posters**
ECD037 : *Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie*
Pierre DESTRUEL - LGET - Toulouse
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 - LIMSIS - Orsay
ECD106 : *Couches minces de silicium déposées à très grande vitesse pour le photovoltaïque dans l'habitat*
Pere ROCA I CABARROCAS - LPICM - Palaiseau
ECD034 : *Filières innovantes pour un Nucléaire Durable*
Sylvain DAVID - IN2P3 - Orsay - présenté par Adrien BIDAUD
ECD015 : *Séquestration de CO2 à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés*
Dominique BERNARD - ICMCB - Bordeaux
ECD056 : *Caractérisation, modélisation, simulation de la combustion de mélanges d'hydrocarbures enrichis en hydrogène pour des applications turbines à gaz*
Iskander GOKALP - LCSR - Orléans - présenté par Jean-Michel MOST
ECD059 : *Procédés de capture post-combustion du dioxyde de carbone*
Georges GREVILLOT - LSGC - Nancy
ECD079 : *Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée*
Jacques LEDE - LSGC - Nancy - présenté par Stéphanie KOHLER
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



10h00 **PAUSE + SESSION POSTERS**

- 10h30** PR 6.6 : *Matériaux composites pour le stockage d'énergie à HT*
Elena PALOMO DEL BARRIO - LEPT - Talence
- 10h50** PR 2.8 : *Cycles thermochimiques pour le transport de froid/chaleur*
Nathalie MAZET - PROMES - Perpignan

11h10 DISCUSSIONS

11h30 **Conférence Invitée**
Paul CASEAU - Membre de l'Académie des Technologies
« Energie : un essai de prévision globale 2006 – 2050 »

12h30 **DEJEUNER**

Président de séance Jean-Michel MOST

- 14h00** PR 2.6 : *Méthodes exergo-économiques pour diminuer les coûts d'investissement et de fonctionnement de systèmes énergétiques*
Françoise STRUB - LaTEP - Pau
- 14h20** PR 4.1 : *Combustion propre dans les foyers à cycles combinés et flexible aux nouveaux combustibles*
Jean-Michel MOST - LCD - Poitiers
- 14h40** PR 5.5 : *Combustibles issus de la gazéification de la biomasse dans les moteurs HCCI*
Philippe DAGAUT - LSCR - Orléans - présenté par Rodolphe MINETTI
- 15h00** **DISCUSSIONS**
- 15h30** **Présentation orale des posters**
 ECD011 : *Membranes protoniques conductrices hybrides*
Philippe BARBOUX - PMC - Palaiseau
 ECD127 : *Vieillessement du cœur de piles à combustible à membrane : causes et mécanismes*
Gérard VALENTIN - LSGC - Nancy - présenté par François LAPICQUE
 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
 ECD020 : *Stockage réversible de l'hydrogène par les hydroaluminates.*
Bernard BONNETOT - LMI - Lyon
 ECD023 : *Elaboration de piles à combustible à membrane échangeuse de protons par voie plasma*
Pascal BRAULT - GREMI - Orléans
 ECD027 : *Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide*
Michel CASSIR - LECA - Paris
 ECD110 : *Photo production d'hydrogène par la technologie de l'hydrogénase recombinante*
Marc ROUSSET - BIP - Marseille - présenté par Laurent CURNAC
 ECD124 : *Optimisation des transferts dans les unités fonctionnelles d'une pile à combustible*
Frédéric TOPIN - IUSTI - Marseille
 ECD071 : *Matériaux membranaires pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur fournie par un réacteur HTR*
Anne JULBE - IEM - Montpellier

16h00 **PAUSE + SESSION POSTERS**



16h30 **Programme Energie 2006 – 2009**
Jean-Bernard SAULNIER

17h00 **TABLE RONDE animée par Jean-Bernard SAULNIER**
« Quelles attentes des organismes à l'égard du Programme Energie »

MENESR - Eric LEMAITRE
 CNRS - Jean-Claude GAUTHIER
 ADEME - Daniel CLEMENT
 ANR - Ludovic VALADIER
 DGA - Michel AMIET
 MINEFI - Yvan FAURE-MILLER



20 h - DINER DE GALA
Salon Raphaël - Casino Grand Cercle



Jeudi 23 novembre

Président de séance Claude LAMY

- 8h30** PROJET : *Communauté d'Analyse et de Recherche des Nouvelles Orientations de la Thermodynamique (Carnot)*
Michel FEIDT - LEMTA - Nancy
- 8h50** PR 1.2 : *Stockage d'hydrogène dans des matériaux nanostructurés*
François BEGUIN - CMRD - Orléans- présenté par Roland Pellenq
- 9h10** PR 1.6 : *Solution hybride de stockage d'hydrogène*
Lamine BOUBAKAR - LMARC - Besançon - présenté par David CHAPELLE
- 9h30** PR 1.7 : *Stockage du vecteur hydrogène*
Gilles FLAMANT - PROMES - Odeillo
- 9h50** DISCUSSIONS

10h20 PAUSE

Président de séance Pierre MATARASSO

- 10h40** PR 8.1 : *Confluence des prospectives énergétique et macro-économique dans la perspective d'un développement durable*
Frédéric GHERSI - CIRED - Nogent sur Marne
- 11h00** PR 8.2 : *Energie, Transport, Habitat, Environnement, Localisation*
Charles RAUX - LET - Lyon
- 11h20** DISCUSSIONS

11h40 Séance de clôture

Monique LALLEMAND

12h00 DEJEUNER



Christian PERUT : « Génération d'hydrogène pour les piles à combustible PEMFC »



Christian Pérut
SNPE Matériaux Energétiques CRB - 9, rue Lavoisier, 91710 Vert-lePetit
France

RESUME

Des efforts en R&D importants sont consentis sur le stockage et la génération d'hydrogène pour les piles à combustibles PEMFC. De nombreuses solutions techniques sont en cours d'évaluation. Elles peuvent être regroupées en quelques catégories, l'hydrogène liquéfié ou stocké à haute pression, la physisorption dans des matériaux nanostructurés et les hydrures, et les réactions chimiques.

SNPE Matériaux Energétiques développe une solution technique basée sur la pyrolyse d'un hydrure sous l'effet de l'énergie calorifique dégagée par leur réaction chimique avec un oxydant. Le taux d'oxydant est défini expérimentalement de façon à être juste suffisant pour assurer l'autopyrolyse du matériau. Les hydrures ont été sélectionnés en fonction de critères qui portent sur la disponibilité, la stabilité thermique, un taux massique d'hydrogène supérieur à 10 %. Le choix s'est porté sur les constituants disponibles commercialement à faible coût et ne nécessitant pas de précautions de mise en œuvre particulières, le nitrate de strontium et le borohydrure de sodium. Les compositions formulées à partir de ces deux ingrédients sont stables thermiquement et s'autopyrolysent d'une façon régulière. Le rendement massique en hydrogène évalué à basse pression sur de petits échantillons d'environ 1 gramme est en valeur moyenne de 4,5 %. Il est tout à fait acceptable, il correspond à l'objectif fixé par le DOE américain pour 2005. Il est toutefois notablement en deçà de la valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique. Ceci est attribué aux faibles dimensions de l'échantillon qui exacerbent les effets liés aux pertes thermiques et à la réalisation des essais à basse pression. Des expérimentations vont être réalisées avant fin 2006 sur un démonstrateur de générateur d'hydrogène faisant intervenir plusieurs dizaines de grammes de matériaux. Elles devraient permettre d'atteindre des rendements plus proches de la valeur théorique et d'acquérir des données sur la nature des gaz dans des conditions représentatives.

Des essais sont en cours pour mettre au point à moyen terme des compositions plus performantes, 10 % de rendement en hydrogène est visé. Ils portent sur des compositions au borohydrure de lithium, qui nécessitent des moyens de mise en œuvre particuliers et sur la synthèse de produits à plus fort taux d'hydrogène que le borohydrure de sodium, le borohydrure de magnésium et les cycloborazanes.

INTRODUCTION

Un effort important de recherche et développement est consacré au stockage de l'hydrogène destiné à l'alimentation des piles à combustible PEMFC. La motivation principale est la motorisation des voitures. Les objectifs fixés par le Department Of Energy américain pour la capacité massique de stockage sont de 4,5 % (1,5 kWh/kg) en 2005, de 6 % (2,0 kWh/kg) en 2006 et enfin de 9 % (3,0 kWh/kg) en 2015 et ceci quelle que soit la technologie employée¹. Les principales solutions technologiques envisagées sont l'hydrogène liquéfié ou stocké à haute pression, la physisorption dans des matériaux nanostructurés, les hydrures et les réactions chimiques^{2, 3}. Ces dernières se classent en trois types, réaction d'un produit avec l'eau, par exemple le sodium, et hydrolyse ou pyrolyse d'un hydrure. Dans le cas de l'hydrolyse, l'hydrure réagit avec un réactif contenant un proton tels que H₂O, NH₃, H₂S, R-OH,⁴ Le terme de pyrolyse recouvre deux concepts, le chauffage du produit par une source de chaleur externe et la réaction de l'hydrure avec un réactif qui lui est mélangé à l'état solide. Un exemple de réalisation correspondant à la première configuration est décrite par J. P. Brian⁵. Le produit est mis sous la forme de pastilles constituées de deux parties, une par un hydrure et l'autre par un mélange pyrotechnique qui, une fois initié, réagit en dégageant de la chaleur et provoque ainsi la

décomposition thermique de l'hydrure⁵. T-Raissi⁴ cite, pour la deuxième configuration, la réaction suivante : $\text{NH}_4\text{F} + \text{LiBH}_4 \Rightarrow \text{LiF} + \text{BN} + 4\text{H}_2$

C'est ce dernier concept qui fait l'objet du présent article. Il repose sur la réaction suivante :

Solide riche en hydrogène + Réactif solide \Rightarrow Produits solides ou condensables + Mélange gazeux riche en hydrogène.

La chaleur nécessaire à la pyrolyse de l'hydrure est fournie par des réactions exothermiques qui ont lieu au sein du matériau ; il paraît légitime de parler d'une décomposition par autopyrolyse.

Les produits arrivant au niveau de la pile à combustible doivent être exempts, ou avoir des taux extrêmement faibles, d'espèces ayant une action d'empoisonnement du catalyseur, c'est en particulier le cas pour CO , NH_3 , Cl_2 , S_2 et H_2S ^{4,6}. La température des gaz doit être limitée à environ 350 K pour éviter la détérioration de la membrane et le taux de particules doit être très faible. Les fonctions qui ne seront pas directement assurées par la composition devront l'être par le générateur de gaz, par exemple refroidissement et filtration.

Les applications envisagées sont les appareils nomades et l'alimentation en énergie de drones miniatures. La puissance électrique est inférieure ou égale à 75 W et le temps d'alimentation en hydrogène de la pile est inférieur à 1 h. Pour le générateur cela implique des durées de fonctionnement longues par rapport à celles des générateurs de gaz classiques, avec des débits faibles. Un démonstrateur a été conçu pour répondre à ce type de besoin.

CHOIX DES HYDRURES

Les principaux critères de choix pour l'hydrure sont les suivants : un taux d'hydrogène supérieur à 10 %, une bonne stabilité thermique jusqu'à 343 K, un état solide jusqu'à 363 K, une réactivité chimique modérée pour pouvoir être mélangé avec le réactif et l'accessibilité, produit commercial ou ayant sa synthèse décrite.

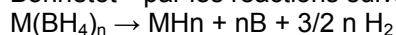
A Züttel⁷ a passé en revue les hydrures métalliques et les borohydrures. Parmi les hydrures métalliques, seul celui à base de lithium, LiH , a un taux massique d'hydrogène supérieur à 10 %. G. Thomas⁸ a récapitulé 19 alanates, uniquement 2 ont des teneurs en hydrogène supérieures à 10 %, LiAlH_4 et $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$. Les principaux composés riches en hydrogène susceptibles de répondre aux besoins exprimés précédemment sont cités dans le tableau 1^{7,9,10,11}.

Tableau 1 : Propriétés des hydrures

Produit	Propriétés physiques					Disponibilité ou voie de synthèse
	M	H % m	d	Pf K	T dec K	
NaBH_4	37,8	10,5	1,07	778	673	Commercial
LiBH_4	21,8	18,3	0,68	541	653	Commercial
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	53,9	14,8	0,79	593	593	Inorg. Chem. , 11, 929, 1972 Russian J. of Inorg. Chem. , 25 (7) 1980 Naturforsch. 17B, 277-8, 1962 Naturforsch., 5B, 397, 1950
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	71,4	16,8	0,57	208,5	317,5	J. Am. Chem. Soc., 75, 209, 1953
$\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$	92,4	12,9				J. Am. Chem. Soc. 71, 2488, 1949
$\text{LiAlH}_2(\text{BH}_4)_2$	65,6	15,2				BP 840,572 et 863,491
LiAlH_4	37,9	10,5	0,917	>398	>398	Commercial
LiH	7,9	12,6	0,78		> 1173	Commercial
NH_3BH_3	30,86		0,74	112 114		Commercial
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	38,6	20,7		396		J. Am. Chem. Soc. , 88, 19, 4396, 1966

Les tetrahydroborates et les tetrahydroaluminates sont réputés stables et de ne se décomposer qu'à haute température, souvent au-dessus du point de fusion⁷.

La décomposition des borohydrures s'effectue en plusieurs étapes. Elle a été schématisée par B. Bonnetot¹¹ par les réactions suivantes :



La décomposition thermique du $LiBH_4$ a été très étudiée, en particulier par A. Züttel, elle intervient en plusieurs étapes^{7,12}. Le changement de phase de l'orthorhombique à une structure tétragonale, qui intervient vers 378 K, s'accompagne d'une légère perte d'hydrogène, de l'ordre de 0,3 %. Une perte de 1 % supplémentaire est observée à 593 K suivie par un dégagement plus important entre 673 et 773 K. A 873 K le produit a perdu la moitié de son hydrogène, il correspond à la formule $LiBH_2$. La perte maximale d'hydrogène est limitée à 13,5 % par la formation de LiH qui est stable jusqu'à 1173 K¹². La température des exothermes est fortement abaissée par la présence d'un catalyseur tel que SiO_2 ¹².

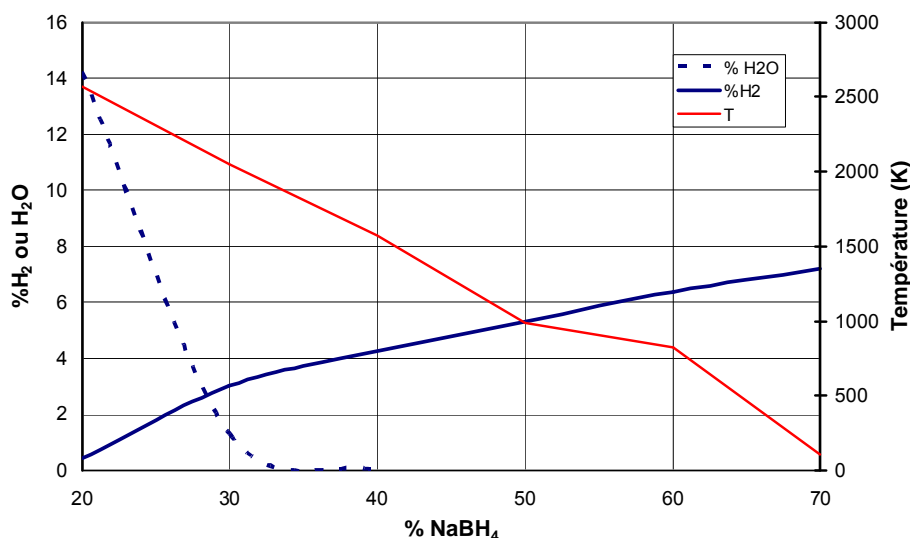
Les structures ioniques, telles que les borohydrures ou les alanates, sont stabilisées par des contre ions qui ne sont pas porteurs d'hydrogène, ce qui en réduit de facto la teneur. Il eut donc très tôt un intérêt important pour les composés uniquement formés à partir des atomes B, N et H. Le produit le plus riche en hydrogène est le borohydrure d'ammonium qui renferme 24,5 % d'hydrogène. Il est instable au-dessus de 253 K, il est donc inutilisable⁴. L' amino-borane ou borazane, BH_3NH_3 , est le produit le plus simple de cette famille¹⁰. Il se décompose en dessous de 410 K pour donner du polyaminoborane $(BH_2NH_2)_n$, une faible quantité d'un produit volatil, le borazine $B_3N_3H_3$, et de l'hydrogène. La quantité d'hydrogène dégagée correspond à 6,5 % de la masse du produit initial¹³. La décomposition se produit lentement à basse température, à 343 K, une mole de BH_3NH_3 perd au bout de 40 h une mole de H_2 . La poursuite de l'essai ne conduit pas à une décomposition supplémentaire. Le polyaminoborane se décompose dans une deuxième étape pour donner $HBNH$ et $(BNH_x)_z$. Au total 1 mole de borazane a libéré 2,2 moles d'hydrogène, soit 14,2 % de la masse initiale du borazane¹⁴.

Les polyborazanes peuvent perdre également de la masse dès la température ambiante par désorption de produits volatils¹⁵. Les cyclopolyborazanes sont thermiquement plus stables que les polyborazanes linéaires¹⁶.

ETUDE THEORIQUE

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés en considérant les borohydrures précédemment sélectionnés et des réactifs choisis en fonction des données de la littérature ou de notre expérience en propulsion solide ou dans le domaine des propergols pour les airbags utilisés pour la sécurité passive des automobiles. La figure 1 illustre les résultats obtenus pour le mélange borohydrure de sodium et nitrate de strontium. Le maximum de température est obtenu pour des conditions de mélange proche de la stoechiométrie, c'est à dire pour des très forts taux d'oxydant. Dans ces conditions, l'hydrogène se trouve essentiellement sous la forme d'eau. La température de combustion baisse et le taux d'hydrogène augmente lorsque le taux de borohydrure augmente.

Figure 1: Calculs thermodynamiques



Pour que ce mélange particulier présente de l'intérêt il faut au minimum 50 % de borohydrure. Dans ces conditions, tout l'hydrogène est transformé en hydrogène gazeux, il n'y a plus formation d'eau et les résidus sont exempts de produit hydrogéné. En dessous d'environ 35 % d'oxydant la température de combustion devient très basse, ce qui est très défavorable pour avoir autopyrolyse. Le tableau 2 présente les résultats obtenus pour différents mélanges borohydrure – réactif, il illustre l'intérêt potentiel de prendre des réactifs contenant également de l'hydrogène.

Tableau 2 : Calculs thermodynamiques pour différents mélanges borohydrures / réactifs

Borohydrure Réactif	LiBH ₄		NaBH ₄		Mg(BH ₄) ₂	
	Taux %	H ₂ % m	Taux %	H ₂ % m	Taux %	H ₂ % m
NH ₄ NO ₃	70	13,5	70	9	70	11,9
NH ₄ ClO ₄	70	13,1	70	8,49	70	11,5
NaClO ₄	70	11,1	70	7,46		
(NH ₄) ₂ SO ₄	60	12,6	60	8,83	60	11,2
Sr(NO ₃) ₂	60	10,2	60	6,4	70	11,9
LiNO ₃	60	8,9	60	7,5		
V ₂ O ₅	60	7,4	60	4,3	60	8,96

La nature et les taux des produits formés et la température de combustion figurent dans le tableau 3.

Tableau 3 : Calculs thermodynamiques
Produits ayant un taux ≥ 1% ; pour CO, H₂S ; NH₃ taux ≥ 0,001%

Borohydrure : 60%	NaBH ₄	LiBH ₄	Mg(BH ₄) ₂	NH ₃ BH ₃	NaBH ₄	NaBH ₄	Be(BH ₄) ₂	NaBH ₄ *
Réactif: 40%	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	NH ₄ ClO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Sr(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂
Tc (K)	820	743	1780	1913	1183	906	1511	841
Produits formés								
H ₂	6,4	10,2	8,9	11,4	7,8	8,8	12,5	6,3
B(s)	6,3	25,7	19,7	32,0	6,1	2,2	29,4	3,4
BN(s)	9,4	9,4	9,4	3,3	8,4	15,0	9,4	9,4
B ₂ O ₃ (L)	21,7					24,3		21,5
HBO				5,2				
HBO ₂				5,8				
LiH(S)		6,9						
Li ₂ O(S)		28,2						
MgO(S)			37,6					
N ₂				14,4				
Na (L)	35,3					14,0		34,3
Na					12,4	6,5		1,3
SrO(S)	19,6	19,6	18,3	19,5				19,6
Sr			1,1				16,6	
NaCl (s)					18,6			
NaBO ₂					44,7	5,3		
Na ₂ S						23,6		
Be (S)							3,8	
BeO (S)							28,4	
B ₄ C								0,2
CH ₄								0,002
CO								< 0,001

* produit contenant 0,1% de carbone ; (s) : solide ; (L) : liquide

Les calculs présentés ont été réalisés avec différents borohydrures, de sodium, de magnésium, de lithium et de béryllium et avec le borazane. Les réactifs considérés sont le nitrate de strontium, le perchlorate d'ammonium, et le sulfate d'ammonium ; leur taux est de 40 %. Seuls les produits formés

ayant un taux supérieur à 1 % sont considérés, par contre la concentration limite prise en compte est de 0,001 % pour les poisons des catalyseurs. Les principales conclusions sont les suivantes :

- la température de combustion dépend très fortement des produits considérés. Une température élevée est favorable pour avoir une bonne pyrolyse du matériau. Mais la température limite pour la pile est de 353 – 373 K; l'énergie thermique dégagée devra être absorbée par le générateur de gaz avant l'alimentation de la pile.
- NaBH₄ : les produits formés, en dehors de l'hydrogène, sont solides ou liquides. Il n'y pas ou très peu de gaz ayant un effet diluant. La totalité du sodium se trouve sous forme liquide dans le cas du nitrate de strontium et partiellement sous forme gazeuse pour le perchlorate d'ammonium ou le sulfate d'ammonium. Tout le chlore du perchlorate se retrouve sous forme de chlorure de sodium (formation HCL avec Mg(BH₄)₂) et tout le soufre du sulfate est également capté par le sodium, ce qui a également pour conséquence de réduire le taux de sodium. La présence du sodium devra être prise en compte pour la gestion des générateurs d'hydrogène après utilisation.
- LiBH₄ : le lithium se transforme lors de la réaction en oxyde ou en hydrure. Il est à noter que la température de combustion est notablement inférieure à la température de décomposition de l'hydrure¹².
- NH₃BH₃ associé à Sr(NO₃)₂ : la température de combustion est élevée, 1913 K. Il y a formation de HBO et de HBO₂. Ces résultats attestent d'un taux d'oxydant trop élevé et qu'il devrait être possible de le réduire. Il se forme un fort taux d'azote qui est un diluant. Il n'y a pas formation d'ammoniac.
- Be(BH₄)₂ associé à Sr(NO₃)₂ : il se forme de l'oxyde de béryllium qui est très toxique. Ce produit n'a pas été retenu.
- le taux de poison toléré par le catalyseur étant extrêmement faible, il est nécessaire de prendre en compte les impuretés présentes dans les produits commerciaux. C'est en particulier le cas du carbone. Pour le mélange NaBH₄ – Sr(NO₃)₂, le carbone se retrouve principalement sous la forme de carbure de bore et dans une moindre mesure de méthane qui est un diluant. Le taux de CO est inférieur à 0,001%.

