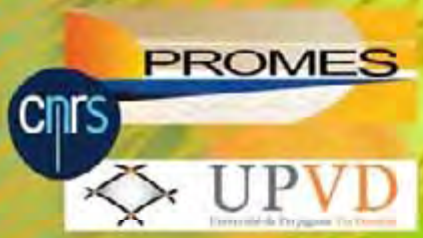
rapport scientifique
scientific report



LABORATOIRE
PROCÉDÉS, MATÉRIAUX
et ENERGIE SOLAIRE
.UPR 8521 du CNRS.
conventionnée avec
l'université de Perpignan

PROCESSES, MATERIALS
and SOLAR ENERGY
LABORATORY

2007. 2008. 2009

LABORATOIRE
PROCÉDÉS, MATÉRIAUX
et ENERGIE SOLAIRE
UPR 8521 du CNRS
conventionnée avec
l'université de Perpignan
PROCESSES, MATERIALS
and SOLAR ENERGY
LABORATORY

SOMMAIRE. CONTENT

Présentation générale / General Presentation.....p 2

Rapport scientifique des groupes de recherche
Scientific report of the research groups

1-MATERIAUX HAUTE TEMPERATURE POUR L'ESPACE ET L'ENERGIE.....p 20
HIGH TEMPERATURE MATERIALS FOR SPACE AND ENERGY

2-TRAITEMENTS DE SURFACE POUR APPLICATIONS THERMOMECANIQUES.....p 47
ET PHOTOVOLTAIQUES
SURFACE TREATMENTS FOR THERMOMECHANICAL AND PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

3-VECTEURS ENERGETIQUES DURABLES.....p 67
SUSTAINABLE ENERGY CARRIERS

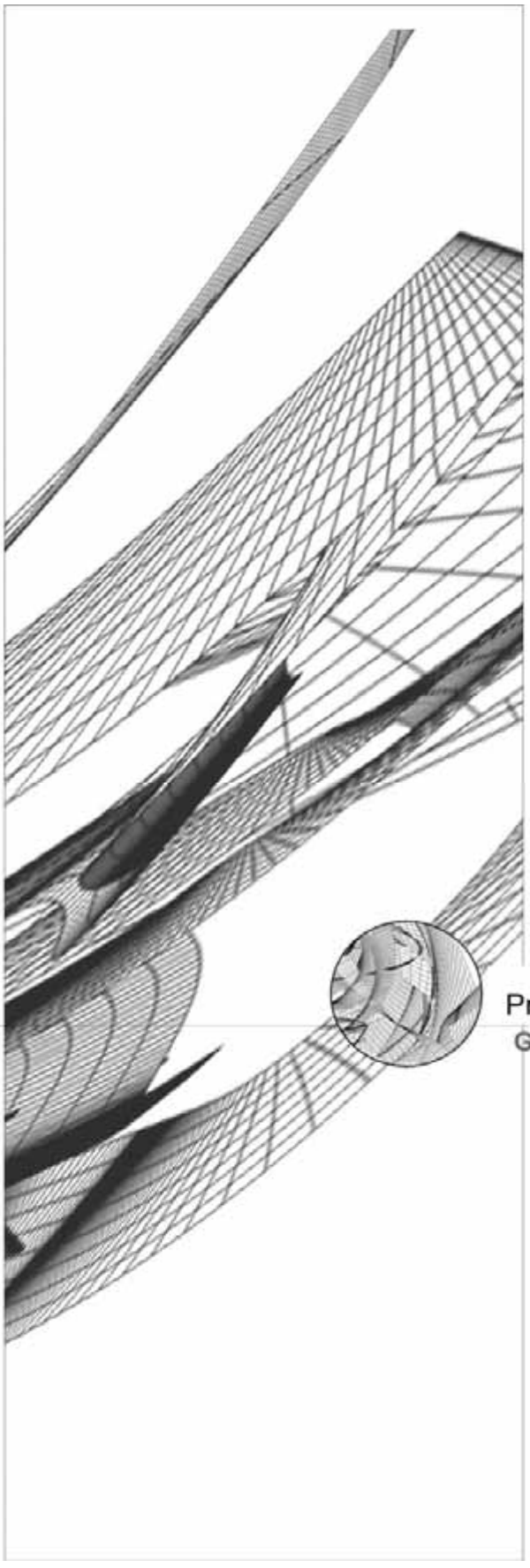
4-THERMODYNAMIQUE, ENERGETIQUE ET SYSTEMES REACTIFS.....p 86
THERMODYNAMICS, ENERGETICS and REACTIVE SYSTEMS

5-STOCKAGE POUR HELIOPROCEDES PHOTOCHIMIQUES ET ENERGETIQUES .p 104
STORAGE FOR PHOTOCHEMICAL AND ENERGY PROCESSES

Annexes / Appendices.....p 120
1- Bilan du projet SOLFACE
Executive Summary of SOLFACE project
2- Le projet PEGASE
The PEGASE project

Production scientifique /Scientific production.....p 131

rapport scientifique
scientific report
2007. 2008. 2009



Présentation générale
General Presentation

RAPPORT D'ACTIVITE

ACTIVITY REPORT

Présentation générale

Introduction, projet scientifique

Le laboratoire PROMES (PROcédés, Matériaux et Energie Solaire, changement de nom en 2004) est une unité propre de recherche (UPR 8521) du CNRS-INST2I qui a succédé à l'IMP créé en 1986. A l'origine, les équipes de recherche sont arrivées sur le site du four solaire d'Odeillo entre 1968 et 1969, c'est-à-dire que nous fêtons cette année 2009 le quarantième anniversaire des recherches sur le solaire à concentration à Odeillo. Le laboratoire travaille en étroite collaboration avec l'université de Perpignan via Domitia (UPVD).