Les produits retenus sont le NaBH₄ et le LiBH₄, qui sont commercialement disponibles à faible coût, et le Mg(BH₄)₂ sur lequel des travaux de synthèse sont en cours. Des études de synthèse plus amont ont été engagées sur des cyclopolyborazanes.

ETUDES EXPERIMENTALES

Les résultats expérimentaux présentement décrits, portent sur la synthèse du borohydure de magnésium et sur l'étude des compositions formulées, stabilité thermique, comportement aux tests de sécurité et propriétés en combustion.

Synthèse du borohydure de magnésium

Quatre schémas réactionnels sont décrits dans la littérature pour la synthèse du borohydure de magnésium :

- $MgCl_2 + NaBH_4 \rightarrow Mg(BH_4)_2, Xet_2O + NaCl$ V. N. Konopiev¹⁷
Les conditions opératoires sont les suivantes :
 - Solvant : éther éthylique
 - Température : 307,5 K
 - NaBH₄ : 3,45 équivalents
- $MgEt_2 + B_2H_6 \rightarrow Mg(BH_4)_2 + BH_2(C_2H_5)$ R. Bauer¹⁸
Les conditions opératoires sont les suivantes:
 - Solvant : diethylether
 - Température : 307,5 K
- $MgH_2 + B_2H_6 \rightarrow Mg(BH_4)_2$ R. Bauer¹⁹
Les conditions opératoires sont les suivantes:
 - Sans solvant
 - Température ambiante
 - Diborane : 1,5 équivalent

- $3 \text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 8\text{BH}_3\cdot\text{NR}_3 \rightarrow 3 \text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + 2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 8\text{NR}_3$ DE1035109²⁰
 Les conditions opératoires sont les suivantes:
- Solvant : perhydrocumol
 - Température : 393 K
 - Trialkylborazane : 2,69 équivalents.

Les travaux ont porté sur la première voie de synthèse qui est la plus rapide d'accès. Le diborane est très toxique et nécessite des précautions particulières de manipulation. Pour la dernière voie citée, le magnésien de qualité commerciale est probablement insuffisamment réactif et doit être préparé in situ. Le produit obtenu est un complexe d'éther. L'élimination de l'éther par chauffage n'est pas complète ; le produit obtenu a la formule : $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 0,047\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Le traitement à l'ammoniac permet d'obtenir le complexe suivant : $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. La décomplexation thermique permet d'atteindre $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ mais au-delà le borohydrure perd de l'hydrogène.

La stabilité thermique

L'objectif des essais de stabilité thermique est de vérifier que le matériau n'est pas susceptible de se dégrader thermiquement au cours de son stockage ou en phase d'utilisation. La spécification est, pour les applications envisagées, l'absence d'évolution pour des températures inférieures ou égales à 343 K. La stabilité thermique des compositions est évaluée par analyse thermique différentielle et par des essais sous vide qui consistent à déterminer en isotherme la quantité de gaz formés. Cette quantité doit être inférieure à $2 \text{cm}^3/\text{g}$.

La stabilité du borazane commercial a été évaluée en isotherme par ATD, l'énergie dégagée est de 1600 J/g après 24 h à 343 K. Il n'est donc pas utilisable pour l'application envisagée.

La stabilité des mélanges de borohydrure de sodium avec du nitrate d'ammonium n'est pas satisfaisante ; les résultats obtenus à l'ATD montrent que la réaction commence à 333 K avec l'atteinte d'un maximum de dégagement calorifique pour 348 K. A l'épreuve sous vide en isotherme, le dégagement gazeux est au bout de 193 h de $3,8 \text{cm}^3/\text{g}$ à 343 K et de $25 \text{cm}^3/\text{g}$ à 353 K. Ce comportement résulte des caractères acide du nitrate d'ammonium et basique du borohydrure de sodium. Un résultat similaire a été obtenu par G. D. Artz²¹ sur des mélanges à base de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. L'addition de quelques pourcents d'un agent stabilisant permet d'augmenter les températures précitées à respectivement 376 K et 379 K. Cette amélioration a paru toutefois insuffisante pour garantir la stabilité thermique d'un produit lors de sa commercialisation. Cette voie a donc été abandonnée. Pour les mêmes raisons que précédemment, les mélanges à base de dinitraminate d'ammonium $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ présentent un début de décomposition à 318 K. Le borohydrure de magnésium est moins réactif et les températures de début de réaction sont supérieures à celles obtenues avec le borohydrure de sodium, 408 K pour le nitrate d'ammonium et 398 K pour le dinitraminate d'ammonium ; ces valeurs sont compatibles avec les applications envisagées.

Les mélanges à base de borohydrure de sodium et de nitrate de strontium ou de perchlorate d'ammonium sont stables, leurs températures de début de décomposition sont respectivement égales à 533 K et 573 K.

Le comportement aux tests de sécurité

La sensibilité aux agressions mécaniques et à l'étincelle électrique sont évaluées, dès le début des études de formulation, sur de très faibles quantités de matériaux, au maximum quelques centaines de milligrammes. Pour les épreuves de choc et de frottement ce sont les appareils de Julius Peters qui sont utilisés.

Les compositions au borohydrure de sodium sont sensibles à l'électricité statique (<100 mJ). Suite à ces résultats, un additif a été systématiquement introduit dans les formulations pour les désensibiliser. Les mélanges au perchlorate d'ammonium sont sensibles à toutes ces épreuves alors que celles à base de nitrate de strontium ne le sont pas au choc et au frottement. Les études ont donc été préférentiellement orientées sur ce produit.

Tableau 4 : Comportement aux tests de sécurité

Oxydant	NaBH ₄				Mg(BH ₄) ₂ , 2NH ₃			
	Ox. %	ISI (J)	ISF (N)	ES (mJ)	Ox. %	ISI (J)	ISF (N)	ES (mJ)
NH ₄ NO ₃	40	>3,16	>55		30	3,16	<54,9	>104
(NH ₄) ₂ SO ₄	37	>50,1	>353	80				
Sr(NO ₃) ₂	40	2,8	57	58	30	>50,1	81	104
	20	>50,1	>353	<26				
	10	>50,1	>353	26				
NH ₄ ClO ₄	29	3,5	21	<26	40	<3,16 >0,5	<31,4	<80
V ₂ O ₅					35	>50,1	>353	450

Propriétés cinétiques

Pour les compositions à l'oxyde de vanadium ou au sulfate d'ammonium, l'autopyrolyse ne s'entretient pas et les échantillons s'éteignent. Ces produits n'ont pas été retenus.

L'évaluation des propriétés cinétiques des matériaux est réalisée sur des pastilles de produit qui sont mis en forme par compression. La procédure d'essais consiste à initier des échantillons dans une enceinte fermée. L'enregistrement de l'évolution de la pression au cours du temps et la connaissance de la variation de la surface en combustion en fonction de l'épaisseur brûlée permettent de déterminer la loi d'évolution de la vitesse d'autopyrolyse en fonction de la pression. La vitesse d'autopyrolyse est, comme pour la vitesse de combustion des propergols, sensible à la pression. La dépendance de cette grandeur à ce paramètre se met classiquement sous la forme : $V_a = aP^n$. Les résultats figurent dans le tableau 5. Les vitesses d'autopyrolyse sont à 1 MPa comprises entre 7 et 13 mm/s suivant les compositions. Elles sont très influencées par la pression.

Tableau 5 : Propriétés cinétiques

Composition	Sr(NO ₃) ₂ /NaBH ₄				Sr(NO ₃) ₂ Mg(BH ₄) ₂ , 2NH ₃
	50/50	45/55	40/60	35/65	
V _c (mm/s) à 0,5MPa	5,6		8,7	1,8	23
à 1 MPa	6,6	8,7	12,9	7	
à 2 MPa	16,2	15,7			
n	1	/	0,7	0,7	/

L'autopyrolyse d'un échantillon d'une composition nitrate de strontium (40%) / borohydrure de sodium (60%) a été filmée dans une bombe à voyant. Il y a une flamme lumineuse, la régression s'effectue en couches parallèles, ce qui justifie a posteriori le mode de détermination de la vitesse de combustion. Les résidus solides se présentent sous la forme de très gros agglomérats qu'il devrait être facile de filtrer au niveau du générateur.

Evaluation des rendements de combustion et analyse des gaz formés

L'évaluation des rendements de combustion et l'analyse des gaz ont été réalisées sur des essais effectués dans une enceinte fermée qui est préalablement pressurisée à 0,2 MPa d'azote. La masse initiale de l'échantillon est de 1 gramme. La pression finale se situe entre 0,62 et 0,65 MPa. Le rendement est déterminé à partir de l'évolution de la pression au cours du temps et de l'analyse des gaz formés (tableau 6).

Tableau 6 : Rendement en hydrogène

NH ₄ ClO ₄	Sr(NO ₃) ₂	NaBH ₄	LiBH ₄	Tc (K)	Rendement théorique	Rendement mesuré
40		60		1183	7,8	5,5
	40	60		820	6,4	4-5
	30	70		/	7,5	1,5-2
	40		60	743	10,2	2-8

Les analyses de gaz formés ont mis en évidence la formation d'un faible taux de monoxyde de carbone avec les compositions à base de nitrate de strontium et de borohydrure de sodium. Ce résultat est contraire aux calculs thermodynamiques qui indiquent un taux inférieur à 0,001 %. Il est à mettre en relation avec les résultats de rendement en hydrogène. Le meilleur rendement est obtenu avec le perchlorate d'ammonium ; mais la formulation du produit doit être optimisée pour en réduire la sensibilité. La composition constituée de borohydrure de sodium à 60 % et de nitrate de strontium à 40 % présente un rendement compris entre 4 et 5 %. Ce niveau est dès à présent suffisant (l'objectif 2005 du DOE est 4,5 %) pour permettre d'engager la mise au point d'un générateur d'hydrogène de première génération. Il devrait être facilement amélioré en modifiant les conditions opératoires. Pour toutes les compositions il y a un écart important entre le rendement théorique et la valeur expérimentale ; dans le cas du borohydrure de lithium, il y a également une très faible reproductibilité. Le fait d'être loin de l'équilibre thermodynamique explique probablement également l'écart entre les calculs et l'expérience concernant la formation du monoxyde de carbone. Les faibles dimensions de l'échantillon favorisent les pertes thermiques au niveau de la zone d'autopyrolyse, ce qui est un facteur défavorable. Les essais ont de plus été réalisés à basse pression, ce qui est également un élément défavorable. Ceci est en particulier attesté par des résultats de G. D. Artz²² qui, sur des compositions à base de nitrate d'ammonium et de borane, a noté que le rendement passe de 80 % à près de 100 % en passant de 5,6 à 14 MPa. A noter que ces formulations ont des températures très élevées pour l'application pile à combustible, environ 1700 K.

Les prochains essais seront réalisés dans un démonstrateur sur plusieurs dizaines de grammes de produit et à une pression supérieure.

CONCLUSION

SNPE Matériaux Energétiques développe un générateur d'hydrogène destiné à alimenter les piles à combustible PEMFC en s'appuyant sur son expérience dans le domaine des propulseurs solides pour la propulsion ou pour les générateurs de gaz d'airbag pour la sécurité automobile^{23, 24, 25, 26, 27}. La solution retenue consiste à utiliser des compositions principalement constituées d'un borohydrure et d'un oxydant. Une première génération de matériau a été définie en prenant des matières premières commercialement disponibles à un faible coût, le nitrate de strontium et le borohydrure de sodium, et ne présentant pas de difficulté particulière de mise en œuvre. Les essais réalisés au laboratoire sur des échantillons de faible masse ont mis en évidence un rendement massique en hydrogène de l'ordre de 4,5 %. Il est à noter que cette valeur correspond à l'objectif fixé par le DOE américain pour 2005. Un essai en démonstrateur de générateur d'hydrogène est prévu pour fin 2006 ; il est destiné à valider le fonctionnement à échelle représentative et il devrait également permettre de se rapprocher du rendement calculé à l'équilibre thermodynamique de 6,4 %.

Pour le moyen terme une deuxième génération de produits est en cours de préparation. Deux axes sont poursuivis, utilisation de produits, tel que le borohydrure de lithium, qui nécessitent des procédés de mise en œuvre plus élaborés, et synthèse de borohydrures contenant un plus fort taux d'hydrogène que le borohydrure de sodium, le borohydrure de magnésium et des cycloborazanes. L'objectif est d'atteindre un rendement en hydrogène supérieur ou égal à 10 %.

Cette technologie ne permet pas la réversibilité mais présente l'avantage de ne pas mettre en œuvre de réservoirs sous pression et de ne pas nécessiter de maintenance.

Références

¹Bouza A., Read C. J., Satyapal and Milliken J, Hydrogen storage, 2004 Annual DOE hydrogen program review

²Milliken J., Petrovic J. and Podolski W., Hydrogen Storage Issues for Automotive Fuel Cells International Workshop on Hydrogen in Materials and Vacuum Systems- 11-13 novembre, 2002 Jefferson Lab., Newport News, Virginia.

- ³Züttel A., *Materialstoday*, 6, 9, 24-33, September 2003
- ⁴T-Raissi A., Chemical Storage-overview, Hydrogen Storage, Workshop Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, Aug. 14-15, 2002.
- ⁵Brian J. P., Portable hydrogen source, WO 02/18267 A1, March 7, 2002
- ⁶Boulanger P. and Perrin M., Investigation of storage technologies for intermittent renewable energies WP Report, Thematic network contract N° ENK5-CT-2000-20336, Jun. 30, 2003
- ⁷Züttel A., Wenger P., Rentsch S., Sudan P., P. Mauron and Emmenegger C., LiBH₄ a new hydrogen storage material, *Journal of Power Sources*, 118, 1 - 7, 2003
- ⁸Thomas G., Complexe Hydrides for hydrogen storage, Workshop Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, Aug. 14-15, 2002.
- ⁹Slattery D. K. and Hampton D., Complex Hydrides for hydrogen Storage, Proceedings of the 2002 U. S. Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405.
- ⁹Slattery D. K. and Hampton D., Complex Hydrides for hydrogen Storage Proceedings of the 2002 U. S. Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405.
- ¹⁰T-Raissi A., Technoeconomic analysis of area II hydrogen from ammonia and ammonia-borane complex for fuel cell applications, Proceedings of the US DOE Hydrogen Review NRLE/CP-610-32405, 581, 2002
- ¹¹Bonnetot B. and Laversenne L., Hydrogen storage using borohydrides, WHEC, June 13-16, 2006-10-29
- ¹²Züttel A., Rentsch S., Fischer P., Wenger P., Sudan P., P. Mauron and Emmenegger C., Hydrogen storage properties of LiBH₄, *Journal Alloys and Compounds*, 365-357, 515-520, 2003
- ¹³Wolf G., Baumann J., Baitelow F. And Hoffmann F. P., Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds, *Thermochimica Acta*, 343, 19-25, 2000
- ¹⁴Wolf G. and Baitelow F., Borazane, a promising hydrogen source, MRS Symposium Boston, December 01-05, 2003
- ¹⁵Geanangel R. A. and Wendlandt W. W., A TG-DSC study of the thermal dissociation of (NH₂BH₂)_x, *Thermochimica Acta*, 86, 375-378, 1985
- ¹⁶Böddeker K. W., Shore S. G. and Bunting R. K., Boron-nitrogen chemistry. Syntheses and properties of new cycloborazanes, (BH₂NH₂)_n, *Journal of the American Chemical Society*, 4396-4401, October 5, 1966
- ¹⁷Konopiev V.N., Synthesis of magnesium tetrahydridoborate, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 25, 7, 964, 1980
- ¹⁸Bauer R., *Naturforsh*, 17B, 277-278, 1962
- ¹⁹Bauer R., *Naturforsh*, 5B, 397, 1950
- ²⁰Roland, Verfahren zur herstellung von alkali-und erdalkaliborhydriden, DE1035109, 31 07 1958
- ²¹Artz G. D. and Grant L. R., Solid H₂/D₂ gas generators, USP 4,673,528. Jun. 16, 1987.
- ²²Artz G. D. and Grant L. R., Solid propellant hydrogen generator, USP 4, 468, 263, Aug. 28, 1984
- ²³Gauthier C., Perut C. et Roller D., Compositions solides génératrices d'hydrogène par combustion comprenant un borohydrure alcalin et un sel d'ammonium, FR 1 249 427 ; 10 avril 2001
- ²⁴Desgardin N., Perut C. et Renouard J., Compositions solides génératrices d'hydrogène par combustion comprenant un borohydrure alcalin ou alcalino-terreux et un sel oxydant à base de perchlorate d'ammonium, alcalin ou alcalino-terreux, EP 1 405 824, 4 octobre 2002
- ²⁵Perut C. et Gauthier C, Composition solide génératrice d'hydrogène par combustion comprenant un complexe borane et un sel d'ammonium, FR 2 834 710, 11 janvier 2002
- ²⁶Desgardin N., Perut C. et Renouard J., Composition solide génératrice d'hydrogène par combustion comprenant un borohydrure de magnésium et un oxydant de la famille des dinitraminates, EP 1 496 035, 10 juillet 2003
- ²⁷Desgardin N., Perut C. et Renouard J., Composition solide génératrice d'hydrogène par combustion comprenant un borohydrure alcalin ou alcalino-terreux et du nitrate de strontium, EP 1 405 823, 4 avril 2002

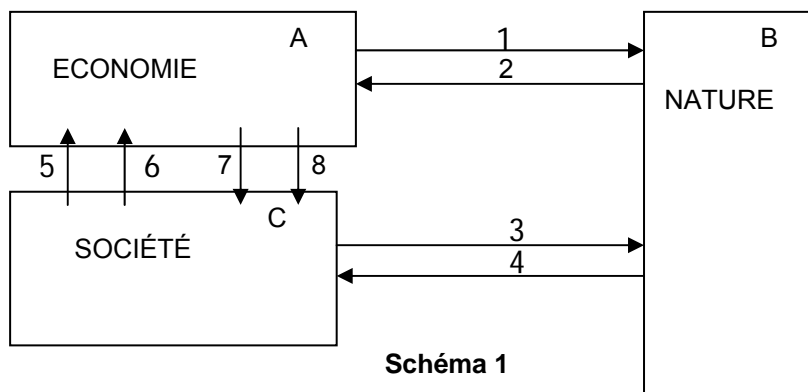


Extraits d'un article publié dans la Revue « Commentaires »
(numéro 114 - Été 2006)
Reproduction interdite

Paul CASEAU
Membre de l'Académie des Technologies

La représentation de l'avenir comme une arborescence de scénarios nous laisse insatisfaits.

L'origine de cette insatisfaction est sans doute liée au caractère bouclé du système (le monde auquel nous appartenons), qui fait l'objet de nos efforts de prospective. Ce système peut être décrit par le schéma ci-dessous², composé de trois pôles (Economie, Société, Nature) qui échangent entre eux huit flux identifiables.



La définition des flux est la suivante :

- 1 et 3 : émissions (pollutions) de l'Economie ou de la Société vers la Nature
- prélèvements sur les ressources naturelles
- 2 et 4 : impacts (retour) de l'état de la Nature sur l'Economie et la Société
- diminution des "services" prélevables
- 5 : décisions (politiques) affectant l'Economie
- 6 : comportement des usagers, travailleurs et consommateurs
- 7 : services rendus à la Société par l'Economie
- 8 : effets négatifs "directs" de l'Economie sur la Société.

¹ La rédaction de cette note a beaucoup profité des remarques faites par Patrick Criqui, Pierre Bacher, Dominique Dron, Jacques Lesourne et Yves Caseau, et de la lecture de l'article de Cedric Philibert "Transformer Kyoto" ESPRIT - Octobre 2005

² Ce schéma, composé de trois pôles, a été introduit par les travaux de l'OCDE. A partir d'un schéma binaire, Nature et Société, il est naturel de couper en deux le pôle "Société", en distinguant la partie technico-économique (souvent appelée « Technosphère ») et la partie politico-sociale (aussi appelée « Anthroposphère »).

Dans ce schéma, parfaitement circulaire, aucun des pôles ne peut être considéré comme une "origine", ni comme une "fin". Ce que l'on voudrait trouver, c'est le "point fixe", ou plus généralement la trajectoire stable (et "absorbante") qui pourrait correspondre au futur. Et c'est parce que ce but est clairement hors d'atteinte qu'on simplifie le schéma, qu'on le déboucle en coupant certaines liaisons, et qu'on remplace ce qu'on a supprimé par une famille de situations et de flux. De là les scénarios³.

Mais il y a une autre façon de raisonner, qui permet de conserver les trois Pôles, et de ne pas être bloqué par l'aspect "circulaire" du Schéma 1. Cette approche accorde un rôle essentiel aux (longues) constantes de temps qui marquent l'évolution des trois Pôles. Pour chacun d'eux en effet (même si on peut définir de nombreuses constantes caractéristiques), lorsqu'on s'intéresse avant tout à l'énergie, on peut se limiter :

- pour la Technosphère, à la durée de vie des infrastructures (de 30 à 60 ans, voire davantage) et au temps de pénétration d'une nouvelle technologie (20 à 30 ans)
- pour la Nature, à l'effet intégrateur du CO₂, que l'on retrouve dans l'analyse du Global warming potential, et qui introduit une constante de retard d'une ou deux décennies⁴
- pour la Société, c'est la durée qui sépare deux générations (25 à 30 ans) ou la moitié d'une vie humaine (30 à 40 ans) qui jouent le rôle de retard.

Au simple énoncé de ces déphasages, de ces retards systématiques, on conçoit bien que, à condition de n'être pas trop exigeant, *on peut se livrer à un essai de dynamique simulée*. Plus précisément, on essaiera de le faire en considérant qu'on peut :

- traiter la Technosphère et la Nature comme des systèmes qui suivent des trajectoires "raisonnablement prévisibles" (à partir de la physique ou de l'économie)
- traiter la Société comme un jeu à un très petit nombre de joueurs
- et considérer que les échanges entre compartiments font intervenir les déphasages que l'on vient d'énumérer.

Cette façon de faire revient à ne pas tenir compte des "crises", c'est-à-dire des phénomènes à constantes courtes (un an) qui peuvent faire intervenir simultanément plusieurs Pôles. Elle est donc nécessairement limitée dans ses ambitions, dans ce qu'elle est capable de saisir. C'est une sorte de scénario "business as usual" : c'est même le vrai scénario business as usual, car ce qui est "usual" pour du business, c'est de s'adapter aux circonstances.

Ce qui vient d'être dit ne suffirait pas, néanmoins, pour qu'un scénario puisse être écrit. Nous allons rajouter cinq hypothèses assez larges, qui correspondent à l'observation des "trends" actuels, c'est-à-dire à ce qui se passe depuis une vingtaine d'années. A chaque fois, l'hypothèse faite est que ces trends sont bien établis et que ce seront des invariants pour la période 2005 - 2050 considérée.

³ Introduire plusieurs scénarios signifie qu'on tient compte des incertitudes. Ces incertitudes peuvent être intrinsèques, ou provenir de simplifications opérées sur la représentation du système, et en particulier de débouclages du schéma. Ce qui est remarquable dans les études concernant l'énergie, c'est qu'on se situe presque toujours dans ce dernier cas : "débouclage" du schéma, et suppression d'un des pôles.

⁴ Bien entendu, les conséquences des émissions portent sur beaucoup plus que quelques décennies. Ce qui est visé ici, c'est la période de latence initiale.

1. Quelques invariants sur la période 2005 - 2050

Au cours de la discussion qui suit, on utilisera la notion de "transition", introduite dans un texte de l'Académie des Technologies ; on rappelle ci-dessous les cinq transitions les plus importantes pour notre problème.

- T1 : transition, ou période, du "pic" de la production de pétrole et du retournement du marché
- T2 : transition correspondant à la généralisation du Protocole de Kyoto : à l'acceptation par tous les pays d'une discipline des émissions de CO₂
- T3 : transition, ou période, du pic de production et du retournement du marché du gaz
- T4 : transition correspondant à la séparation entre les usages fixes de l'énergie (chaleur et "power") et les usages liés aux transports
- T5 : transition, ou période, de fin de la croissance de la population mondiale.

Une démographie "tranquille"

Cela fait quelques années qu'au niveau mondial le nombre des naissances n'augmente plus, et même qu'il commence à diminuer. Dans 10 ans, le nombre de femmes de 20 à 30 ans plafonnera à son tour, puis diminuera. Le chiffre de la population mondiale cessera donc nécessairement de croître⁵: son maximum (la transition T5) sera sans doute atteint vers 2050, et devrait être voisin de 8 milliards d'individus.

Six joueurs dominants, qui progressivement se réduisent à trois

Aujourd'hui, on peut considérer que les USA, la Chine et l'Inde forment un premier groupe, l'Europe, le Japon et la Russie un second, et que les autres joueurs ajustent leurs stratégies sur celles (souvent divergentes) de ces six pays. A partir de 2020 ou 2030, le bloc des trois premiers se détachera : presque la moitié de la population mondiale, plus de la moitié du PIB, de l'énergie, des émissions. Les autres pays s'ajusteront.

Gouvernance mondiale : ni collaboration, ni conflit

Il s'agit, évidemment, de la gouvernance en matière économique, telle qu'elle s'exprime, avant tout, par l'OMC. Les grands acteurs font tous partie de cette organisation et se sont habitués au système de "conférences" et d'arbitrages qu'elle représente. Les G8 ou G9 (ou G10) en tiennent compte. Ce type de gouvernance s'accommode assez bien des guerres et du terrorisme. *Tout cela est destiné à durer.*

Ce qui signifie que la mise en place d'un système plus directif, qui serait nécessaire pour la transition T2, représenterait un "saut" important (on y reviendra plus loin) par rapport aux tendances lourdes.

Le plafonnement des énergies fossiles

L'approche du Peak Oil mondial, le Peak Gaz (très brutal) qui s'est déroulé aux USA, ont changé la façon dont nos sociétés regardent les énergies fossiles. On peut dire que "les yeux se sont ouverts" et que les anticipations ont profondément changé. Les acteurs qui parient sur une hausse des prix ont été "libérés". C'est ce *changement de climat* que cette note considère comme essentiel et comme définitif : malgré des fluctuations toujours possibles, on ne reviendra pas aux anticipations de baisse à long terme.

⁵ Ce qui signifie : cessera de croître pour quelques décennies. La fin du siècle n'entre pas dans le scénario.

Le réchauffement climatique : un fait majeur, admis par tous

La modification du climat, et l'origine anthropique de ce que nous observons, font maintenant l'unanimité. Unanimité parmi les décideurs et dans l'opinion publique (il existera toujours des voix marginales qui, aujourd'hui, semblent se rassembler autour de l'idée que l'évolution du climat restera inconnaisable). L'hypothèse faite ici est que ce consensus ne faiblira pas, car il sera conforté par toutes les constatations que l'on pourra faire.

Mais il y a loin de ce consensus à un accord sur les actions à entreprendre : les grands acteurs ont, chacun, leur idée sur ce sujet !

Les "accidents climatiques", entre un et cinq sur la période

Les grands acteurs sont, à des degrés divers, responsables devant leurs opinions publiques. Et ces opinions sont sensibles, non seulement au coût des politiques suivies, mais aussi aux risques encourus ("Les prix et la peur" a-t-on pu dire). Les risques pris en compte dans cette note sont ceux que l'opinion attribue au raisonnement climatique. Par ailleurs, la note distingue entre le risque de "catastrophe planétaire", qu'elle ne traite pas, et le risque "d'accident".

"Accident" n'est pas synonyme de "catastrophe". On peut faire une liste d'événements⁶ qui seront considérés comme "graves et irréversibles" à l'échelle de la planète, sans pour autant déclencher une mobilisation générale :

- le premier été sans banquise au Pôle Nord
- l'endommagement irréversible de la Grande Barrière de Corail
- un épisode de sécheresse/canicule persistant, mettant en péril l'économie de plusieurs pays (et la vie des habitants)
- un épisode de typhons ayant des conséquences du même type
- une épidémie majeure, associée au réchauffement.

L'hypothèse qu'adopte cette note, c'est qu'au moins un de ces accidents se produira avant 2030, et plusieurs après.

Pour en terminer avec cette liste des hypothèses, on peut insister sur ce qui, pour les grands acteurs, va constituer le cœur du problème, l'essentiel du choix stratégique. Il leur faudra se situer sur l'une des cases du schéma ci-dessous.

Transitions T1 et T3 problème sévère ?

		OUI	NON
Transition T2 Problème sévère ?	OUI	A Dr ROOM	B T2 l'emporte sur T1 Europe
	NON	C T1 l'emporte sur T2 Etats-Unis	D Dr Pangloss

⁶ On pourra se reporter à la liste qui figure dans le rapport 28 du Tyndall Centre : "A strategic assesment of scientific and behavioural perspective on "dangerous" climate change" - Juin 2005. On pourra également lire le livre de Michael Crichton "Etat d'urgence" Robert Laffont 2006 (en oubliant la partie "thriller"). On verra dans ce dernier ouvrage que, alors que le réchauffement climatique est progressivement accepté, la réalité des "changements brutaux" fera toujours l'objet de polémiques passionnées.

Dans cet ensemble de quatre cases, les positions idéologiques⁷ sont celles de la diagonale principale (A et D). "Tout s'arrangera" disions-nous jusqu'à aujourd'hui. "Notre civilisation entière est à reconsidérer", disent les plus extrêmes. Mais les grands acteurs se situent tous sur l'autre diagonale : Ils pensent avoir le devoir et les moyens de choisir un ordre de priorité. Et l'ordre qu'ils choisissent n'est pas le même : on reconnaît tout de suite le choix de l'Europe et celui des Etats-Unis⁸. Ces positions sont celles du "début de la partie" : pourront-elles se maintenir très longtemps ?

2. Les trajectoires du début de partie : un marché de vendeurs

Nous pouvons, *dès aujourd'hui*, nous représenter la façon dont se dérouleront les transitions T1 et T3, et en particulier la façon dont le bouquet des énergies fossiles se comportera :

- les trois énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) réagiront de façon solidaire
- le marché sera un "marché de vendeurs". Les anticipations de hausse seront considérées a priori comme crédibles
- le problème "sécurité des approvisionnements" sera sur l'agenda de tous les acteurs.

La deuxième de ces trois propositions est banale : si on y insiste ici, c'est parce que la période dont nous sortons avait les caractéristiques inverses, et parce que la nouvelle situation est, à quelques fluctuations près, définitive. On reviendra plus loin sur cette proposition : *la pression de la demande ne diminuera pas*.

La troisième est une conséquence de ce qui vient d'être dit. *Situation qui est très défavorable à une gouvernance mondiale et à un abandon de souveraineté par les grands acteurs*. Le "chacun pour soi" est considérablement renforcé lorsqu'on se trouve dans la situation où nous nous trouvons : situation où (de l'avis de tous les observateurs) *"le prix de l'essence fait les élections"*.

La première est ... une surprise. Pourquoi les prix du charbon se sont-ils envolés en 2005 ? Pourquoi le prix du bois-énergie (ou du sucre) a-t-il doublé ? La situation "marché de vendeurs" s'est si bien installée dans les esprits que chacun a préféré profiter de la montée générale des prix plutôt que d'augmenter sa part de marché (opération toujours longue et coûteuse). L'ascension du prix du baril a donc déclenché une hausse quasi homothétique, de sorte que le Merit Order n'a pas beaucoup varié.

La hausse homothétique à laquelle nous assistons aujourd'hui durera-t-elle encore longtemps ? On peut la replacer dans la perspective d'une hausse générale des matières premières. On peut même évoquer, à cette occasion, la phase ascendante d'un cycle de Kondratieff. En tout cas, par rapport à une situation où le Merit Order serait beaucoup plus tranché et désignerait clairement les vainqueurs (situation "Winner takes All"), on constate un décalage important, et probablement une atténuation des conséquences (par rapport à ce que prévoirait une analyse économique simple). Le système crée une rente pour les gagnants, qui ne sont pas pressés de l'abandonner au profit des consommateurs.

Cet "état métastable" évoluera, néanmoins, avec le temps : les vrais gagnants finiront par occuper tout leur territoire. De sorte que l'évolution la plus probable est que l'économie mondiale s'organisera selon les grandes lignes de ce que l'on peut trouver dans les rapports américains qui se publient aujourd'hui, comme celui de la National Commission on Energy Policy⁹.

Dans le monde des énergies fossiles, *les substitutions qui ont été différées se feront, de sorte que le rôle du charbon augmentera fortement, et que celui du pétrole et du gaz diminuera*. La substitution sera lente : mais elle sera irréversible. Les investissements en matière d'infrastructures énergétiques seront faits pour trente ans et plus : les chiffres que donne l'AIE (16 000 milliards de dollars) sont impressionnants.

⁷ C'est d'ailleurs pour cela qu'elles sont rattachées aux Docteurs Pangloss et Doom.

⁸ Cela n'empêche pas certains acteurs américains (Etats de l'Ouest, grands industriels) de se situer dans la case B, et certains européens dans la case C. Mais la politique suivie par les acteurs politiques est, pour le moment, celle indiquée ici.

⁹ Ending the Energy Stalemate : "a bipartisan Strategy to meet America's Energy challenge" - National Commission on Energy Policy - Décembre 2004. On pourra également consulter le rapport publié en Janvier 2006 par le Délégué interministériel au Développement durable "Climate Change, energy and sustainable development: How to Tame King Coal ?"

Les ENR et le Negawatt se développeront de façon continue, mais sans atteindre les chiffres théoriques que donnent les modèles ... qui oublient que l'évolution du Merit Order sera, comme on l'a vu, beaucoup moins tranchée que ce qu'on croit généralement. Le prix des énergies fossiles restera le prix dominant sur lequel tous les acteurs (le nucléaire, les ENR, le Negawatt) auront tendance à ajuster leur action.

Tous les grands acteurs lanceront des programmes et prendront des engagements pour limiter les émissions de CO₂. Mais ce seront des programmes technologiques et des engagements volontaires (sans y associer de pénalités)¹⁰, ce que les négociateurs de Kyoto appelaient "voies et moyens". La plupart du temps, les objectifs seront libellés comme des "économies d'énergie" (et non de CO₂), et la réduction du CO₂ ne dépassera pas le "Facteur 2" (ce qui, dans certains domaines comme les transports, n'est déjà pas si mal !). Point caractéristique¹¹ : ni les émissions associées au transport aérien, ni celles qui correspondent à l'extraction et au transport des énergies fossiles ne seront vraiment "inquiétées".

Au total, sur le diagramme de la page 20, le point représentatif des trois grands pays sera bien situé dans la case "C", mais se rapprochera lentement de la case "B". De nombreux acteurs "privés" ou "locaux" pourront anticiper cette évolution.

3. L'autre possibilité : T2 se réalise (soit dans un groupe de pays, soit pour tous)

Il existe bien une autre stratégie, et c'est celle qu'ont affichée les trois grands acteurs (Europe, Japon, Russie) qui ont ratifié le protocole de Kyoto. Elle consiste à fixer un objectif en matière d'émissions, à lui associer des pénalités lourdes en cas de non-respect (en fait, on doit reconnaître que la négociation de Kyoto a complètement échoué sur ce dernier point), et à créer des "instruments de flexibilité", l'échange de permis d'émissions ("cap and trade") étant le principal d'entre eux : il conduit à créer un marché international et donc un prix international du CO₂.

Le Protocole de Kyoto a été signé il y a six ans (et ratifié par la Russie il y a un an). Qu'a-t-on appris au cours de cette période ?

- Un protocole comme celui de Kyoto couvre une période de 10 ans et se renégocie périodiquement, tous les 10 ans. On a rapidement montré qu'une telle procédure (fondée sur des renégociations, et qui conduit donc à des anticipations) était intrinsèquement instable, et qu'elle devait être stabilisée par des engagements portant sur des périodes plus longues : les engagements du type "Facteur 2" ou "Facteur 4" en 2050.
- Les engagements pris pourraient parfaitement être modulés en fonction de la croissance (ou de la décroissance) du PIB.
- L'application du protocole pays par pays comprend une phase délicate, et qui est loin de faire l'unanimité : la distribution initiale des permis entre les différents secteurs économiques.
- Pour éviter des effets de biais entre secteurs "exposés" et secteurs "protégés", l'application du protocole devrait englober l'économie complète, sans exclusive. Ce qui est tout à l'opposé de ce qu'on est tenté de faire : une introduction "progressive"¹².

La situation actuelle est délicate, puisque la négociation de Kyoto2 a déjà commencé (de façon non officielle), alors même que les difficultés de Kyoto1 ne sont pas surmontées. Et néanmoins, pour que la stratégie de la case B (réussir la transition T2) puisse être effective, il faut absolument que les

¹⁰ Ce type de stratégie sera toujours extrêmement populaire auprès des chercheurs impliqués dans de nouvelles filières et de l'opinion en général, qui est sensible aux engagements volontaires, et qui pense volontiers que : "Les Américains n'ont pas ratifié Kyoto, mais ils en font plus que nous".

¹¹ Cette question est évidemment difficile, car beaucoup de tentatives seront faites pour ne pas laisser ces deux points sans solution. La logique générale du scénario (comportement "chacun pour soi" des acteurs, tétanisés par le problème de l'épuisement des ressources fossiles) me conduit néanmoins à maintenir que rien ou presque ne sera fait.

¹² Il faut souligner que, lorsqu'on parle d'englober l'économie complète, on n'exclut pas, bien au contraire, que certains secteurs fassent l'objet de règlements spécifiques. Mais ces règlements auraient pour but de limiter les émissions, et non pas d'échapper à la discipline commune.

grands acteurs tombent d'accord sur un régime international de traitement des émissions. *La négociation Kyoto2 se trouve donc "au milieu du chemin critique"*.

4. L'épreuve décisive : la négociation Kyoto2

Pour bien comprendre le dilemme¹³ qui attend les négociateurs de Kyoto2, on peut réfléchir à ce que donnerait, aussi bien une stratégie "Kyoto limité aux trois acteurs (et à ceux qui ont suivi)", qu'une stratégie "Kyoto accepté par tous".

Kyoto limité à un groupe de pays

C'est la situation actuelle, mais tout indique qu'elle ne peut pas être reconduite telle quelle.

En effet, pour que le protocole produise pleinement les effets qu'il doit produire, les réductions de quotas devront être importantes (dans la ligne "facteur 4"). Comme le montrent toutes les simulations, rien ne pourra alors empêcher le prix du CO₂ de monter (non plus vers 20 euros comme aujourd'hui, mais vers 50 ou plus). C'est alors qu'interviendra la notion de "secteur exposé (à la concurrence)" : maintenir la compétitivité de ces secteurs vis-à-vis des pays non-signataires fera partie des contraintes.

On peut satisfaire à cette contrainte en introduisant des "taxes compensatoires", fondées sur la quantité de CO₂ incluse dans les biens importés. On croit souvent que c'est très difficile : il n'en est rien, et ce type de taxe a déjà été utilisé. Mais cela doit être accepté internationalement, *ce qui revient à faire de l'OMC l'arbitre de l'application du protocole de Kyoto*. Il est alors probable que les mêmes raisons qui ont empêché qu'un accord général soit signé empêcheront que l'OMC donne facilement son aval¹⁴.

Kyoto généralisé à tous les pays¹⁵

Un protocole généralisé (qui est le seul à correspondre strictement à la définition de la transition T2) rend inutiles les taxes compensatrices, et introduit un "juge de paix" lors des échanges entre pays : le prix international du CO₂.

Mais, pour que cet accord soit signé, il faut que l'on soit capable de convenir de quotas différents pour les différents pays (comme cela s'est fait au sein de la "bulle européenne"). *Aucun modèle de négociation ne permet de l'envisager aujourd'hui*. On doit d'ailleurs se rappeler que l'accord de Kyoto, avec son taux uniforme pour les uns, nul pour les autres, n'a pu être obtenu que "par surprise", et qu'il s'est effiloché au cours des réunions COP (Conférences des Parties) successives.

Par ailleurs, comme on l'a souligné au paragraphe précédent, une politique de réduction des émissions efficace (dans la ligne des engagements de long terme "facteur 4" pour les pays industriels) conduit inexorablement à des prix du CO₂ élevés. D'où un besoin de sécurisation des secteurs économiques les plus impactés. En bref, le besoin d'un plafond sur le prix du CO₂ pour ces secteurs. Même si on considère comme possible que les trois acteurs (USA, Chine, et Inde) responsables de plus de la moitié des émissions signent un accord, ils y mettront comme condition que le *prix du CO₂ soit très sérieusement encadré*.

Le choix final se situe donc entre deux stratégies. D'un côté (et ce ne peut être qu'une stratégie d'attente) un groupe de pays qui s'imposent des objectifs ambitieux et une discipline stricte, mais qui ne peuvent le faire qu'en élevant un mur autour d'eux. De l'autre, un accord général qui ne peut être

¹³ Un tableau intéressant des diverses options possibles et de leurs difficultés est donné par la note de P. Criqui "Combined Options for Commitments in the post-2012 international climate regime" (final report contract IEA - ADR_LEPII - Juin 2005).

¹⁴ On voit bien que les trois non-signataires (USA, Chine, Inde) seraient alors les arbitres de ce que font les signataires. En particulier, ils refuseraient d'accepter le prix du CO₂ qui résulte du marché interne à ces derniers.

¹⁵ On pourra se reporter à l'article de C. Philibert "Transformer Kyoto" dans ESPRIT, déjà cité.

signé qu'à condition de diminuer considérablement les ambitions, et de maintenir les contraintes (coût du CO₂) en dessous d'un certain niveau.

Le côté intrinsèquement "dirigiste" de la fixation des quotas et du fonctionnement d'une économie dont l'un des coûts centraux est "administré" peut être masqué tant qu'on en reste à des prix de 20 euros/tonne de CO₂ ... mais certainement pas lorsque ce prix dépasse 50 euros/tonne. Que peuvent alors faire les Européens ? Lorsqu'ils annoncent des plans "Facteur 4", sont-ils réellement prêts à en accepter les conséquences, c'est-à-dire un prix du CO₂ qui grimpe à 100 euros/tonne ? Peuvent-ils obtenir de l'OMC la protection nécessaire pour que leurs processus industriels soient modifiés et non délocalisés ?

L'hypothèse centrale de notre scénario est que ce sera le choix "Kyoto affaibli, mais généralisé" (avec une version minimale du système Quotas - Permis et un plafond sur le prix du CO₂) qui l'emportera, et que le choix opposé (qui conduirait à l'isolement du groupe qui signerait un Kyoto ambitieux) sera écarté. Les grands acteurs préféreront jouer ensemble ... et se rallieront à leur plus grand dénominateur commun. Accord qui fera (pratiquement) disparaître la notion de pénalité.

Pour qu'il en soit autrement, il faudrait que la période 2008 - 2012 soit, pour l'Europe, une période exceptionnellement favorable, de sorte que la réalisation des objectifs de Kyoto apparaisse due aux mécanismes mis en place, et non pas à l'absence de croissance¹⁶, ou à l'augmentation du prix des énergies fossiles.

5. Le "régime 2005 - 2050" et l'entrée en crise des trajectoires d'origine

On peut résumer la situation dans laquelle les grands acteurs se seront placés, et que d'ailleurs ils assumeront pendant longtemps. Elle comporte des aspects positifs et des aspects négatifs. Ainsi d'ailleurs que des facteurs de consolidation de l'équilibre atteint et des tendances à la destruction de cet équilibre.

Aspects positifs

Il y a d'abord le fait que le monde est unifié, que les différents pays ont adopté les mêmes règles, et que le travail d'amélioration de certains mécanismes (Développement propre, engagements volontaires, bourses de CO₂ régionales ou continentales) peut s'accomplir sans conflits d'intérêts. Il en est de même du développement et de la diffusion des technologies.

Pour arriver à cette unification, il a fallu adopter des règles souples, peu exigeantes. Mais c'est justement cette souplesse qui a permis d'intégrer des stratégies nationales et des mécanismes très divers, et qui permettra de s'adapter à un durcissement du débat sur le changement climatique. Le jour où les acteurs seront persuadés que des efforts plus importants sont nécessaires, ils pourront introduire des contraintes et augmenter progressivement le prix maximum du CO₂.

Facteurs de consolidation

Pour les économies des six acteurs majeurs, les investissements faits en début de période (2005 - 2025) ont fixé les contours de l'appareil de production d'énergie. Ces acteurs sont donc plus ou moins pris au piège (pour 30 à 40 ans) d'énergies fossiles dont le prix va en augmentant. D'où une *pression qui s'exerce en faveur des économies d'énergie, beaucoup plus que des économies de CO₂*. Rajouter des taxes supplémentaires reste inacceptable pour les trois grands acteurs (USA, Chine, Inde) qui représentent plus de 60% des émissions et la majorité du PIB mondial. D'autant que tout le monde est conscient du fait que le CO₂ n'est pas le seul problème que la planète ait à résoudre.

¹⁶ Les documents américains et ceux de l'OCDE (OECD Environmental Performance Reviews : United States -10 janvier 2006) mettent au premier plan, non pas le montant des émissions, mais le découplage entre la croissance du PIB et celle des émissions. Avec ce critère, les résultats européens n'ont rien de remarquables. Ce qui veut dire qu'il est très possible qu'avec des objectifs indexés sur le PIB les signataires de Kyoto1 n'aient pas d'avantage décisif sur les non-signataires.

Une conséquence (ambivalente, comme on le verra plus loin) du caractère "stable" (en continuité avec l'évolution actuelle) et "modéré" (car tout le monde fait des efforts) du scénario est que l'IPCC peut abandonner les scénarios extrêmes (A2, A1F, A1B dont les émissions dépassent 15 Gt de carbone) et concentrer ses efforts sur les scénarios centraux¹⁷ (les scénarios A1T, B1 et B2, pour lesquels concentration en CO2 et réchauffement sont nettement plus modérés).

Aspects négatifs

Ce sont, évidemment, des contreparties de la souplesse qui vient d'être évoquée. Même si l'effort technologique de lutte contre les émissions est important, les incitations économiques restent faibles. En conséquence, un certain nombre de "vaches sacrées" de l'économie mondiale restent rebelles à tout changement. Il en est ainsi pour le transport aérien international et pour l'extraction des combustibles fossiles. Les dernières sources de pétrole non conventionnel ont un bilan carbone très dégradé (leur contenu en carbone est supérieur à leur masse totale), mais on se garde bien d'évoquer cette question ...

On peut ajouter que le double langage des puissants a comme effet que les "autres" sont bien décidés à ne faire aucun effort particulier. Les émissions de méthane, la diminution de la déforestation ne sont considérés que comme des opportunités pour des échanges dans le cadre des CDM.

Facteurs d'instabilité

Le premier de ces facteurs est simple (mais son effet est inexorable) : progressivement, les énergies fossiles voient leur importance diminuer. Malgré le succès que pourrait rencontrer la séquestration du CO₂, leur Merit Order ne peut que régresser, de sorte qu'elles finiront par "perdre la majorité". Pour s'en rendre compte, il suffit de séparer les trois familles d'usages : usages fixes chaleur, usages fixes "power", usages mobiles. Les renouvelables et le Negawatt prendront la majorité sur le premier marché, le total (nucléaire + renouvelables) sur le second, seul le troisième restera pour longtemps dominé par les fossiles.

Or, dès que ces derniers auront perdu l'écrasante majorité (plus de 85%) qui est la leur, le Merit Order se mettra à évoluer beaucoup plus rapidement qu'en début de période. Il suffira même que les deux premiers marchés s'émancipent pour qu'une des clés du système (le fait que les prix s'ajustent sur ceux des fossiles) disparaisse. On s'apercevra que la chaîne, qui va de la mine (ou du puits) à l'usage, est très capitalistique, et donc très sensible aux anticipations à la baisse. Il y aura un effet non-linéaire marqué.

Le deuxième facteur correspond au coût du réchauffement qui, lui aussi, augmentera de façon inexorable. Dès aujourd'hui, les lawyers américains¹⁸ ont identifié une mine de procès possibles, car les dommages résultant de la stratégie "benign neglect" deviennent importants. Par ailleurs, leur évaluation et celle de la relation de cause à effet seront de mieux en mieux établies par l'IPCC. La stabilité du scénario servira, comme on l'a remarqué plus haut, à rendre les évaluations plus sûres.

Les "accidents" évoqués au début de cette note feront le reste. Peut-être dès le premier d'entre eux, à coup sûr lors du second : les opinions publiques exigeront que l'on "passe à la vitesse supérieure", et que la transition T2 revienne au premier plan des préoccupations.

La conclusion de cette revue des facteurs de continuité et des facteurs d'instabilité est claire : *le scénario que nous avons décrit ne peut pas "tenir" jusqu'en 2050.* Nous constatons donc que le titre choisi pour cette note était nettement trop ambitieux ... même *s'il est très difficile de fixer une date pour la "fin de partie".* A plus forte raison, décrire ce qui se passera après que l'impasse aura été constatée, et que le scénario sera entré en crise, dépasserait l'ambition de cette note.

¹⁷ On peut également se reporter aux scénarios de la note de P. Criqui déjà citée et à l'article qu'il a publié dans FUTURIBLES (N° 315 de janvier 2006). Le scénario 1000 ppm peut être oublié. Mais 600 ou 750 ppm sont bien dans la ligne de mire.

¹⁸ On pourra se reporter au rapport 28 du Tyndall Centre déjà cité : "During summer 2003, eight US States and NY City filed a lawsuit against five US power companies for their contribution to climate change" (page 42).

Il est par contre intéressant de réfléchir à ce que sera le point de départ de la nouvelle évolution : quel bilan tirera-t-on de la période couverte par notre scénario, au moment où il sera sur le point de prendre fin ?

6. Bienvenue à la case A (Dr Doom)

Plaçons nous vers 2030 - 2040, au moment où (largement sous l'influence de leurs opinions publiques) les six acteurs majeurs seront persuadés que le contrôle des émissions de CO₂ doit entrer dans une phase nouvelle.

Ils constateront alors qu'il n'est pas question de passer de la case C (du diagramme de la page 20) à la case B. Les problèmes d'épuisement des ressources fossiles n'auront nullement diminué. Par contre, il faudra simultanément traiter les problèmes de réduction forte des émissions (Facteur 4) et les problèmes d'adaptation au réchauffement, qui auront pris de l'importance. On sera donc entré dans la case A du schéma. Quel jugement portera-t-on sur les trente ou quarante années qui auront abouti à cette situation ? Il est probable qu'on trouvera quelques aspects positifs mais surtout des aspects négatifs lors de ce type de bilan.

Aspects positifs

Les accidents climatiques graves, auxquels on a préféré ne pas penser, ont effectivement été décalés dans le temps. *On est resté très en dessous des scénarios "maximaux" que l'IPCC avait dû prendre en compte, ou de ceux que l'on désignait souvent comme du "business as usual", et qui, en fait, n'en étaient pas*¹⁹. En raisonnant "profils d'émissions IPCC", on peut dire qu'on est resté au voisinage de WRE 650 (peut-être un peu au-dessus).

Le monde politique, ou du moins les grands acteurs, est resté uni. Les négociations successives Kyoto2, Kyoto3, (sera-t-on allé jusqu'à Kyoto4 ?) ont créé le cadre dont on va avoir besoin pour traiter sérieusement la question du réchauffement.

Les technologies (séquestration, Negawatt, ENR, Nucléaire) ont été développées et vont pouvoir être utilisées de façon systématique.

Aspects négatifs

Au cours des années qui se sont écoulées, les grands acteurs ont utilisé les constantes de temps du système planétaire pour "gagner du temps". Le résultat est qu'ils en ont perdu, et beaucoup. La planète est entrée dans une phase où, non seulement le bilan coût-avantages est en train de se dégrader, mais surtout le risque associé au niveau qu'atteignent les émissions est ressenti comme intolérable. De sorte que, si l'on tient compte des efforts qui vont être nécessaires pour réaliser des objectifs "Facteur 4", le bilan des coûts est nettement moins bon que celui qu'auraient permis d'atteindre les stratégies de la case B²⁰.

Plus grave encore : pendant plusieurs décennies, les trois acteurs dominants ont "donné le mauvais exemple". Le débat qui s'instaure va beaucoup ressembler au débat sur la prolifération nucléaire (et le droit à l'arme nucléaire). Il va être très difficile pour les dominants de persuader les autres (les trois autres, mais surtout les nouveaux acteurs que l'on n'a jamais écoutés) qu'ils entrent dans un monde où ne les attendent que "du sang, de la sueur et des larmes", parce qu'au cours des premières

¹⁹ Ces pseudos scénarios étaient surtout destinés à faire considérer comme "vertueuse" la trajectoire que l'on avait choisi de présenter, par comparaison avec "ce qui aurait pu se passer", auquel personne ne croyait plus. La critique a été faite de façon très complète par Jean Laherrère dans de nombreux articles, et en particulier : "la fin du pétrole bon marché" – N° 315 de Futuribles - Janvier 2006.

²⁰ Compte tenu des incertitudes, les stratégies doivent être évaluées en tenant compte du coût d'un (éventuel) retour brutal à des émissions nettement plus faibles. On reconnaît là la position défendue très tôt par Jean-Claude Hourcade "Impact économique des politiques climatiques : des controverses aux enjeux de coordination" Hourcade (J-C), Forti (E) (2000) - Economie internationale, n° 82, La documentation Française, pp 45-74.

décennies du siècle (alors qu'on savait déjà à peu près tout), il a bien fallu que les trois premiers assurent leur développement ou défendent leur suprématie.

Ce qui vient d'être écrit constitue, en quelque sorte, la conclusion à laquelle nous serons conduits lors de la "crise" du scénario, conclusion que nous pouvons essayer de faire nôtre par anticipation. Au-delà de ce bilan, néanmoins, une autre conclusion apparaît, conclusion qui résulte de la méthodologie suivie et aussi, jusqu'à un certain point, des partis pris de l'auteur.

On peut constater, en effet, que *les trajectoires suivies, ainsi d'ailleurs que leur entrée en crise, résultent d'appréciations "moyennes"*. Les acteurs ont pu avoir des motivations et des appréciations divergentes, mais ils ont choisi de ne pas trop s'écarter les uns des autres. Ni refus de reconnaître l'évidence, ni égoïsme ostentatoire. Symétriquement, concentration sur les scénarios moyens de l'IPCC²¹, et sur les risques graves mais non catastrophiques au niveau de l'humanité. Même si, à la fin, on se retrouve dans la case A, on a cessé de l'appeler "DOOM". Même si on regrette les occasions perdues, on ne considère pas la partie comme perdue.

C'est sans doute l'existence, ou la possibilité, d'une *convergence autour de scénarios moyens* qui constitue la vraie conclusion de cette note.

²¹ En se référant au N° 315 de FUTURIBLES déjà cité, on observera que ces scénarios prévoient, pour les émissions de carbone au cours du 21ème siècle, un chiffre voisin de 1000 Gt, qui correspond bien à ce qu'indiquent les experts traitant des ressources fossiles (article de Jean Laherrère dans le même numéro).

Stockage d'hydrogène dans des matériaux nanostructurés



Responsable scientifique : François BEGUIN

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

Ce projet avait pour objet de statuer sur les possibilités offertes par les matériaux carbonés nanostructurés de porosité contrôlée dans le domaine du stockage de l'hydrogène

- Des carbones de taille de pore ciblée ont été synthétisés par activation, oxydation cyclique et par la technique de réplique dans des silices micro/mesoporeuses.
- Un modèle théorique des carbones obtenus par nanoréplique a été élaboré par simulation Monte-Carlo, et les isothermes d'adsorption de ces carbones modèles ont été calculées et comparées aux isothermes expérimentales.
- Nous avons montré que la capacité d'adsorption de di-hydrogène à 77K sous 0.1 MPa varie proportionnellement au volume ultramicroporeux mesuré par adsorption de CO₂ à l'ambiante. Cela confirme les résultats obtenus par simulation numérique montrant que la taille de pores optimale est de 0.6-0.7 nm.
- La capacité maximale d'adsorption de di-hydrogène mesurée à 77K sous 0.1 MPa et déterminée par simulation est de 5 wt%.
- En revanche, à température ambiante et sous 20 MPa la capacité expérimentale ne dépasse pas 0.5 wt%. Les simulations numériques sur des carbones obtenus par réplique indiquent 1.5 wt%. Ceci semblerait donc indiquer que les carbones préparés par cette technique ne sont pas aussi parfaits que ceux simulés. Néanmoins, 1.5 wt% reste tout à fait insuffisant par rapport aux objectifs D.O.E.
- Le dopage des carbones nanoporeux par le lithium (C/Li = 6 et 12) permet dans les mêmes conditions d'obtenir une capacité atteignant 3 wt%. Une partie de la charge électronique des atomes de lithium est délocalisée sur les atomes de carbone voisins, créant ainsi un champ électrostatique local permanent dans les cavités accessibles à H₂. L'idée est séduisante, mais la solution apportée par le lithium n'est pas facile à mettre en oeuvre car les produits sont instables à l'air.
- Dans les conditions ambiantes de température et de pression, la réduction électrochimique de l'eau sur une électrode en carbone nanoporeux permet d'atteindre une capacité réversible de stockage de 2 wt%. Comme pour l'adsorption en phase gazeuse, la quantité d'hydrogène piégé est proportionnelle au volume ultramicroporeux.
- Les mesures électrochimiques à différentes températures et la TPD ont permis de montrer que l'hydrogène est faiblement chimisorbé sur les sites actifs de surface du carbone. La quantité chimisorbée augmente avec la température.
- Les carbones nanoporeux chargés par voie électrochimique sont donc très intéressants comme électrodes négatives de batteries en milieu aqueux.



BOUBAKAR Lamine, Université de Franche-Comté, Laboratoire de Mécanique Appliquée R.C., Institut FEMTO ST, 24 rue de l'épître, 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 se focalise sur l'obtention d'une solution hybride de stockage en vue de garantir l'intégrité du stockage haute pression d'hydrogène. L'intermétallique, potentiellement utilisé pour le stockage d'hydrogène, est ici intégré au système haute pression afin de diminuer les risques de fuite. L'intermétallique en présence d'hydrogène forme un hydrure et joue donc le rôle d'éponge pour préserver l'entourage du réservoir de stockage.

L'objectif premier de ce travail vise à étudier la faisabilité d'un tel réservoir et à évaluer le bénéfice d'une telle construction.

Les résultats marquants :

- réalisation et dimensionnement de réservoir de type 3 : liner en aluminium renforcé par enroulement filamentaire et ayant une pression de rupture de près de 2000 bars. Cela s'accompagne de la maîtrise du procédé de fabrication du composite et du développement d'outils numériques
- modélisation des courbes Pression-Concentration en hydrogène-Isotherme (PCI) permettant de suivre l'absorption d'hydrogène par les intermétalliques et par là même la formation d'hydrure. En parallèle, les cinétiques d'absorption ont été étudiées.
- identification d'un intermétallique susceptible de jouer le rôle d'élément de sécurité pour ce réservoir. Cet intermétallique a été étudié puis mis en forme en vue de la prochaine réalisation d'un prototype.
- mise en évidence de l'absence de perturbation dans l'hydruration de l'intermétallique en présence de contraintes (jusqu'à une dizaine de MPa).
- étude des phénomènes de transfert dans les différentes couches de la structure. Celle-ci révèle des cinétiques de transfert particulièrement rapides dans l'hydrure et dans le composite qui pourraient perturber le rôle de la couche absorbante dans ce réservoir hybride
- analyse numérique du gain potentiel dû au gonflement de l'intermétallique.



FLAMANT Gilles, Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES, ex IMP), CNRS UPR 8521, ODEILLO
DARKRIM-LAMARI Farida, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Hautes Pressions (LIMHP), CNRS UPR 1311, VILLETANEUSE
GADELLE Patrice, Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM), UMR 5614 CNRS-INPG, GRENOBLE
FIRLEJ Lucyna LCVN (ex GDPC), cc. 026, Univ Montpellier 2, Pl. E. Bataillon, 34095 MONTPELLIER
BAÍ JinBo, Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux (LMSSMAT), UMR 8579 CNRS-Ecole Centrale Paris, CHATENAY MALABRY

Ce projet avait pour but d'améliorer les connaissances sur le stockage de l'hydrogène par adsorption dans les nanostructures carbonées sous pression. Nos efforts ont porté sur la synthèse des matériaux suivant divers procédés (CVD, arc électrique, four solaire, ...), leur caractérisation (structure, surface, texture), leur mise en forme et leur capacité d'adsorption (expérience et simulation). La capacité d'adsorption a été systématiquement mesurée sur un banc volumétrique unique (12 MPa, 20°C) afin d'éviter les problèmes de reproductibilité liés à l'utilisation de divers bancs. Enfin, des simulations d'adsorption ont été réalisées afin de définir les capacités théoriques atteignables.

Matériaux élaborés et qualifiés

Nanofibres de carbone (NFC) et nanotubes de carbone (NTC). Les NFC ont été élaborées par CVD au LTPCM et au LIMHP ; les NTC ont été élaborés par arc électrique, par CVD et par four solaire au LCVN, au MSSMAT et à PROMES respectivement.

Résultats

Pour tous les matériaux (NFC et NTC) et les post-traitements mis en oeuvre, les capacités d'adsorption d'excès restent toujours inférieures à 1%, à température ambiante et à pression moyenne (60 bars). Les mesures ont été réalisées sur le même banc par le LIMHP.

NFC : les isothermes d'adsorption réalisées jusqu'à 120 bars à 293 K indiquent un accroissement quasi linéaire de la quantité d'hydrogène adsorbée avec la pression et les valeurs suivantes : 0,5 mmol H₂/g à 50 bars et 1,2 mmol H₂/g à 120 bars. Aucun écart significatif entre les matériaux n'a été mis en évidence, en particulier, l'inclinaison des plans de carbone dans les fibres n'influe pas les propriétés d'adsorption.

NTC : les mesures ont été réalisées avec des nanotubes monoparois. Les capacités d'adsorption mesurées sont proches de celles de NFC : à 50 bars et 293 K, 0,3 mmol H₂/g pour les matériaux LCVN (élaboration par arc électrique suivie d'une purification) et 0,45 mmol H₂/g pour les matériaux PROMES (élaboration par four solaire sans purification).

Simulation : elles indiquent que les capacités de stockage de NFC et des NTC restent insuffisantes entre 0,1 et 70 MPa pour un procédé de stockage à la température ambiante : environ 2% au maximum. On doit noter que les matériaux simulés sont des matériaux modèles sans équivalent réel.



PEERHOSSAINI Hassan Ecole Polytechnique de Nantes - Laboratoire de Thermocinétique - CNRS-UMR6607 - 44306 NANTES Cd 3

LEBOUCHE Michel Labo d'Energ et Méca Théor et Appl, CNRS-UMR7563, 54504 VANDOEUVRE LES N

GONZALEZ Michel Compl de Rech Interprof en aerothermochimie-CNRS UMR 6614- 76801 ST ETIENNE R

CARRIERE Philippe Labo de mécanique des fluides et d'acoustique - CNRS-UMR5509 - 69134 ECULLY Cd

GOURDON Christophe Laboratoire de Génie Chimique- CNRS-UMR5503- 31106 TOULOUSE CEDEX 1

TOCHON Patrice CEA, Groupemt pour la Recherche sur les Echangeurs Thermiques, 38054 Grenoble Cd

L'objectif général du thème « Echangeurs multifonctionels », du programme de l'action concertée « Energie » 2003-2006, placé sous la responsabilité du Pr Hassan Peerhossaini, est de rendre possible le passage au continu de procédés industriels de réactions chimiques pour lesquelles les solutions technologiques actuelles sont limitées au batch. En effet, les procédés continus offrent des avantages déterminants en termes de coût énergétique et de sécurité, et vont par conséquent dans le sens d'un gain économique et environnemental. Le principal verrou du passage au continu concerne les réactions rapides et fortement exothermiques pour lesquelles la maîtrise de la réaction est difficile ; c'est donc en vue de ce type de réaction que l'on étudie le concept d'échangeur multifonctionnel. La question principale du dimensionnement porte sur les performances du système qui réalise le mélange et la mise en contact des composés tout en assurant l'évacuation de la chaleur.

Ce groupe de recherche a permis l'émergence et la diffusion de techniques originales, aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental. Nous avons classé en sept points les principaux résultats et réalisations qui marquent les avancées rendues possibles par ce programme dans le domaine des échangeurs multifonctionnels :

- Dans le domaine de la métrologie, la mesure concomitante des champs turbulents de vitesse, de température et de pression par spectrophotométrie (FIL), ce qui permet l'accès aux microéchelles temporelles et spatiales relatives à chaque type de transfert dans le cas de transferts couplés en écoulement turbulent, qui est une situation fréquemment rencontrée dans les échangeurs réacteurs.
- La caractérisation expérimentale des performances thermohydrauliques d'une large palette d'échangeurs multifonctionnels a également été menée. Certaines géométries sont apparues particulièrement efficaces pour l'évacuation de la chaleur produite par des réactions exothermiques, comme les ailettes OSF et les mousses métalliques. De plus, ces dernières apparaissent intéressantes pour leur application à des réactions catalytiques.
- La réalisation d'une plate-forme de test par sonde chimique conformément aux propositions du programme permet aujourd'hui l'étude de nouvelles géométries telles que l'échangeur HEV et le mélangeur chaotique à coudes alternés. Cette plate-forme est aussi conçue pour permettre la mesure FIL, LDA et PIV
- La réalisation d'une installation à vocation plus « fondamentale » consiste à disposer de ces mêmes techniques expérimentales dans le cas d'une turbulence idéale (homogène et isotrope) de manière à appréhender les effets spécifiques des gradients dans les écoulements d'échangeurs, nécessairement plus complexes.
- Au plan théorique, la mise en œuvre des modèles de micromélange de la littérature a nécessité le développement en interne de codes de calcul. Testés dans un premier temps sur des données de la littérature, ces modèles peuvent maintenant être évalués par rapport aux résultats expérimentaux propres à nos laboratoires.
- Le mélange dans certaines gammes de situations chaotiques semble suffisamment performant pour qu'il intéresse les applications d'échangeurs/réacteurs : la connaissance des propriétés de micromélange ouvre aujourd'hui la voie à une concrétisation pour les réacteurs chimiques.
- De nouveaux résultats ont été obtenus sur des réacteurs chimiques continus ou semi-continus, notamment sur les performances de macromélange sans lequel aucun mélangeur ne peut être qualifié. Des modèles appropriés en terme de DTS permettent la prévision et l'optimisation de ces systèmes.

La démarche a été de croiser les approches, et même si la convergence n'est pas simple à établir, nous avons progressé dans la compréhension des performances des échangeurs multifonctionnels notamment à travers le rôle de différentes échelles caractéristiques en lien avec l'application, ce qui est le résultat attendu par les spécialistes du génie chimique.



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

Les objectifs de ce projet de recherche concernaient la possibilité de contrôler l'échauffement des cœurs de piles à combustible par voie diphasique. A cet effet l'accent était mis sur deux technologies différentes :

- la technologie métallique pour les grandes surfaces de membranes (400 cm^2)
- la technologie Silicium pour de petites surfaces (25 cm^2).

Le but était de montrer comment le refroidissement diphasique pouvait homogénéiser la température des membranes PEMFC tout en réduisant l'encombrement dévolu à cette fonction au sein de la pile.

Travaux réalisés et résultats obtenus

1. Etude des sources de chaleur limites et des inhomogénéités spatiales maximum induites dans le plan des membranes.
2. Développement des techniques de gravure profonde dans le silicium afin d'obtenir des réseaux diphasiques du type 'spreader' (diffuseur thermique diphasique) au sein de cette matière.
3. Développement de bancs de tests communs pour les trois laboratoires travaillant sur la technologie 'métallique'.
4. Réalisation et tests de spreaders constitués de rainures de section carrée usinées dans du cuivre massif, constitués de picots rectangulaires usinés dans de l'aluminium massif, constitués par une plaque de cuivre poreux ou par des baguettes de cuivre poreux de section carrée.
5. Réalisation de spreaders en silicium constitués par des rainures ou des picots.

Les résultats de tests obtenus sont nombreux en ce qui concerne les spreaders métalliques puisqu'ils font intervenir cinq géométries de plaques et quatre fluides dont les caractéristiques diphasiques sont très différentes (n-pentane, acétone, méthanol et eau) et l'homogénéité obtenue au sein du spreader est meilleure que le Kelvin.

Par contre les tests avec le silicium n'ont pu être menés à bien du fait de la rupture de ce matériau lors des procédures de mise sous vide.

Principales conclusions et perspectives

Les résultats obtenus sont très encourageants puisqu'ils permettent de juger de la validité d'une approche diphasique afin de contrôler thermiquement le cœur de grandes dimensions des piles à membrane PEMFC. Les technologies constituées de rainures doivent être privilégiées dans ce type d'application avec la possibilité de réduire l'épaisseur de la fonction refroidissement à une valeur de l'ordre de 2 à 3 mm ; valeur pouvant descendre à 2 mm si le problème d'absorption du liquide au condenseur lié à l'utilisation de rainures en cuivre poreux peut être amélioré et sur lequel un développement devrait être effectué.

Un important travail de modélisation a, par ailleurs, été réalisé ; il permet de mieux prédire le comportement thermique du système diphasique et le fonctionnement du cœur de pile et d'envisager à terme un couplage de ces deux types de modélisation.

Le développement des structures en silicium se doit d'être poursuivi car il se prête parfaitement à la miniaturisation ; les problèmes de tenue mécanique qui ont freiné ce travail doivent être solutionnés pour permettre de tester ces systèmes.

Enfin, l'introduction de ces systèmes diphasiques au sein même de cœurs de piles réels serait une suite logique aux travaux réalisés.

Méthodes exergo-économiques pour diminuer les coûts d'investissement et de fonctionnement de systèmes énergétiques



Responsable scientifique : *Françoise STRUB*

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

Synthèse des principaux résultats

L'étude bibliographique a montré quelles sont les différentes équipes internationales qui travaillent sur le sujet. Des collaborations ont démarré au cours du programme en particulier avec l'Université de Saragosse (A. Valero) et de Bucarest (A. Dobrovicescu).

La comparaison des méthodes sur le cas CGAM a montré qu'elles reposent sur les mêmes considérations thermodynamiques et sont donc équivalentes si les rôles thermodynamiques de chaque composant sont identifiés de la même façon.

L'édition automatique des structures productives a été réalisée dans ThermoOptim par Paris. Elle permettra une diffusion large des techniques de thermoéconomie. La méthode, définie de façon générale, est applicable à tout autre logiciel de simulation.

Chaque équipe a augmenté sa compétence en effectuant :

- des analyses thermoéconomiques sur des technologies de conversion énergétique qu'elle développe : moteur Ericsson, stockage de froid (Pau), pile à combustible, gestion thermique d'un véhicule (Nancy)
- des adaptations d'approches thermodynamiques récentes à la thermoéconomie (Perpignan)
- des élargissements d'études purement technico-économiques à la thermodynamique par prise en compte de critère exergoéconomique : distillation réactive (Pau).

La diffusion des résultats et de la compétence acquise a commencé au travers des séminaires et Ecoles du PRI CARNOT. Un des thèmes de l'Ecole CARNOT III organisée à Pau en Juin 2005 a été la Thermoéconomie. Une journée SFT est programmée en Décembre 2006 dont une partie du thème sera réservée à la thermoéconomie. L'étudiant qui s'est formé à la thermoéconomie pendant le post-doc du programme vient d'être recruté sur un poste de Maître de Conférences à l'Université de Pau et participera à un cours de Master sur la Thermoéconomie.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal qui était d'augmenter la compétence des équipes dans le domaine de la thermo-éco a été atteint. Cette compétence commence à diffuser au niveau national comme il a été indiqué ci-dessus. Il faut à ce stade noter les liens particuliers entre les programmes Thermo-Eco et CARNOT puisque chaque partenaire de Thermo-Eco est un partenaire de CARNOT et que les manifestations CARNOT ont été à chaque fois des lieux d'échanges.

Le retard des équipes françaises dans le domaine a donné beaucoup de recul pour l'analyse des différents travaux. Ce recul a permis de juger de la multitude de travaux souvent très proches que la confusion du formalisme semble différencier. Il a permis de franchir des étapes comme l'édition des structures productives qui cesse d'être maîtrisée uniquement par quelques spécialistes ou comme l'utilisation de méthodes récentes d'optimisation par algorithme génétique.

Les études en cours ne s'arrêtent pas à la fin du programme. Elles se poursuivent pour la plupart d'entre elles. Certaines démarches requièrent encore des approfondissements (Thermoéconomie basée sur la TPI ou optimisation de la distillation réactive), d'autres demandent à être confortées et généralisées. Les perspectives de chaque équipe sont notées dans leur rapport respectif.

Un axe de recherche, qui à notre connaissance n'a jamais été abordé, se dessine pourtant. Il concerne l'analyse thermoéconomique des systèmes énergétiques en régime variable. Le LEMTA a abordé l'analyse exergétique des systèmes thermiques d'un véhicule en régime dynamique et le LaTEP a effectué des analyses entropiques de systèmes de stockage dont le fonctionnement est, par principe, toujours en régime non permanent. Comme ces développements reposeront sur des modèles de simulation dynamique, notons que plusieurs équipes également partenaires de CARNOT ont travaillé au sein du programme VARITHERM (AC Energie 2003) à la modélisation de systèmes frigorifiques en régime variable et non nominal.



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

L'objectif de ce projet est l'évaluation de concepts de procédés thermochimiques permettant de remplir des fonctions de transport de chaleur ou de froid à longue distance. Ces procédés sont basés sur le transport d'un gaz à température ambiante, celui-ci étant impliqué dans des transformations endo ou exothermiques sur site source ou utilisateur, produisant la chaleur / le froid utile. De plus l'association de tels procédés en cascade thermique peut permettre d'élargir ses potentialités (en T_{source} , T_{utile}) en particulier à la thermotransformation. La connexion thermique dans cette cascade implique un co-réacteur autotherme.

Ce projet est focalisé autour des points clefs de tels procédés novateurs :

Le transport du gaz réactif à longue distance : transporté à T_{amb} , il n'induit pas de pertes thermiques. Son coût énergétique principal est pour la maîtrise des condensations en ligne, mais uniquement dans le cas de production de chaleur et non de froid. Les pertes de charge induisent un coût modéré, de plus gérable thermiquement par la température opératoire de l'élément générant ce gaz.

Le co-réacteur autotherme, peu étudié en lit fixe réactif : les causes principales d'un écart à l'autothermicité en fonctionnement cyclique ont été identifiées. L'appoint thermique sera modéré et minimisable par des récupérations de chaleur internes. Une conception multi-échelle constructale a été proposée. Les conditions géométriques réalisant l'équipartition des flux convectifs dans cette structure ont été analysées. Une expérimentation en cours complètera l'analyse de ce co-réacteur.

Le procédé complet : en premier lieu, l'analyse des conditions opératoires de ces concepts de procédés, basés sur les données thermodynamiques réelles de réactifs (restreints cependant à une gamme classique) a mis en évidence la forte limitation des potentialités qu'induisent les contraintes thermodynamiques et technologiques liées aux réactifs. Ainsi, la production de froid peut être aisément réalisée par cycle simple à partir de rejets thermiques, le cycle cascade n'étant pas plus performant. Pour la production de chaleur, le cycle simple effet nécessite une source secondaire sur site utilisateur, et il la revalorise d'environ 30°C. Le cycle cascade permet, dans son concept, la thermotransformation, cependant, il nécessite une source secondaire sur site utilisateur, contrairement à l'objectif poursuivi. Ces conclusions sont relatives à la gamme de réactifs étudiés, et démontrent la nécessité de l'élargir.

Afin d'analyser le fonctionnement et les performances du procédé complet, un *outil de simulation du procédé complet* a été élaboré et doit être affiné suite à l'expérimentation du co-réacteur autotherme.

Enfin, *des comparaisons ont été réalisées entre ces procédés thermochimiques et les réseaux classiques* à caloporteur à même puissance et température utiles. Elles montrent, à la fois en production de froid ou de chaleur, la réduction significative des diamètres des conduites par les procédés à sorption. La comparaison des rendements globaux (production et transport) a montré qu'à courtes distances, les performances des procédés classiques sont plus élevées mais elles chutent fortement ensuite. Par contre, les procédés à sorption ont des performances moins élevées sur site source, mais peu affectées par la distance. Ainsi, la distance minimale source - utilisateur de 'pertinence' des procédés à sorption est typiquement de 5 à 10 km.

Enfin, *une étude de cas* a été initiée. Elle porte sur l'utilisation de soutirages de la centrale nucléaire du Bugey pour alimenter les réseaux de chaleur de Lyon, à 35 km. Le rendement total (chaleur + électricité) serait quasi-inchangé, mais l'intérêt en terme de rejets de CO₂ est encore à quantifier.

Perspectives : EDF a montré son intérêt pour cette thématique par le cofinancement d'une BDI. La 3^{ème} année de ce doctorant va permettre la poursuite de ce projet. De plus, PROMES et le LOCIE ont déposé un projet à l'AAP blanc ANR sur cette thématique.



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
ESCUDIE 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 principal de COPIFAC était de mieux comprendre les phénomènes impliqués lors d'une combustion sans flamme (CSF). Le programme s'est construit autour du dispositif pilote semi-industriel conçu et réalisé au CORIA. Ce système a reproduit le régime de CSF dans les conditions les plus proches possibles du cas réel et son domaine de stabilité et d'existence a été déterminé dans les conditions aérodynamiques et thermiques de la chambre pilote. L'influence du taux de recirculation sur ce régime CSF a été déterminée pour différentes températures de préchauffage de l'enceinte. Le mélange local combustible/oxydant à très haute température et à très forte dilution par les gaz brûlés conduit à une réaction chimique de combustion diluée où la température adiabatique de combustion est assez faible ce qui a une incidence directe sur la formation des NOx par voie thermique.

L'étude sur le pilote renseigne que partiellement sur la structure réelle de la combustion. Pour cela, un brûleur à plan d'arrêt a été réalisé au LCD (injection opposée de réactifs dilués dans l'azote et préchauffés) avec l'hypothèse d'une combustion stabilisée dans la zone de mélange des réactifs. Une carte de stabilité de la flamme a été dressée en fonction des paramètres du test (température et dilution des réactifs, turbulence). Un épaississement de la flamme est observé lors de l'augmentation de la température de préchauffage et d'une diminution de l'échelle et du taux de turbulence ou de la dilution. Ces résultats permettent actuellement de valider le modèle de combustion turbulente développé au LCD. Le modèle LW-P est adapté en s'appuyant d'une part sur une représentation de la combustion par deux scalaires, variable d'avancement et fraction de mélange, et d'autre part sur l'utilisation d'une fonction de densité de probabilité (PDF) formée de deux ou quatre distributions de Dirac.

Aux vues des résultats obtenus par EM2C, nous pouvons conclure que la température du mélange combustible/oxydant joue un rôle important dans la diminution du délai d'auto-allumage. Pour des températures élevées, l'éirement imposé à la flamme ne joue pas de rôle important et ne modifie pas fondamentalement la structure de la flamme. Par contre, un mélange avec une température élevée conduit à une combustion très rapide et quasi homogène dans le brûleur. La dilution du mélange initial diminue la température finale qui pourrait atteindre un seuil minimal tel que les gaz chauds n'arriveraient plus à chauffer le mélange. Le délai d'auto-allumage risquerait alors d'augmenter conduisant à l'apparition d'un front de flamme et donc à un changement de mode de combustion dans le brûleur. Le réacteur ne pourrait donc plus être considéré comme parfaitement homogène et l'on obtiendrait une combustion « avec flamme ».

Deux dispositifs expérimentaux similaires ont été conçus. Ils consistent en une veine axisymétrique à injection co-axiale air/combustible dans laquelle peuvent être dilués soit de l'azote pur, soit des produits de combustion à température élevée et variable, jusqu'à 750K. Le CORIA s'interroge sur l'existence de fronts étendus, prémélangés, ou non parfaitement prémélangés, ainsi que sur le mécanisme de stabilisation. Il apparaît que l'obtention de la CSF passe par un état de flamme instable de type suspendu instable, dite flamme « liftée ». Il est alors quantifié l'influence du mélange en présence de dilution et de préchauffage sur la CSF. Sur un dispositif identique, le CETHIL cherche à la fois à déterminer l'influence des transferts thermiques aux parois sur l'accrochage et la structure de la flamme et à étudier l'impact des caractéristiques de la combustion (dilution par des gaz chauds ou préchauffage des réactifs) sur les transferts de chaleur et de masse.



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

Les études expérimentales et les modélisations cinétiques menées à Orléans (LCSR) concernent l'effet activateur du monoxyde d'azote (NO) sur la cinétique d'oxydation du méthane, utilisé pour représenter un biogaz purifié, du gaz de synthèse, du méthanol et du diméthyléther. Ce travail a été mené au moyen d'un réacteur auto-agité par jets gazeux pressurisable entre 1 et 10 atm. Les mesures des concentrations en réactifs, intermédiaires stables et produits de combustion ont été effectuées via des prélèvements à basse pression (les prélèvements se font via une sonde sonique en quartz à basse pression, 30 torrs, afin d'obtenir un bon piégeage des réactions) analysés en ligne par IRFT et en différé par chromatographie en phase gazeuse (TCD-FID). Selon nos simulations, l'activation mutuelle de l'oxydation du combustible et du monoxyde d'azote procède via des réactions $\text{NO} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ suivie de $\text{OH} + \text{combustible} \Rightarrow \text{radical} + \text{H}_2\text{O}$. **La production de radicaux OH résultant de l'oxydation de NO par HO₂ promeut considérablement l'oxydation du combustible.**

L'objectif des études menées au LME est de valider, dans une configuration et des conditions expérimentales d'un moteur HCCI, les modèles cinétiques d'auto-inflammation des mélanges combustibles homogènes obtenus à partir des essais des partenaires. Le banc a été conçu de façon à maîtriser les conditions thermodynamiques, pression et température, régnant dans le cylindre en fin de compression. Pour assurer les fonctionnements sans combustion ou aux très faibles richesses, lorsque l'énergie produite est insuffisante pour assurer le fonctionnement autonome du moteur, le choix s'est porté sur l'entraînement du moteur thermique par un moteur électrique. Le banc d'essai a été construit autour d'un moteur monocylindre à taux de compression variable (cylindrée : 582 cm³, rapport volumétrique : 5 à 18). Le banc d'essai est opérationnel depuis fin 2005. Les premiers essais ont démontré la capacité du banc à permettre l'observation des différents régimes de combustion. Notons le fait important que le régime de flamme froide, sans auto-inflammation du mélange, a été obtenu de façon stable. Cette situation peut être exploitée pour effectuer des prélèvements de gaz d'échappement en vue de l'analyse chimique des espèces présentes avant l'auto-inflammation. La première série d'essais a également permis de développer la méthodologie d'exploitation des mesures de pression permettant d'accéder à la richesse effective du mélange air-butane contenu dans le cylindre compte tenu de la présence des gaz résiduels et à la loi de dégagement de chaleur. Les paramètres suivants ont été variés: rapport volumétrique : 13 et 16, température des gaz aspirés : 25, 35 et 45°C, vitesse de rotation du moteur : 600, 900 et 1200 tr/min. Pour chaque essai, la richesse du mélange air-combustible est augmentée progressivement pour déterminer les conditions d'apparition de la flamme froide, de l'auto-inflammation et du cliquetis.

L'étude de la phénoménologie de l'auto-inflammation par compression rapide du diméthyléther en milieu pauvre et stœchiométrique (600-900 K) dans des conditions analogues au fonctionnement des moteurs HCCI a été menée avec pour résultat : Mise en évidence de flammes froides et d'auto inflammation multi-stage et d'un coefficient négatif de température bien marqué. Réactivité exceptionnellement élevée pour une molécule légère. Effet promoteur du dioxyde d'azote sur les délais d'auto-inflammation. Mesure de l'évolution des produits intermédiaires de réaction. Etablissement d'une base de données expérimentales et théoriques comprenant : (1) les délais d'auto inflammation en fonction de la température, de la pression, de la richesse, (2) l'évolution de la consommation de DME et de la formation des produits d'oxydation intermédiaires, (3) l'établissement des schémas réactionnels de basse température de l'oxydation et de l'auto inflammation du DME, (4) le développement d'un mécanisme thermocinétique détaillé prédictif rendant compte des phénomènes observés et validés également sur des études menées ailleurs en tube à choc dans des domaines de température plus élevées.

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

Ce projet visait à mettre au point des condensateurs hybrides possédant une capacité surfacique élevée en utilisant des électrodes poreuses. Ce sujet de recherche était et reste original par rapport à la littérature existante : il n'y a en effet toujours pas aujourd'hui de réelles avancées expérimentales utilisant cette approche ; les seules publications existantes montrent, en utilisant des modélisations mathématiques, que cette approche peut conduire à des augmentations significatives. Il s'agissait donc d'un projet prospectif pour lequel il n'y avait aucune certitude au niveau des performances qui pouvaient être atteintes.

Au cours de ce projet de trois années, nous avons démontré la faisabilité de l'augmentation de la capacité surfacique en utilisant des électrodes poreuses : la capacité est doublée (de 45 à 100 pF/cm²) lorsque l'on utilise une électrode carbonée contenant uniquement des nanotubes de carbone NTCs. La surface spécifique élevée (900 m²/g) et la structure poreuse ouverte de ces matériaux sont principalement responsables de cette augmentation. Ce résultat est encourageant, dans la mesure où cette augmentation n'est due qu'à l'imprégnation par le diélectrique de la porosité de surface de l'électrode poreuse. Mais si la capacité surfacique de nos systèmes a été multipliée par un facteur deux, nous restons loin des objectifs visés, qui étaient d'atteindre un facteur 100.

Cependant, ce programme a tout d'abord montré de façon expérimentale qu'il était possible d'augmenter la capacité surfacique des électrodes en utilisant des matériaux poreux. C'est à notre connaissance la première fois que des résultats expérimentaux mettant en oeuvre des électrodes poreuses ont été publiés (une autre publication est actuellement en cours de rédaction).

Du point de vue des performances, la capacité a été multipliée par un facteur 2 en utilisant une technique relativement simple, qui conduit à la réalisation d'électrodes planes, souples, « spiralables », avec une grande adhérence du PE sur la matière carbonée (NTC ou charbon actif).

La limitation de cette augmentation est attribuable, à notre avis, à la structure de l'électrode. La réalisation d'un film de NTCs ne permet pas d'ordonner et de structurer une électrode de façon optimale, les faisceaux de NTCs se retrouvant statistiquement répartis dans le film. La perte de surface de contact électrode/diélectrique d'une part mais également la perte de contact électrique entre les faisceaux de NTCs entraînent une limitation de la capacité. Une solution pourrait être de réaliser la croissance de nanotubes de carbone directement sur un substrat en feuille aluminium, croissance contrôlée qui conduirait à la formation d'un réseau dense et parallèle de NTCs de quelques micromètres de longueur perpendiculairement à la surface de l'aluminium. Avec cette architecture nanostructurée, la surface de contact NTC / diélectrique serait maximale, ce qui devrait augmenter les performances en terme de capacité surfacique. C'est cet axe de recherche que nous allons privilégier dans le cadre d'une collaboration entre les deux laboratoires dans les prochaines années.



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 était de développer et d'étudier de nouveaux matériaux à changement de phase pour le stockage de l'énergie thermique à haute température (200 à 600°C). L'idée centrale du projet consiste à associer des corps ayant des enthalpies de transition d'état solide-liquide élevées mais des conductivités thermiques faibles (sels), avec une phase solide inerte (graphite) chargée d'améliorer les transferts. Le choix des sels face aux métaux a été dicté par des questions de coût.

Concernant les objectifs technologiques, six sels (purs ou mélanges binaires eutectiques) avec des températures de fusion entre 200 et 550°C ont été testés avec succès (huit autres écartés). Ils ne posent pas de problèmes d'hygroscopicité ou de corrosion, de dangerosité, d'affinité avec le graphite ou encore d'instabilité thermochimique en contact avec celui-ci. Ils possèdent des enthalpies de changement de phase entre 100 et 360 kJ/kg. Avec des petites quantités de graphite (5 à 10% en masse), on multiplie par 2 - 6 leur conductivité thermique tout en préservant leur capacité de stockage. Par ailleurs, le graphite s'est avéré être un excellent agent nucléant.

Ces matériaux graphite/sel ont été étudiés à différents niveaux : élaboration, transferts thermiques, équilibres thermodynamiques et cinétiques de fusion/cristallisation, stabilité, ...

Trois voies d'élaboration différentes ont été étudiées : la dispersion de particules de graphite dans du sel fondu, la compression uniaxiale à froid d'un mélange de particules de graphite et du sel en poudre, et l'infiltration avec du sel d'une matrice préconsolidée de graphite (non réussie). Les caractéristiques micro structurelles des différents composites ont été étudiées à l'aide d'images MEB.

Caractérisation thermique des matériaux graphite/sel et modélisation des transferts : la mesure de la conductivité et de l'effusivité thermique des matériaux a mis en évidence les qualités du graphite pour l'amélioration des transferts. Dans ce sens, les composites obtenus par compression uniaxiale se sont avérés deux fois plus efficaces que les composites issus de la dispersion. Des modèles reliant les propriétés macroscopiques des composites avec leurs propriétés microscopiques ont été proposés. Un effort important de modélisation des transferts (avec changement de phase) à plusieurs échelles a été également effectué. Il a permis de définir un milieu continu équivalent à l'échelle de l'observation et d'identifier les équations qui gouvernent son évolution.

Etude des équilibres thermodynamiques et des cinétiques de fusion/cristallisation : les études calorimétriques effectuées (DSC), ont montré que le graphite peut modifier les équilibres et les dynamiques de fusion/cristallisation du sel dans certains cas. Ces modifications ne sont cependant qu'avantageuses car elles se traduisent par une diminution souvent significative du degré de surfusion. Concernant les composites obtenus par compression, leur caractéristiques micro structurelles peuvent s'avérer essentielles. Le rapport entre l'espace poreux vide dans la matrice de graphite et le volume nécessaire au changement de phase solide/liquide du sel est un paramètre fondamental. Un rapport inférieur à l'unité, bien que favorable aux transferts thermiques, conduit à une surpressurisation des pores lors de la fusion et entraîne la déformation, voire la rupture, de la matrice en graphite, d'une part, et la diminution de la capacité de stockage du composite, d'autre part. Des travaux théoriques permettant de mieux comprendre les effets du graphite ont été entamés.

Les résultats du projet sont intéressants et prometteurs. Les travaux de recherche mériteraient donc d'être poursuivis. Les voies d'élaboration sont à améliorer et une meilleure compréhension des effets du graphite sur les transferts et sur le changement de phase est nécessaire. Aussi, des tests à plus grande échelle permettraient de confirmer ou infirmer la pertinence de nos développements.



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

Les premières études sur la récolte d'énergie mécanique vibratoire en vue de produire de l'énergie électrique à partir des matériaux actifs et des technologies microsystèmes ont montré :

- que la conversion était d'autant plus efficace qu'elle se faisait à haute fréquence avec des matériaux piézoélectriques ayant de forts coefficients de couplage en mode 33. L'étude de la conversion mécano-magnétique à l'aide d'Alliages à Mémoires de Forme (Ni-Mn-Ga) a donc été abandonnée.
- la nécessité d'un module de transfert du domaine fréquentiel de l'énergie mécanique pour adapter la fréquence propre élevée du micro-convertisseur au spectre basse fréquence de la source d'excitation : exploitation des chocs mécaniques et des structures bistables.

L'équipe du LPMO de l'Institut FEMTO-ST s'est investie plus particulièrement dans la conception et la réalisation de plusieurs démonstrateurs de micro-convertisseurs (ou μ PG) allant jusqu'à la proposition d'un composant sous vide d'air intégrant plusieurs de ceux-ci. Leurs structures sont des micro-poutres encastrées, mais aussi, des membranes bistables issues des pMUTs. Différentes techniques de micro-fabrication ont été réalisées : dépôts par pulvérisation (PZT sur Si) pour les pMUTs et collage anodique de PZT massif aminci pour les micro-poutres. Il a été mis en évidence une tension importante (pic de 1V pendant 100 μ s) produite aux bornes du PZT d'une micro-poutre excitée par les chocs d'une bille à son encastrement, ainsi, qu'une augmentation de la fréquence de 6 à 24 Hz entre la source d'excitation et la tension produite suite aux multiples rebonds des billes sur les parois voisines.

L'équipe MNS de TIMA s'est investie plus particulièrement dans la conception de circuits électroniques innovants permettant d'optimiser la gestion de l'énergie électrique produite par le μ PG. Les principes mis en œuvre reposent sur des techniques non linéaires (ou SSHI). Cette approche validée dans le cas de tensions de quelques volts a été adaptée pour des tensions plus faibles fournies par le μ PG. Les circuits intégrés développés utilisent les technologies de fabrication récentes (filiales 130nm de ST Microelectronics) qui permettent de faibles tensions seuil des transistors (bien en dessous de 0,6 V). Ainsi, il sera possible de redresser des tensions de faibles amplitudes produites par le μ PG (qq centaines de mV pour des accélérations de l'ordre du G). En parallèle, des simulations incluant le μ PG avec les circuits de gestion de l'énergie et l'élément de stockage (batterie ou super capacité) ont été mis en œuvre sous Matlab/Simulink. Grâce à elles, plusieurs scénarii de recharge ont été investigués.

L'équipe du LMARC de l'Institut FEMTO-ST s'est investie plus particulièrement dans l'étude des pertes d'énergie dans le μ PG (notamment, le micro-glissement à l'encastrement et l'effet de l'air ambiant) des points de vue expérimental et numérique. Un comportement non linéaire des μ PG a été identifié, i.e., sa fréquence de résonance et son amortissement dépendent de l'amplitude des vibrations. Une analyse des signaux par transformée en ondelettes a été spécifiquement développée. En parallèle, des simulations numériques et des mesures de chocs permettent l'optimisation du module de transfert du domaine fréquentiel.

Le travail développé durant cette ACI est poursuivi dans le cadre de thèses :

- à l'Institut FEMTO-ST de Besançon : H. NOUIRA (2004-07) sur « Etude de Micro-convertisseurs d'énergie mécano-électrique au moyen de matériaux multifonctionnels et de technologie microsystème »,
- au TIMA de Grenoble : H. Boussetta (2005-08) sur les « Modélisations multiphysiques et simulations globales de microsystèmes sur puces autonomes » et L. Carlioz (2006-09) sur les « Microsources d'énergie pour microsystèmes autonomes communicants ».



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.

Les résultats produits au cours des trois années de recherche couvertes par l'AC peuvent être synthétisés en quatre grandes catégories.

Fondements théoriques de l'outil prospectif IMACLIM-POLES

Cette première catégorie a vu la production de deux textes fondamentaux. Le texte [V5] (cf. annexes du rapport final pour référence) établit l'existence et l'unicité d'un équilibre au cœur théorique du modèle IMACLIM, mais aussi l'équivocité de l'impact d'une taxation des consommations intermédiaires sur la production, positif ou négatif selon des paramètres centraux comme l'élasticité du salaire réel au chômage ou du progrès technique à l'investissement. Le texte [V6] assoit la technologie de couplage entre fonctions de production et de consommation d'IMACLIM et scénarii de POLES, et démontre que les enveloppes définies pour ce faire sont supérieures à la fonction standard CES dans leur capacité à reproduire les souplesses comme les rigidités techniques mises en lumière par POLES.

Extension des modèles IMACLIM et POLES

Les deux modèles ont été considérablement développés au fil de l'AC. POLES, en particulier, a étendu son horizon prospectif (de 2030 à 2050), sa désagrégation régionale (de 38 à 47 régions) et son portefeuille technologique (introduction de flottes de véhicules pour les transports routiers, spécification de 3 types de bâtiment, introduction du vecteur hydrogène avec 10 filières distinctes, de la capture de CO₂). IMACLIM, de son côté, est passé à une version multirégionale, calibrée pour l'instant sur 8 zones géographiques.

Production de scénarios prospectifs

L'AC a vu la réalisation de 4 jeux de scénarios successifs, dont deux intégrés IMACLIM-POLES, et notamment la réalisation de scénarios « facteur 4 », très attendus. Avec l'introduction d'IMACLIM-R dans le dispositif prospectif le temps a malheureusement manqué pour mettre en cohérence les derniers scénarios produits par POLES.

Soutien à la modélisation et environnement de l'outil

Cette dernière rubrique recouvre deux types de résultat : la production d'une expertise concernant les données macroéconomiques nécessaires au calibrage de l'outil IMACLIM-POLES, avec réalisation d'un module d'agrégation corrigée de la base GTAP et d'un module de projection de cette base, PROJTES ; une analyse critique des scénarios SRES, qui permet une mise en perspective de l'outil prospectif par rapport aux systèmes utilisés dans la production de l'expertise mondialement reconnue du GIEC.

Les objectifs fondamentaux de l'AC sont donc remplis : l'outil prospectif IMACLIM-POLES a atteint la maturité, il est à la fois (i) assis sur des fondements théoriques maîtrisés, (ii) calibré sur des données macroéconomiques améliorées, et (iii) assez étoffé pour couvrir une majorité des grandes interrogations prospectives en matière d'économie de l'énergie. Le lien avec le modèle dynamique IMACLIM-R assure en outre une cohérence macroéconomique à son scénario de référence qui faisait défaut dans le programme de recherche présenté initialement.



RAUX Charles, Laboratoire d'Economie des Transports (LET), 69363 LYON
TRAISNEL Jean-Pierre, Laboratoire Théorie des Mutations Urbaines (LTMU), 77420 CHAMPS SUR MARNE
NADAUD Franck, CIRED - UMR 8568 - 94736 NOGENT SUR MARNE CEDEX

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. Pour traiter conjointement les deux secteurs de l'habitat et des transports, qui présentent d'importants gisements de réduction d'émissions de GES, trois laboratoires, disposant d'une capacité d'expertise sur ces deux secteurs, se sont associés.

Le travail a été organisé en trois grandes activités. L'activité A consistait à établir un état de l'art de la prospective (tâche A1) et les bilans énergétiques concernant l'habitat et les transports (tâche A2). L'activité B consistait à approfondir l'analyse des comportements en matière de transport, de localisations résidentielles et de type d'habitat. Enfin, l'activité C relevait de la démarche prospective et des simulations.

La tâche A1 (état de l'art de la prospective) a donné lieu à la production du rapport R1 (*Etat de l'art et synthèse en matière de prospective*) disponible sur le site web d'Ethel (cf. infra). L'état de l'art, reposant sur l'analyse des diverses méthodes employées pour construire des scénarios prospectifs dans une quinzaine d'études prospectives en France et à l'étranger, a permis de dégager plusieurs pistes pour la méthode prospective dans ETHEL. En outre, des hypothèses sur l'évolution des principaux déterminants démographiques, socio-économiques, technologiques et réglementaires de l'avenir énergétique des transports et de l'habitat ont été esquissées.

Dans la tâche A2 (bilans énergétiques) nous avons mis au point une méthodologie de calcul des budgets émissions – énergie, pour le logement et les transports (BETEL, Budget Energie Transport Environnement Localisation). Concernant le logement la méthode permet de calculer le budget pour un logement type dans une zone donnée, sur la base de la zone climatique, du type (habitat individuel/collectif), du type de chauffage et de son rendement énergétique, et d'une modélisation du parc. Pour le transport l'innovation a consisté à appliquer une méthodologie éprouvée (programme européen MEET) aux résultats d'une enquête nationale sur les déplacements individuels et non directement à des trafics agrégés globaux. Cette tâche a donné lieu à la production du rapport R2 (*Bilans énergétiques Transport-Habitat et méthodologie BETEL*) disponible également sur le site web d'Ethel.

L'activité B consiste à modéliser les comportements en matière de transport, de localisations et d'habitat : un modèle de densité de localisations, actuellement calibré, opère l'articulation entre les comportements de transport et les choix d'habitat. Le modèle de logement est également calibré et recevra en entrée les résultats du modèle de localisation. Enfin, côté transport, sont inclus un modèle de mobilité à courte distance (ce qui relève plutôt du quotidien), un modèle spécifique de déplacements aériens (en forte croissance) et un modèle complémentaire de mobilité terrestre à longue distance. Cette activité touche à sa fin. Le rapport R3, en cours de rédaction, doit paraître fin juillet.

L'activité C repose sur un ensemble de scénarios, qui ont d'ores et déjà été élaborés. Le modèle prospectif, s'appuyant sur les modèles précédemment évoqués, permettra de quantifier en ordre de grandeur les conséquences de ces différents scénarios. Le rapport R4 doit paraître en septembre.



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
STITOU Driss, PROcédés, Matériaux, Energie Solaire-CNRS-UPR 8521- Tecnosud – 66100 PERPIGNAN
GICQUEL Renaud, Centre d'Energétique - Paris - 75272 PARIS Cedex 06
LALLEMAND André, INSA, CETHIL, Bâtiment 404, 20 avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE
OULD BOUAMAMA Belkacem, Lab d'Automatique Génie Informatique et Signal -59651 VILLENEUVE D ASCQ
PLUVIOSE Michel, CNAM 292 rue St Martin 75141 PARIS cedex 03
PONS Michel, LIMSI CNRS, BP 133 (bâtiment 508 Université), 91403 ORSAY CEDEX
STRUB Françoise, Université de Pau, LATEP, avenue de l'Université, BP 1155, 64013 PAU CEDEX
TAZEROUT Mohand, Lab de Génie des Procédés - Environnement – Agroalimentaire - 44602 ST NAZAIRE
TONDEUR Daniel, ENSIC-INPL, LSGC, 1 rue Grandville, BP 451 54001 NANCY CEDEX

Actions réalisées

Ce projet impliquait à l'origine 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.

Ses actions au cours des deux dernières années sont les suivantes :

- journée d'études SFT-Carnot organisée par D. Queiros-Condé à Nancy le 16 mars 2006
- école thématique organisée F. Strub à Pau du 6 au 9 juin 2005
- séminaires :
 - o CARNOT II organisé par M. Pons à Fontainebleau, du 26 au 28 janvier 2005
 - o CARNOT III organisé par A. Lallemand à Aussois du 24 au 26 avril 2006
- un numéro spécial IJTS (à la mémoire de B. Spinner) réalisé par M. Pons : vol 44, n° 12, décembre 2005

Des réflexions et propositions sont en cours d'élaboration tant dans le domaine des publications ainsi 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.

Résultats marquants

- Structuration et ouverture de la communauté : aux dix laboratoires se sont joints huit nouveaux sites (réseau de dix-huit correspondants) ; ouverture vers la francophonie, l'Europe et l'International.
- Quatre thèmes fédérateurs actifs : conduction instationnaire dans un mur, thermoéconomie, méthode constructale, thermodynamique en dimensions finies
- Trois autres thèmes en émergence : thermoacoustique, moteurs, second principe et exergie
- Production scientifique :
 - o 4 comptes rendus (Ecole ; séminaires ; journée)
 - o 5 publications (en référence à CARNOT)
 - o 1 numéro spécial IJTS.

Système électrique autonome de récupération de l'énergie des vagues



Responsable scientifique : Alain CLEMENT

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

Objectifs du projet

1. développer un démonstrateur à l'échelle 1/12 et le tester dans le bassin à houle du LMF
2. développer un modèle mathématique pour la simulation numérique de l'ensemble du process énergétique
3. développer des composants électrotechniques spécifiques et des méthodes de contrôle dédiées à la dynamique particulière de la récupération de l'énergie des vagues.

Les trois UMR ont collaboré sur ces objectifs, apportant chacune leur spécificité et leur appui dans leur domaine de compétence. Les contributions de chaque Laboratoire sont détaillées plus loin.

Les points 1 et 2 ci-dessus ont été en grande partie traités par le LMF, avec des interactions LMF/IRCCyN et LMF/SATIE principalement dans le choix des actionneurs (compétences SATIE) et des méthodes d'asservissement (compétences IRCCyN) ; on rappelle que dans chacun des trois Laboratoires on développe en parallèle de l'approche théorique et numérique une approche expérimentale nécessitant le développement de banc d'essais et de maquettes instrumentées.

L'IRCCyN et le LMF ont collaboré étroitement pour ce qui concerne l'étude des algorithmes de contrôle, en particulier pour la modélisation de ce sous-problème par la théorie de la commande optimale. Plusieurs réunions de travail ont eu lieu avec le SATIE (Rennes) afin d'échanger les points de vue sur cette question du contrôle pour l'optimisation de la production, et en particulier pour reformuler le problème dans le cadre de l'approche particulière développée au SATIE qui consiste à concevoir une génératrice électrique totalement intégrée à la mécanique du SEAREV, et fonctionnant donc en régime oscillant alterné à très basse vitesse, ce qui est singulier pour ce type de composant. Enfin, l'IRCCyN et le SATIE ont collaboré pour le choix des composants du banc d'essai IRCCyN (double-pendule, cf infra).

Travaux : pendant cette Action Concertée, les travaux ont porté essentiellement sur :

- Modélisation numérique du système, comprenant aussi bien l'interaction houle/flotteur externe que la chaîne mécanique interne de transformation de l'énergie. La modélisation de l'interaction houle/flotteur a été faite dans un cadre théorique d'écoulement de fluide parfait en régime linéaire stationnaire (approche fréquentielle) et/ou en régime linéaire instationnaire (approche temporelle) (th.A.Babarit). Une modélisation non-linéaire de l'interaction fluide/flotteur en domaine temporel a été développée par J.C. Gilloteaux dans sa thèse (fin 2006). Cette modélisation permettra de simuler le fonctionnement du système dans des états de mer agités à sévères et permettra donc d'affiner la prévision de production moyenne sur l'année par une meilleure prise en compte des périodes hivernales.
- Optimisation en utilisant la modélisation numérique linéarisée (cf-ci-dessus).
- Conception, montage mise au point d'un montage de double-pendule motorisé pour étude du contrôle.
- Développement d'algorithmes de contrôle discret.
- Etude d'un générateur électrique direct spécifique pour applications houlomotrices (1 thèse).
- Conception, fabrication intégration et mise au point de la maquette au 1/12 et des systèmes embarqués de mesure, de contrôle et de récupération d'énergie.
- Campagnes d'essais sur houle dans la grande cuve du LMF/HGO ; dépouillement et analyse des résultats.

Au-delà des publications, 4 thèses ont été passées dans les équipes sur le thème *Énergie des Vagues*.



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 Chimie Structurale Organique, Bat. 410, Université Paris-Sud ,91405 Orsay

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

En effet, la forte surface spécifique d'oxydes colloïdaux préparés par chimie des solutions ou procédés sol-gel (300 m²/g) permet 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.

Notre objectif de réaliser des nanoparticules fortement acides par greffage de fonctions sulfoniques a déjà été réalisé dans les années précédentes de cette étude. Nous avons synthétisé des nanoparticules d'oxydes sur lesquelles nous avons greffé des acides sulfophenylphosphoniques et sulfodifluorophosphoniques, caractérisés par une fonction sulfonique libre et de forte acidité tandis que la fonction phosphonate permettait un ancrage fort sur les nanoparticules. Les études suivantes ont donc porté sur la dynamique moléculaire et plus particulièrement la mobilité protonique à la surface des nanoparticules, particulièrement dans des conditions anhydres (matériaux déshydratés à 150°C). Des caractérisations approfondies au moyen de la résonance magnétique nucléaire, des mesures de temps de relaxation magnétique nucléaire (proton ¹H) ont permis de mettre en évidence que le mouvement de transport protonique à la surface des oxydes est significatif même en conditions anhydres et qu'il se fait selon un mécanisme de Grotthus, c'est-à-dire par rotation des molécules acides greffées à la surface des nanoparticules et transfert de proton entre elles. Malheureusement, des techniques permettant de mesurer les phénomènes de diffusion à grande échelle ainsi que la mesure macroscopique de conductivité montrent le rôle bloquant du transport intergranulaire qui n'est efficace qu'en présence d'eau.

Ces travaux montrent donc la possibilité de fabriquer des conducteurs protoniques à température intermédiaire (100°C-150°C) mais à condition de fabriquer des membranes texturées et d'optimiser les phénomènes de transport aux joints de grains. Il s'agit donc de développer des nanoparticules anisotropes (fibres, plaquettes) pour favoriser des plans de cohérences entre elles et limiter le nombre de sauts intergranulaires. D'autre part nous abordons 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.

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



Responsable scientifique : Régine BASSEGUY

BASSEGUY Régine, BERGEL Alain, ETCHEVERRY Luc, MONNA Jean-Pierre, BOUCHER Aude-Claire (Post-doc financé par l'ACI, 6 mois), Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, Institut National Polytechnique de Toulouse, Site Basso Cambo, 5 rue Paulin Talabot – BP 1301, 31106 TOULOUSE
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 sur l'intégration d'une catalyse enzymatique dans la pile à combustible PEM. La catalyse de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène par une enzyme devrait permettre 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. 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, est 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.

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

Tâche 1 : Développement d'un banc de tests performant

Dans ce projet, nous développons nous-mêmes un banc de tests de piles à combustible le plus flexible possible et le plus instrumenté possible ; l'ambition étant d'être capables de faire varier les modes de pilotage de la pile à combustible et d'automatiser tous les tests à mener. Nous avons recruté un ingénieur pour le développement de la programmation du banc. Pour autant, afin d'être opérationnel et d'avancer sur la faisabilité du concept de biocatalyse, un banc de tests simplifié a été implémenté au LGC en attendant la finalisation de ce banc.

Tâche 2 : Partie expérimentale

Après les premières manipulations au LGC qui ont consisté à relancer une cellule commerciale, à tester différents assemblages électrode-membrane-électrode contenant différentes charges en platine et qui ont montré l'importance de mettre au point une bonne méthodologie d'injection de la solution enzymatique (système, lieu, moment d'injection ...), des expériences de type analytique ont été réalisées en milieux aqueux pour démontrer la catalyse enzymatique sur des électrodes E-TEK[®] (GDE LT 140E-W, charge : 0,5 mg/cm² de platine), classiquement intégrées dans les piles à combustible. L'enzyme utilisée est la laccase de *Trametes Versicolor* qui fonctionne à des pH acides. Malgré des densités de courant faibles, les gains en présence du biocatalyseur sont réels, ce qui est très prometteur pour son insertion en milieu gazeux. La prochaine étape consistera à utiliser l'électrode E-TEK comme une électrode à diffusion gazeuse immergée en milieu aqueux, pour ce faire un dispositif a été dessiné (A.C. Boucher, J.P. Monna) et réalisé dans le service technique du LGC.

Tâche 3 : Partie modélisation

Les méthodes de caractérisation des piles à combustible proposées par le LEEI, à savoir l'exploitation couplée de balayages en courant de fortes amplitudes à basses fréquences et de spectroscopies d'impédance, ont été mises en œuvre au LGC sur la cellule commerciale. Ces résultats expérimentaux vont permettre de paramétrer le modèle Bond Graph du LEEI et constituent une base de données de référence pour évaluer l'impact de la catalyse enzymatique sur le fonctionnement de la pile à combustible.

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



Responsable scientifique : Dominique BERNARD

BERNARD Dominique, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, 87 Av du Dr A SCHWEITZER F-33608 PESSAC CEDEX
ADLER Pierre, UPMC – Sisyphe, 4 place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05
GOUZE Philippe, Université de Montpellier 2, Laboratoire de Tectonophysique, 300, avenue du Prof. Emile Janbreau 34095 MONTPELLIER CEDEX 5
MARTINEZ Isabelle, Equipe Physico-chimie des fluides géologiques, IPGP, 4 place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05
MOUCHE Emmanuel, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ UMR 1572, Centre de Saclay, Orme des Merisiers, Bât.701, 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX
RENARD François, LGIT, Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, UMR 5559, Université Joseph Fourier, BP 43, 38041 GRENOBLE
SCHOTT Jacques, LMTG, Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, UMR 5563, 20 rue du Tourmalet, 31500 TOULOUSE

Pour décrire le processus de séquestration géologique du CO₂ il est commode de distinguer quatre grandes phases dans la vie d'un site géologique sélectionné : **Phase 0** : Ante injection. Elle détermine l'état initial (surtout important dans le cas des réservoirs d'hydrocarbures en fin d'exploitation). **Phase 1** : Injection. Sa durée est de quelques dizaines d'années. **Phase 2** : Relaxation. C'est le retour à l'équilibre après l'arrêt de l'injection. Sa durée est également de quelques dizaines d'années. **Phase 3** : Séquestration. Sa durée n'est pas fixée *a priori*, certainement plusieurs milliers d'années.

La séquestration du CO₂ peut être envisagée suivant plusieurs modalités : Piégeage hydrodynamique sous forme de gaz immobilisé, piégeage par dissolution dans les phases liquides en place (saumure et/ou hydrocarbures) et piégeage minéral où le CO₂ est fixé en le transformant en carbonates. Pour ce dernier, il semble probable qu'une séquestration minérale efficace sera uniquement obtenue à partir de silicates sodiques, calciques, magnésiens ou ferreux qui, tout en étant réactifs vis-à-vis des fluides riches en CO₂ et présents en grande quantité à la surface du globe, présentent seuls le double avantage : 1) de fournir sans apport de CO₂ les cations (Ca, Mg, Fe, Al) nécessaires à la précipitation de minéraux carbonatés et 2) par leur dissolution de consommer les ions H⁺ du fluide, favorisant ainsi la précipitation des carbonates. Les cinétiques mises en jeu sont lentes à l'échelle des processus industriels de la séquestration du CO₂ (phases 0, 1 et 2) mais compatibles avec la perspective de l'évolution à long terme (phase 3) du CO₂ injecté. Le projet "**Séquestration de CO₂ à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés**" traite des évolutions du réservoir pendant la phase 3 en vue d'estimer l'efficacité globale de la séquestration minérale dans un réservoir silicaté.

Quatre échelles spatiales sont considérées par les équipes participantes : **Nanométrique** (Interface solution-cristal). Les paramètres cinétiques et thermodynamiques des complexes aqueux, phases solides et interfaces impliqués dans les réactions de séquestration sont étudiés à partir de modélisations théoriques et expérimentales complémentaires (TPHY, LMTG, IPGP et LGIT). **Micrométrique** (Echelle du pore). Les modèles de transport réactifs à l'échelle du pore utilisent les paramètres obtenus à l'échelle précédente. Ils visent le passage de cette échelle à celle de la carotte en utilisant des méthodes numériques performantes et des caractérisations précises de la micro géométrie (ICMCB, UPMC et TPHY). **Millimétrique** (Echelle de la carotte). A cette échelle les milieux poreux complexes sont devenus des roches où les lois macroscopiques de transport s'appliquent et où les propriétés macroscopiques (porosité, saturation, perméabilité, etc.) ont un sens. Les équations déterminées lors du passage de l'échelle du pore à l'échelle de la carotte peuvent être testées par comparaison avec les expériences (TPHY, LMTG, IPGP, LGIT, UPMC et ICMCB). **Métrique** (Hétérogénéités). Cette échelle est la dernière avant celle du modèle complet de réservoir. Le but visé 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 (LSCE).

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



Responsable scientifique : Bernard BONNETOT

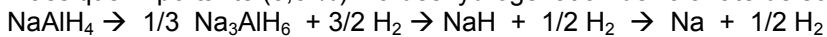
BONNETOT Bernard, UCBL 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Bâtiment Berthollet, 43 Bd du 11 nov. 1918, 69622 VILLEURBANNE

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, principalement pour les applications embarquées.

Parmi les composés potentiellement candidats pour cette utilisation, NaAlH_4 a été choisi en raison de sa réversibilité dans des conditions de température et de pression modérées, associées à une capacité massique importante (5,5 %). La déshydrogénation de l'alanate de sodium s'opère en trois étapes :



Ces trois étapes conduisent à des équilibres thermodynamiques dont toutes les grandeurs thermodynamiques ont été déterminées. Le point important actuellement est d'améliorer les conditions cinétiques de la réversibilité d'absorption-désorption de l'hydrogène.

Deux types de synthèses ont été utilisées : l'une en utilisant des précurseurs organométalliques conduisant à un dépôt de nano particules métalliques sur l'alanate, l'autre par réaction en phase solide entre l'alanate de sodium et un dérivé chloré du titane.

Désorption thermique : la désorption se produit aux alentours de la température de fusion de NaAlH_4 (181°C) pour la phase non catalysée. La désorption thermique de l'alanate dopé au Ti est observée à plus basse température (125°C).

L'échantillon d'alanate dopé Ti a été soumis à quatre cycles d'absorption/désorption d'hydrogène. Dans ces conditions, la quantité attendue d'absorption/désorption réversible dans l'alanate de sodium est de 5.5 wt %. Nos résultats montrent que la capacité réversible de nos échantillons est de 2.2 wt % après quatre cycles d'absorption/désorption, c'est-à-dire 40 % de la capacité attendue.

La courbe cinétique d'absorption montre deux étapes, à relier probablement à la formation consécutive de Na_3AlH_6 et NaAlH_4 . La cinétique de réaction est comparable à celle montrée par d'autres auteurs.

Les observations MET sur NaAlH_4 -4%Ti préparé en solution, non-cyclé montrent que l'échantillon n'est pas homogène et qu'en particulier la répartition du titane n'est pas uniforme, contrairement au sodium et à l'aluminium. Après cyclage, la morphologie des particules change drastiquement, conduisant à une meilleure répartition du titane.

Concernant les échantillons d'alanate préparés par broyage mécanique, la morphologie des poudres d'alanate activées est très différente de celle des autres échantillons et une corrélation entre l'aluminium et le titane semble être déjà présente dans les échantillons avant cyclage.

Les seuils de référence d'alliage Al-Ti et de certains échantillons ont été étudiés sur des alliages TiAl_3 , TiAl et Ti_3Al . Ils montrent des signatures très différentes, qui correspondent à des environnements du Ti différents. Dans TiAl_3 , le seuil est un peu moins structuré, ce qui indique la présence de petits clusters de TiAl_3 , le titane est environné en première couche d'Al, tandis que dans TiAl et Ti_3Al , il a des premiers voisins Al et Ti. Une information intéressante concerne les différentes méthodes de préparation des alanates dopés au Ti. Dans le cas de celui préparé par voie liquide, le seuil d'absorption ressemble à celui de TiCl_3 préparé à partir du chlorure de Ti mais il est différent de celui présenté dans d'autres publications. Ceci révélerait peut être une oxydation ou un hydroxyde de Ti. En tout cas, cela montre sa grande réactivité. Par contre pour les échantillons préparés par broyage mécanique de TiCl_3 et alanate, les seuils d'absorption ressemblent à ceux d'un alliage (intermédiaire entre TiAl_3 et TiAl).

La microscopie électronique montre que les deux méthodes de synthèse conduisent à du titane bien dispersé mais avec des formes de particules différentes. En particulier après broyage comme après plusieurs cycles d'hydrogénation des particules plutôt sphériques sont observées.

Cette étude des différences entre les échantillons selon leur préparation en utilisant les techniques et les protocoles développés montre que l'environnement du titane et sa liaison avec l'aluminium semble une réponse clé à la réversibilité et à la stabilité des alanates de sodium catalysés.

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



Responsable scientifique : Pascal BRAULT

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

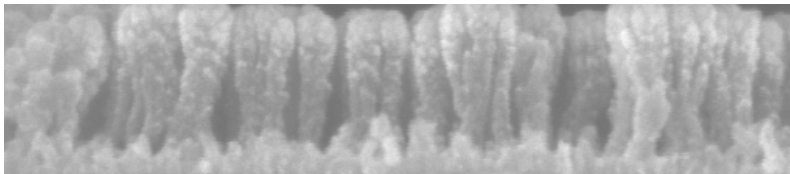
ROUALDES Stéphanie, DURAND Jean, Institut Européen des Membranes UMR5635 CNRS - Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER CEDEX 5

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, mais aussi par imprégnation chimique directement sur membrane E-Tek. La membrane protonique est réalisée par CVD plasma.

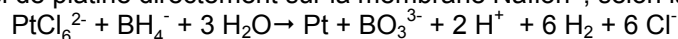
Les travaux de l'IEM concernent l'élaboration par PECVD (à partir d'un précurseur à base de groupes échangeurs de protons) et la caractérisation de membranes conductrices protoniques. Dans les meilleures conditions de synthèse, les membranes PECVD présentent des stabilités chimique et thermique élevées, un niveau de conduction protonique satisfaisant et un faible cross-over en combustible par comparaison à des membranes conventionnelles commerciales telles que le Nafion®. Des demi piles à combustible ont été fabriquées par dépôt de membranes PECVD sur des électrodes recouvertes de platine déposé par pulvérisation plasma. L'adhérence des membranes PECVD sur les électrodes est parfaite du fait de la forte compatibilité entre les différents matériaux plasma. Cette parfaite adhérence entre les différentes couches actives des piles à combustible "plasma" est une garantie d'un bon fonctionnement de ces systèmes. D'ailleurs, les premiers tests de caractérisation des demi piles « plasma » sont prometteurs.

Le LACCO et le GREMI ont poursuivi leurs investigations sur l'élaboration des électrodes par diverses techniques. Le développement de la pulvérisation plasma a permis de réaliser des électrodes par co-pulvérisation Pt- Carbone. Des structures poreuses sous forme de nanocolonnes décorées par des agrégats



de platine sont obtenues. La structure interne de ces nanocolonnes est en cours d'analyse. Elles pourraient être composées de nanotubes imbriqués.

Classiquement, les électrodes de piles à combustible sont préparées par enduction d'une encre catalytique contenant la poudre catalytique et du Nafion®, afin d'assurer une bonne interface membrane/électrode. Cependant, l'ajout de Nafion® conduit à l'augmentation de l'épaisseur de l'électrolyte et donc de la résistance de transfert ionique. De plus, la zone de triple contact (contact catalyseur/électrolyte/support conducteur) n'est pas réalisée pour toutes les nano particules de platine : une partie du platine n'est pas utilisée. Pour éviter ces problèmes, le LACCO a développé une méthode de préparation de catalyseur consistant à utiliser une cellule de dépôt bi compartimentée : du K₂PtCl₆ est dissout dans un compartiment et du NaBH₄ dans l'autre. Les deux compartiments sont séparés par une membrane Nafion®. La traversée de la membrane par les ions BH₄⁻ permet la réduction du sel de platine directement sur la membrane Nafion®, selon la réaction :



Des études par RBS, MET et voltammétrie cyclique ont permis de montrer que la majorité du platine se déposait en surface de la membrane, même si des particules de Pt pénètrent de quelques µm à l'intérieur de la membrane. Les particules obtenues ont une taille moyenne de 7 nm, mais présentent une distribution de taille relativement large (2 à 14 nm). Ces systèmes ont montré une activité électrochimique acceptable vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Cependant, il est certainement possible d'améliorer les résultats par exemple en modifiant la surface de la membrane pour la rendre plus rugueuse et ainsi permettre l'augmentation de la surface active du dépôt de catalyseur. Un traitement plasma de la membrane pourrait ainsi être approprié pour optimiser ce procédé.

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



Responsable scientifique : Michel CASSIR

CASSIR Michel, RINGUEDE Armelle, ENSCP, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 PARIS Cedex 05
PIJOLAT Christophe, VIRICELLE Jean-Pierre, ENSM-SE, Laboratoire de Procédés en Milieux Granulaires, 158 Cours Fauriel, 42023 SAINT ETIENNE Cedex 2
BASSAT Jean-Marc, ICMCB, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 PESSAC Cedex
ANSART Florence, LENORMAND Pascal, 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, LSGS, Parc de Saurupt, 50042 NANCY Cedex

L'objectif de ce projet est d'abaisser la température de fonctionnement des SOFC, privilégiant la mise en forme et la recherche de nouveaux matériaux du cœur de pile. La voie choisie inclut l'obtention de couches minces micro- ou nano-structurées d'électrolyte par des techniques innovantes et l'adaptation de matériaux cathodiques, notamment à conduction mixte, permettant de réduire les surtensions de réduction de l'oxygène. Lors d'une première étape, les différentes équipes ont mis en œuvre leurs propres techniques d'élaboration de couches minces (sol-gel, pulvérisation cathodique ou PVD, sérigraphie, dépôts par couches atomiques ou ALD) sur différents substrats, notamment, des électrodes poreuses élaborées par l'un des partenaires ou acquises dans le commerce (manganite de lanthane dopé au strontium, nickelate de lanthane ou cermet Ni/SZ) ou des électrolytes massifs. Ces couches ont été caractérisées par des techniques d'analyse structurale et morphologique, ainsi que par spectroscopie d'impédance. Les propriétés électriques diffèrent pour des couches ultraminces, de l'ordre du μm , par rapport à celles des couches épaisses ou des échantillons massifs. L'influence de l'épaisseur des dépôts a été montrée sur des dépôts de YSZ par ALD. Une analyse détaillée sur des systèmes bi-couches CGO/YSZ a été réalisée par spectroscopie d'impédance, montrant l'influence prépondérante de YSZ (pour des épaisseurs 5 fois plus faibles que celles de CGO).

Lors de la deuxième année du projet, nous nous sommes attachés à mieux coordonner nos différentes actions, notamment en se focalisant sur des configurations permettant de comparer les couches minces appliquées par les techniques mentionnées et à qualifier les interfaces. Nous avons testé les performances électriques de nombreuses demi-cellules fabriquées conjointement par l'ensemble des partenaires, associant couche mince d'électrode et couche épaisse du même matériau. Il a été montré dans un premier temps le bénéfice apporté par une couche épaisse poreuse déposée sur une couche mince de 80 nm : la résistance associée aux électrodes est réduite d'un facteur 1,5. Concernant la technique de dépôt de la couche épaisse, le dépôt par peinture semble plus performant par rapport à celui par sérigraphie.

Un autre résultat très important concerne plus spécifiquement la configuration électrochimique pour tester ces demi-cellules : dispositif non symétrique, que ce soit en terme de surface de contact et de nature des matériaux d'électrode. La comparaison des mesures effectuées dans ces conditions a permis de valider cette configuration. Un exemple de diagrammes d'impédance obtenus dans les deux cas est présenté sur la figure 1 : l'électrode ponctuelle de platine ne donne pas de contribution additionnelle significative au vu des valeurs des résistances obtenues.

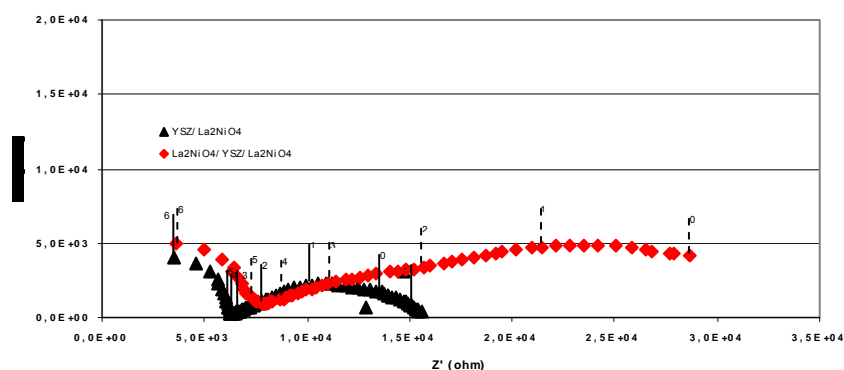


Diagramme d'impédance à 610°C, 50 mV, sous air de La_2NiO_4 déposée sur YSZ par trempage puis recuit à 1000°C durant 2 heures pour un échantillon symétrique et non symétrique

Cette deuxième année nous a permis de mieux appréhender les phénomènes aux interfaces liés à la présence de mono- ou bi-couches minces dans les configurations en demi-cellules et d'affiner l'outil de caractérisation des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance. A partir des résultats obtenus, il sera maintenant plus aisé de réaliser des demi-cellules plus adaptées à l'application requise et, par la suite, des cellules complètes à anode support qui montreront la faisabilité des systèmes SOFC incluant des couches minces.



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

Les menaces de dérèglements climatiques dus aux émissions de Gaz à Effet de Serre (EGES), la raréfaction des énergies fossiles faciles à transporter et à utiliser, la grande dépendance énergétique de toutes nos sociétés, développées ou non, justifient des études très précises et très concrètes sur la production d'énergies sans EGES dont fait partie l'énergie nucléaire de fission. Des équipes du CNRS travaillent sur ce sujet et notamment sur les différents types de réacteurs nucléaires capables de produire durablement une partie significative de l'énergie nécessaire au niveau de la planète, de même que sur les différentes contraintes de déploiement de cette énergie : l'étude des scénarios de déploiement est l'objet d'une des actions du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS.

Les filières actuelles consomment essentiellement l'uranium-235, seul noyau fissile naturel et présent à 0,7 % dans le minerai d'uranium (99,3 % est de l'uranium-238). Pour faire fissionner une tonne de matière, il est nécessaire d'extraire 200 tonnes d'uranium naturel, soit un taux d'utilisation du minerai très faible. Les réserves estimées d'uranium (environ 16 millions de tonnes) ne permettent pas d'envisager un déploiement durable d'une énergie nucléaire significative au niveau mondial basé sur les filières à uranium enrichi. L'essentiel du minerai (^{238}U ou ^{232}Th) ne fissionne pas, mais quand il capture un neutron, il produit un noyau susceptible de fissionner, dit « fissile », qui produira donc de l'énergie : $\text{U-238} + n \rightarrow \text{Pu-239}$ et $\text{Th-232} + n \rightarrow \text{U-233}$. On parle alors de régénération ; dans ce cas, tout le minerai (dit alors « fertile ») est utilisé, et le problème des réserves est réglé pour des millénaires.

Le cycle uranium nécessite, pour atteindre la régénération, d'avoir des neutrons de haute énergie (réacteurs à neutrons rapides ou RNR). Le déploiement de tels réacteurs est pénalisé par un inventaire important en matière fissile : le démarrage d'un RNR U/Pu mobilise tout le plutonium produit par un réacteur actuel pendant 50 ans de fonctionnement (environ 12 tonnes). Là encore, il est impossible d'assurer un déploiement rapide du nucléaire basé sur cette seule filière.

Le cycle thorium permet quant à lui de réduire drastiquement la masse de matière fissile nécessaire au démarrage. Avec les 12 tonnes de matière fissile citée précédemment, on peut démarrer au moins quatre réacteurs au thorium (contre un seul RNR) et on est ainsi plus à même de s'adapter à de brutales variations de la demande d'énergie nucléaire. La principale difficulté du cycle thorium réside dans le fait que le combustible doit être retraité très régulièrement. Le concept de réacteur à sel fondu (combustible liquide) est tout à fait adapté à l'utilisation du cycle thorium, puisqu'il permet de traiter le combustible en continu.

Les travaux effectués dans le cadre du programme Energie portent sur les études de scénarios, qui permettent de quantifier en détail tous les paramètres d'un parc de réacteurs faisant appel à diverses technologies. On s'intéresse notamment à quantifier les quantités de matières envoyées aux déchets, selon la mise en œuvre ou non de la transmutation, ou selon le cycle utilisé (uranium ou thorium). On s'intéresse également à dimensionner les usines de retraitement afin d'assurer une transition continue entre les réacteurs actuels et les réacteurs du futur. L'impact sur les usines du cycle des diverses filières envisagées est également quantifié (chaleur des combustibles usés ou frais, doses gamma, neutrons, alpha, ...).

La mise en service de réacteurs électrogènes basés sur la fusion doit enfin être envisagée dans les études de scénarios. Dans le cas où ils remplaceraient les réacteurs à fission, il y aurait des impacts importants sur la production de déchets ultimes de ces derniers, puisque tout l'inventaire des réacteurs deviendrait des déchets à gérer. La transition fission \rightarrow fusion est donc intéressante à étudier dans son ensemble.

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



Responsable scientifique : Pierre DESTRUEL

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

Pour obtenir un rendement de conversion élevé dans une cellule photovoltaïque organique, après absorption de la lumière et création d'un exciton, les charges électriques doivent se dissocier rapidement avant de se recombiner. Cela n'est possible que si les mobilités des porteurs μ_h et μ_e sont suffisamment grandes.

Pour bien comprendre la stratégie scientifique développée dans cette ACI, nous devons d'abord rappeler les quatre différentes étapes qui conduisent du photon aux charges électriques disponibles sur les électrodes de la cellule. La première étape consiste à absorber la lumière qui pénètre dans la cellule à travers une électrode transparente en ITO. Le coefficient d'absorption des matériaux organiques (ou bien l'épaisseur des couches) doit être suffisamment grand(e) pour que la totalité de la lumière soit absorbée avec comme résultat la création d'excitons. Or l'énergie de liaison des excitons E_{ex} dans les matériaux organiques est trop grande pour obtenir une dissociation à température ambiante. La séparation des charges est assurée par la force associée au champ électrique local qui se développe à la jonction entre les deux semi-conducteurs, un donneur et un accepteur.

Les excitons doivent diffuser jusqu'à cette jonction (étape 2). Or ils ne peuvent se déplacer que sur des longueurs de quelques dizaines de nanomètres. Les couches organiques ne doivent donc pas être trop épaisses. Pour obtenir la dissociation (étape 3), des conditions sur les valeurs des HOMO et LUMO doivent être respectées. Les matériaux utilisés doivent donc présenter un diagramme de bande d'énergie convenable pour l'application visée. Enfin les charges libres générées au sein de la cellule doivent diffuser jusqu'aux électrodes (étape 4). Pour obtenir un bon rendement de conversion photovoltaïque, chacune de ces quatre étapes doit être optimisée. Pour cela il est intéressant de mettre en œuvre les composés organiques qui présentent les plus fortes mobilités électriques.

Une source photovoltaïque, constituée de quelques cellules organiques, délivre une puissance électrique qui, pour être optimisée tant en production qu'en consommation, doit faire appel à un étage d'adaptation, communément constitué d'un convertisseur statique et d'une loi de commande type « Maximum Power Point Tracking » (MPPT) appropriée. Ainsi, traiter l'énergie électrique au plus près des cellules productrices doit apporter un gain important en rendement de la totalité de la chaîne de conversion, ainsi qu'une augmentation de la fiabilité. C'est en prenant en compte toutes ces considérations que nous avons fédéré des laboratoires de chimie (CRPP – LCC) pour préparer les matériaux requis et des laboratoires du STIC (LGET – LAAS) pour la fabrication des composants, leur caractérisation et la réalisation d'un convertisseur statique en sortie de la cellule.

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 CO_2 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 la cinétique chimique, les vitesses de propagation laminaire, la stabilité et la structure des flammes turbulentes des mélanges de méthane, d'hydrogène et d'air en fonction de la richesse et de la température du mélange ainsi que de la pression. Un schéma cinétique pour l'oxydation du mélange $\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{Air}$ a été déterminé et validé. Il comporte 22 espèces et 250 réactions chimiques et a été intégré dans des codes de calculs d'écoulements réactifs comme FLUENT et CFX. En parallèle, les vitesses de propagation laminaire des flammes de mélanges $\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{Air}$ ont été déterminées expérimentalement, en fonction de la richesse et de la pression. Les effets du taux d'enrichissement en hydrogène et de la pression ont été mis en évidence expérimentalement et simulés numériquement. Les limites de stabilité des flammes turbulentes de prémélanges de CH_4 et d'air contenant diverses proportions d'hydrogène ont été déterminées dans une configuration de chambre de combustion où la flamme est stabilisée par swirl et par conséquent est proche des configurations de chambre de combustion de turbines à gaz. Les effets du taux d'enrichissement en hydrogène, de la température du prémélange et de la pression dans la chambre sur les domaines de stabilité ont été déterminés. La structure des flammes turbulentes de prémélanges $\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{Air}$ est 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. Des paramètres essentiels pour l'analyse de la combustion turbulente prémélangée, telles que la densité de flamme, les corrélations entre les courbures et les épaisseurs des flammelettes, ont été déterminés. Ces résultats expérimentaux détaillés constituent une base de données unique pour la validation des différentes approches en modélisation et simulation numérique de ces mêmes flammes. Dans le cadre du projet, un modèle de combustion turbulente ne faisant pas l'hypothèse de la chimie rapide est développé. Le projet a aussi été le point de démarrage de plusieurs autres études permettant d'élargir les recherches aux mélanges contenant du CO_2 . Une nouvelle étude consacrée au gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est également en cours de démarrage.



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 réalisés 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 produits dans des procédés d'absorption gaz-liquide et d'adsorption a été réalisée. 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 et 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. Parallèlement, des mesures ont été réalisées avec des zéolites qui ont une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée. La mise en œuvre est en lit et la désorption est électrothermique assistée du vide (procédé VTSA). Les résultats sont très bons en capture. Les mécanismes de désorption ont été étudiés et sont maintenant bien compris. Le procédé peut être optimisé et comparé aux procédés aux amines. 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. Les deux modèles développés (1D et 2D) sont très satisfaisants. En particulier le modèle 1D permet de représenter toutes les étapes du cycle. 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

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



Responsable scientifique : Anne JULBE

JULBE Anne, AYRAL A., SALA B. (AREVA NP), LACROIX O. (AREVA NP), WILLEMIN S. (AREVA NP)
 Institut Européen des Membranes, UMR 5635 CNRS-ENCSM-UM2, Université Montpellier II, 34095 MONTPELLIER
 Cedex 05.
 TAKENOUTI Hisasi, KEDDAM Michel, DESLOUIS Claude, 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)

L'électrolyse de l'eau à haute température est une technique souple et non polluante de production de H₂, qui peut être envisagée en aval d'une centrale nucléaire fournissant la chaleur et l'électricité nécessaires. Ce procédé, considéré comme attractif dans le passé, est limité par des problèmes de tenue des matériaux de structure au-delà de 800°C. En effet, l'électrolyte utilisé, YSZ, a une conductivité O⁻ suffisante seulement au-dessus de 750°C - 800°C. Des études technico-économiques récentes (J.P. PY et S. de PERTHUIS- AREVA NP) montrent qu'à ces températures, le coût d'une installation industrielle nécessitant des matériaux très spéciaux serait prohibitif. Ce projet cible donc la réalisation et l'évaluation d'une cellule d'électrolyse fonctionnant dans la gamme 400-800°C, c'est à dire le développement : i) d'un électrolyte à conduction protonique présentant une conductivité élevée et une bonne stabilité dans les conditions de fonctionnement sélectionnées, et ii) d'électrodes poreuses favorisant la dissociation de l'eau et une bonne diffusion des espèces gazeuses, en particulier au niveau de l'anode, pour réduire les surtensions.

A partir de l'étude bibliographique nous nous sommes orientés sur des structures perovskites et plusieurs dopants ont été sélectionnés. Les méthodes de chimie douce ont été mises en oeuvre pour leur synthèse, sous forme de poudre puis de pastilles frittées, présentant des compositions, structures, taux de densification et texture contrôlés. Les analyses par MEB, DRX, et les études dilatométriques ont permis d'élaborer (entre 1450 et 1500°C) une série de pastilles présentant des caractéristiques intéressantes. L'influence du taux de densification (88 - 98%) (en collaboration avec P. GOEURIOT, ENSM -St Etienne), du dopant de la perovskite et des additifs de frittage sur le taux d'insertion du proton via l'eau a été étudiée par spectroscopie Raman (en collaboration avec P. COLOMBAN, LADIR-Thiais) et thermogravimétrie. Une insertion réversible des espèces protonées mobiles (telles que H⁺ et OH⁻) a ainsi été démontrée. Le taux de remplissage des lacunes peut atteindre 100% et sa vitesse dépend de la compacité des pastilles.

Parallèlement, une cellule d'électrolyse spécifique a été construite, qui permet de réaliser les études électrochimiques jusqu'à 800°C. Une première série de mesures a été effectuée en mono-gaz : gaz inerte, oxygène et vapeur d'eau. Les résultats démontrent qu'un bon compromis entre le taux d'insertion et la mobilité des espèces protonées est nécessaire à l'obtention de performances intéressantes entre 450°C et 650°C. Au-delà de 650°C, la perovskite est un conducteur mixte O⁼ et H⁺. L'interprétation et la modélisation des spectres d'impédance permettent de séparer la conduction intra-grain et aux joints de grains (Figure 1). Le suivi de la capacité permet d'appréhender les phénomènes de diffusion des espèces protonées en fonction du mode d'insertion d'eau. La synthèse des premières électrodes de type cathodique, sous forme de cermet déposé sur l'électrolyte, a été réalisée.

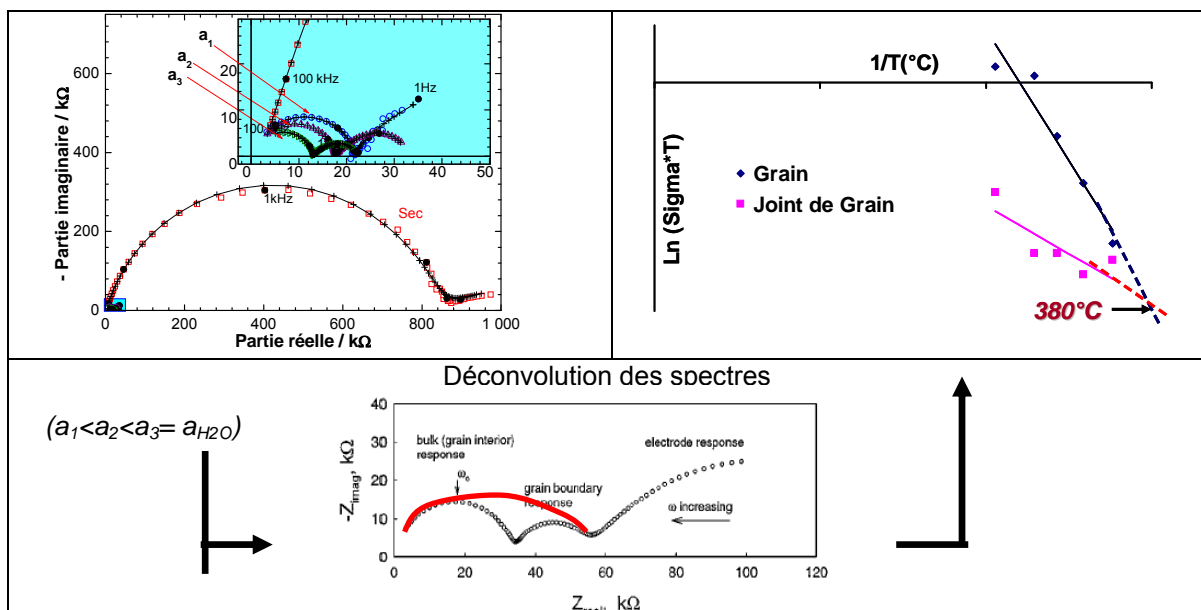


Figure 1 : Diagrammes de Nyquist obtenus avec des activités variables en vapeur d'eau « a ». Détermination de la conduction intra-grain et aux joints de grains après modélisation

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
HABERSCHILL Philippe, Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), UMR 5008, INSA, Bâtiment Sadi Carnot, 20 Avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE CEDEX
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

La plupart des réseaux de froid utilisent actuellement un fluide de transport monophasique qui est de l'eau glycolée pour les températures négatives ou de l'eau 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 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 °C²².

Dans un premier temps, le MSC a recherché des couples paraffine/polymère pouvant former des particules de gel à changement de phase. Les paraffines sélectionnées sont : le tétradécane, le pentadécane, l'hexadécane et une paraffine commerciale : le NORPAR 15 (mélange de quatre paraffines) d'un coût plus abordable. Pour les polymères, le choix s'est porté sur des polymères di-block ou tri-block, de trois poids moléculaires différents. Les études calorimétriques faites au LaTEP confirment les valeurs de la littérature concernant les températures et enthalpies de fusion des paraffines pures. Le NORPAR a une température de changement de phase proche de celle du tétradécane, mais une énergie beaucoup plus faible (134 J/g). La combinaison du gel avec la paraffine entraîne un élargissement des plages de changement de phase avec cependant une surfusion faible (2 K environ).

Le MSC a également procédé à des tests d'exsudation de la paraffine et de caractérisation rhéologique, après cyclage thermique, des particules obtenues soit par broyage d'un ensemble massif, soit par un procédé original de production de billes calibrées. Tous ces tests ont donné des résultats positifs. En complément à ces études préliminaires, le MSC a également procédé à des analyses de comportement thermique du produit en cuve agitée à température évolutive. Le changement de phase était suivi par spectroscopie IR. Globalement, les résultats confirment ceux obtenus en calorimétrie différentielle à balayage avec, en plus, des informations sur la cinétique thermique. Une modélisation du processus est en cours.

Le LETH a travaillé sur deux installations de test d'écoulement du coulis : un banc d'essais conçu pour faire circuler les particules sans contact avec une pompe grâce à un système Venturi ; un banc d'essais plus classique dans lequel le fluide est mis en circulation par des pompes de divers types. L'idée originale du Venturi a prouvé son efficacité de transport. En revanche, cette solution apparaît peu économe énergétiquement. Le banc classique a permis de mettre en évidence la fragilité des particules réalisées avec un polymère à bas poids moléculaire (comportement de fluide visco-élastique selon les études du MSC). Au contraire, les tests réalisés avec un polymère à haut poids moléculaire (comportement de solide visco-élastique – MSC) sont très encourageants. Ils ont permis de faire une première analyse des différents types d'écoulement et de mettre en évidence un écoulement à "poches de particules".

La modélisation du comportement de systèmes de climatisation faite par le CETHIL confirme la supériorité d'un frigoporteur diphasique de type coulis de glace ou de paraffine sur les frigoporteurs monophasiques (gain énergétique de l'ordre de 15 %). Par ailleurs, le banc d'essais conçu pour l'étude thermique locale en échangeur à plaques du coulis de paraffine est réalisé. Les essais de qualification ont commencé.

²² Le coulis stabilisé est formé de particules millimétriques d'un matériau à changement de phase emprisonné dans un réseau de polymère organique (ensemble formant un gel) mises en suspension dans un liquide à basse température de changement de phase.

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) fournis par l'équipe de Toulouse. Un accent particulier est mis sur le rôle des phases minérales (équipe de Strasbourg). 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 : équipes de St Avold, Albi et Nancy) couvrant l'ensemble des situations rencontrées dans la plupart des réacteurs réels (du lit fixe au lit fluidisé).

La démarche générale de l'étude repose sur quatre étapes réparties sur les trois années de projet :

- Etape 1 (2004-2005) : pyrolyse de trois classes de biomasses modèles (cellulose, lignine et hémicellulose) issues de procédés de préparation différents.
- Etape 2 (2005-2006) : pyrolyse de biomasses reconstituées (mélanges des composés modèles précédents). Recherche de premières lois prévisionnelles de comportement pyrolytique.
- Etape 3 (2005-2006) : pyrolyse de biomasses réelles (de compositions globalement identiques aux biomasses reconstituées). Recherche de secondes lois prévisionnelles.
- Etape 4 (2006-2007) : comparaison des lois prévisionnelles précédentes et ajustement. Interprétation des écarts (interactions entre biomasses modèles, rôle des cendres, ...). Comparaison selon le mode de chauffage (four à image en pyrolyse très rapide ; four à chute en pyrolyse rapide ; thermogravimétrie en pyrolyse lente). Conclusions : liens entre structure et composition – réactivité – sélectivité (fractions carbon-huiles-gaz obtenues et compositions gazeuses). Rôle catalytique de minéraux volontairement introduits et interprétation. Transposition des résultats obtenus en laboratoire aux situations de réacteurs réels (lits fixes, fluidisés, transportés, ablatifs).

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, PERROTIN Christophe, LE QUERE Patrick, LIMSI, UPR CNRS 3251, BP 133, 91403 ORSAY Cedex
SOUFIANI Anouar, IACONA Estelle, BENEY Arnaud, EM2C, UPR CNRS 288, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry
PENOT François, LEMONNIER Denis, ROUGER Nicolas, IBRAHIM Adel, LET, UMR CNRS 6608, ENSMA, 1 avenue Clément Ader - BP 40109 86961 FUTUROSCOPE CHASSENEUIL CEDEX FRANCE
LAURIAT Guy, JOLY Cecile, 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
GRASSEAU Gilles, IDRIS, UPS CNRS, BP167, 91403 ORSAY Cedex

La maîtrise et l'optimisation énergétique des bâtiments demandent, à tout le moins, de disposer de capacités prédictives en matière de transferts couplés dans des volumes de grande taille et de forme complexe. En ce qui concerne la convection turbulente, des progrès substantiels ont été réalisés ces dernières années, en particulier grâce au développement des techniques de simulation des grandes échelles, couplées avec des simulations directes. Cependant, les comparaisons expérimentales ont progressivement mis en évidence le rôle important du rayonnement, sans qu'il soit possible de distinguer précisément entre effets de surface et de volume. 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 l'EM2C (Ecole Centrale de Paris), le LEPTAB (Univ. La Rochelle), le LET (ENSMA, Poitiers), le LETEM (Univ. Marne La Vallée) et le LIMSI-CNRS (Orsay).

Pour ce faire, le programme de travail du projet COCORAPHA consiste à développer une plateforme logicielle permettant la simulation du couplage convection naturelle turbulente-rayonnement en autorisant le test de différents niveaux de modélisation du rayonnement, depuis le rayonnement de surface jusqu'aux situations de gaz réels en passant par les situations de gaz gris participant. Les résultats issus des exploitations de ces modèles seront comparés à des données expérimentales obtenues en particulier dans une cavité de grandes dimensions en fin de construction au LET, et une cavité de plus petite taille à EM2C, dans le but de fournir des données expérimentales pertinentes permettant de répondre à la question du modèle physique minimal et de valider le développement d'un modèle de sous-maille pour le rayonnement.

Au cours de l'année écoulée, le travail s'est principalement développé dans trois directions :

- Poursuite des développements de l'approche sous-maille en comparant différents modèles et l'interaction de la modélisation avec la discrétisation spatiale. Ces études ont été effectuées par le LEPTAB et le LIMSI.
- Mise en œuvre du couplage convection rayonnement. Plusieurs études ont été effectuées en parallèle. La première concerne le couplage convection naturelle-rayonnement de surfaces (LETEM et LIMSI). Une autre forme de couplage concerne le couplage avec un gaz gris participant traité par un algorithme d'ordonnées discrètes développé au LET avec un code DNS du LIMSI. Un code DNS du LIMSI a également été couplé avec deux algorithmes développés à EM2C permettant la prise en compte des propriétés spectrales des gaz. Il est à noter que ces couplages ont été effectués sous CORBA, avec le soutien de l'IDRIS, dans le cadre du projet d'infrastructure européenne de grilles de calcul. Les outils logiciels sont actuellement opérationnels en 2D et 3D et des exploitations sont en cours, à la fois en cavité différentiellement chauffée et en situation de type Rayleigh-Bénard.
- Poursuite des développements expérimentaux. La cavité de grande taille (4 m de haut) du LET est maintenant quasiment achevée. En ce qui concerne les expériences EM2C, différentes adaptations ont été effectuées et la métrologie PIV est actuellement opérationnelle.

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, DAINEKA 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

Avec la forte croissance du marché photovoltaïque le prix du silicium s'envole et les couches minces de silicium sont plus que jamais à l'ordre du jour. Dans le cadre du projet TGVSICOMAT nous avons produit des couches minces de silicium amorphe (a-SiH) à 5 nm/s et montré que la densité de défauts des couches épaisses est inférieure à celle des couches de $\sim 0.3 \mu\text{m}$, utilisées dans les diodes PIN [1], ce qui limite le rendement des cellules à environ 5%. Pendant la troisième année nous avons recherché les raisons pour la moindre qualité des couches minces et identifié la température du substrat comme le principal paramètre.

En améliorant le contact thermique entre le porte-substrat et l'échantillon nous avons pu améliorer considérablement les propriétés électroniques des couches minces de a-Si:H [2].

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

A la fin du projet nous devons admettre que les objectifs en terme de rendement des cellules n'ont pas été atteints. Néanmoins, nous pensons avoir compris ce qui limite le rendement des cellules amorphes et nous avons démontré la faisabilité du dépôt de $\mu\text{-Si}$ à grande vitesse. Ces résultats sont à la base du projet ATOS financé par l'ANR et des améliorations du réacteur de dépôt micro-ondes. Qui plus est, la compréhension obtenue dans les procédés de dépôt de couches minces de silicium par plasma micro-ondes a eu pour résultat le dépôt de sept brevets.

1. M.E. Guenier-Farret, C. Bazin, J.P. Kleider, C. Longeaud, P. Bulkin, D. Daineka, T.H. Dao, P. Roca i Cabarrocas, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendre, P. Lempoel, M. Meaudre and R. Meaudre: "Device quality a-Si:H deposited from electron cyclotron resonance at very high deposition rates". *J. Non Cryst. Solids* 352 (2006) pp. 1913-1916
2. T.H. Dao, M.E. Gueunier-Farret, D. Daineka, P. Bulkin, P. Roca i Cabarrocas, J.P. Kleider, C. Longeaud, C. Bazin, T. Kervyn de Meerendre, P. Descamps, P. Leempoel "Effect of thermal coupling on the electronic properties of hydrogenated amorphous silicon thin films deposited by electron cyclotron resonance". *Thin Solid Films* (à paraître).
3. T.H. Dao, Thèse de l'Ecole Polytechnique, (2007).

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 une solution à long terme dans la perspective d'une économie énergétique propre et durable. Certains organismes photosynthétiques, appartenant au groupe des algues vertes ou à celui des cyanobactéries, possèdent un équipement enzymatique qui leur confère le potentiel d'effectuer une production d'hydrogène propre et respectueuse de l'environnement à partir d'énergie solaire, en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons. Cependant, pour ce type de production biologique d'hydrogène, la sensibilité des hydrogénases (enzymes catalysant la production d'hydrogène) à l'oxygène représente le principal verrou. En effet de l'oxygène est produit lors de la photolyse de l'eau, et entrave ainsi le transfert du pouvoir réducteur vers l'hydrogénase. La production photosynthétique d'hydrogène en conditions naturelles n'est donc qu'un phénomène transitoire. Rendre les hydrogénases plus résistantes à l'oxygène permettrait d'envisager le développement de procédés permettant une production durable. 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] d'une cyanobactérie : *Synechocystis PCC6803*.

Dans cette étude, nous avons construit, purifié et testé douze hydrogénases recombinantes. Dix mutations ont été réalisées sur le canal d'accès des gaz au site actif, et deux mutations étaient destinées à modifier le potentiel d'un des centres fer-soufre de l'enzyme. Nous présenterons ici les résultats de l'étude d'une hydrogénase sur laquelle ont été réalisées deux mutations sur des acides aminés contrôlant l'accès des gaz au site actif. Les études biochimiques, spectroscopiques et cristallographiques montrent pour la première fois, que nous avons réussi à créer une hydrogénase plus résistante à l'O₂ que celle de type sauvage. Celle-ci est même capable de fonctionner durablement en présence d'oxygène, dans des conditions où l'enzyme naturelle est totalement inhibée. Les implications de ces résultats pour les études et applications futures seront présentées sur le poster.



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

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

Les verrous scientifiques concernent :

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

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

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

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

Enfin, un prototype 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.

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



Responsable scientifique : Gérard VALENTIN

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 (Figure 1). Plusieurs modes de vieillissement ont été étudiés par le L2ES : fonctionnement de longue durée (1000 h ou plus), fonctionnement avec une faible humidité de l'hydrogène, profil de courant discontinu pour simuler le fonctionnement de PAC en application embarquée (à partir de profils établis par l'INRETS), brusque changement de température, ... En particulier, la Figure 2 présente les courbes iso-tension du stack de trois cellules en fonction du temps lors d'essais de cyclage selon le profil urbain.

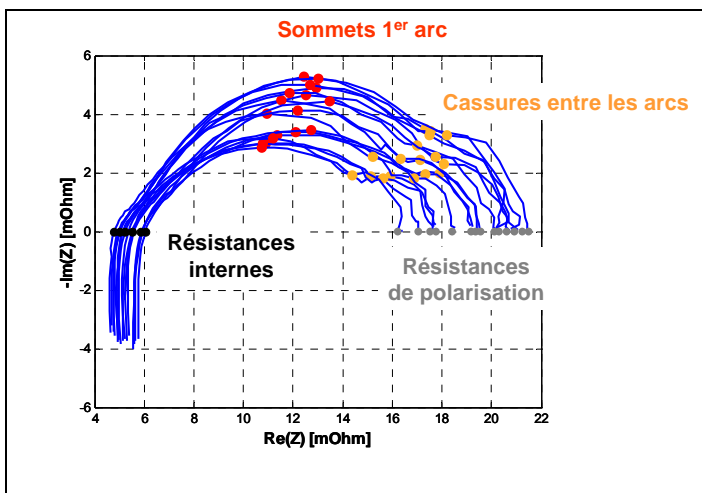


Figure 1 : Spectres d'impédance relevés au cours du vieillissement pour des surstoechiométries anode/cathode de 2/5 (courant=35 A, température de pile de 55°C, humidité relative de 100 % côté air, température de rosée de 25 °C)

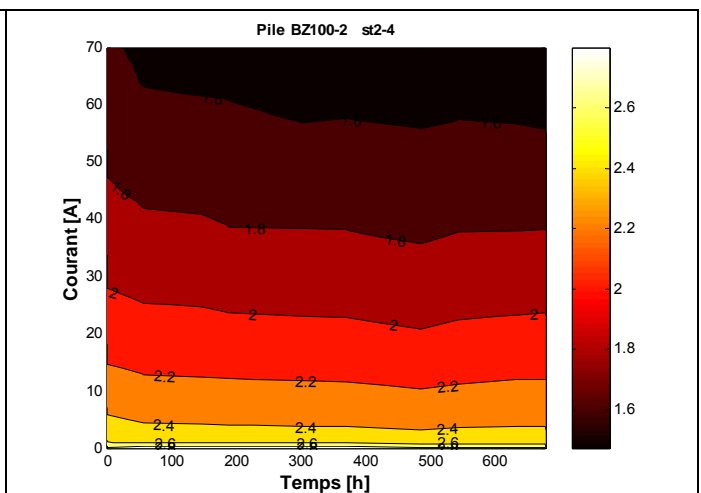


Figure 2 : Courbes iso-tension de cellule (V) relevées à partir de courbes de polarisation enregistrées pour les surstoechiométries 2/4,

Les assemblages vieillis doivent être testés par le LSGC dans un système monocellule afin de comprendre les causes du vieillissement, en faisant appel à plusieurs techniques expérimentales complémentaires : impédance électrochimique, voltammétrie 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, ...

Une demande de post-doct auprès du CNRS a été faite pour permettre de terminer le programme.



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.lallemant@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>