PROMES est localisé sur deux sites : à Odeillo-Font Romeu, site du Four Solaire Félix Trombe et à Perpignan, site de Tecnosud. En juin 2009, l'effectif était de 103 personnes dont 66 permanents : 50 rattachés au CNRS et 16 à l'UPVD. Le laboratoire est structuré en 5 groupes de recherche et 5 services. L'équipe de direction est constituée d'un Directeur (Gilles Flamant), d'un Directeur-adjoint (Alain Dollet) et d'un Administrateur (Jean-Pierre Coudert).

Comme annoncé dans le projet de laboratoire soumis à la Direction Scientifique (SPI) du CNRS en 2003 (et mis en place en 2004), le projet scientifique de PROMES a été recentré autour du solaire avec un pôle de recherche « basse température » à Perpignan et un pôle de recherche « haute température » (solaire à concentration) à Odeillo-Font Romeu. PROMES a en particulier une mission nationale relative au développement des recherches sur le solaire à concentration compte tenu de ses équipements uniques au monde, de sa forte implication dans le projet de plateforme solaire à *Thémis* et de son implication internationale dans le domaine.

Pour réaliser ce projet scientifique, des domaines de recherche de l'IMP ont donc été abandonnés au profit d'autres plus en cohérence avec les objectifs du laboratoire PROMES. Les actions

General Presentation

Introduction, scientific project

The PROMES (PROcesses, Materials and Solar Energy) laboratory is a research laboratory belonging to the French National Center for Scientific Research (CNRS). It was created in 2004 after the Institute for Materials and Processes (IMP, 1986 – 2004). The CNRS research team moved to Odeillo in the period 1968-1969. Consequently, 2009 is the 40th anniversary of the research activities on concentrating solar systems at Odeillo. The laboratory has a strong partnership with the University of Perpignan (UPVD).

PROMES is located in two places: the "Felix Trombe solar furnace" center in Odeillo – Font Romeu and the Tecnosud center in Perpignan. In June 2009, the laboratory employed 103, including 66 permanent staff: 50 from CNRS and 16 from UPVD. The laboratory is divided into five research groups and five departments. The Management Team is composed of three persons: Gilles Flamant, Director; Alain Dollet, Deputy Director and Jean-Pierre Coudert, Administrator.

The scientific work at the laboratory is focused on solar energy in agreement with the project proposed in 2003 to the CNRS Director of Engineering Sciences Department. The activities are devoted to "low-temperature" solar energy in Perpignan and "high-temperature" solar energy (concentrated solar energy) in Odeillo. PROMES has a national mission in the field of concentrated solar systems because of the unique solar facilities operated by the laboratory, of its project at *Themis* and of the International network created in the field.

Several previous research activities of the IMP have been abandoned in order to focus efforts on the PROMES priorities. For example, the research on thermal plasmas in Odeillo and on gas separation and storage in Perpignan were

arrêtées concernent en particulier les plasmas thermiques (Odeillo) et la séparation/stockage des gaz (Perpignan). Des choix ont été faits pour favoriser des actions communes entre les deux sites. Par exemple, certaines équipes sont constituées de membres appartenant aux deux sites et des projets communs ont été mis en place, en particulier : la conversion photovoltaïque sous concentration, la simulation et la caractérisation des écoulements turbulents avec transfert pariétal, et le stockage thermique. Globalement, la recherche à PROMES est structurée en deux axes : (1) Matériaux et conditions extrêmes et (2) Conversion, stockage et transport de l'énergie.

Les acteurs de la recherche

En juin 2009, la répartition par catégorie des 66 permanents du laboratoire était la suivante: 13 chercheurs CNRS (7 DR dont 2 chercheurs émérites et 6 CR), 13 enseignants-chercheurs de l'UPVD (7 PR et 6 MC), 37 ITA du CNRS (dont 12 IR et IE) et 3 IATOS de l'UPVD. A la même date, le nombre total de doctorants et post-doctorants était de 32 (29 doctorants). Ces chiffres appellent plusieurs commentaires :

- Aujourd'hui, tous les enseignants-chercheurs sont basés à Perpignan.
- Le nombre de doctorants a augmenté de 50% environ en 4 ans (de 20 à 30).
- Le nombre total d'ITA CNRS peut paraître élevé à la première lecture mais il s'explique par deux spécificités du laboratoire : la responsabilité opérationnelle d'installations solaires nombreuses et de grande taille, et la responsabilité de l'infrastructure de deux bâtiments isolés du campus universitaire. Ces responsabilités impliquent des services spécialisés auxquels sont rattachés la plupart des personnels techniques (voir paragraphe « Services »).
- L'évolution des effectifs entre le 1er janvier 2005 et le 30 juin 2009 (noté 2005:2009) est la suivante : Chercheurs CNRS, 18 :13; Enseignants-chercheurs, 8 :13 ; ITA CNRS, 41:36,6 ; IATOS UPVD, 2:3. Ces chiffres sont révélateurs d'une situation qui malheureusement n'est pas unique, l'effectif enseignants-chercheurs est en croissance (+5) mais l'effectif CNRS a diminué notablement : perte nette de 5 chercheurs (en fait 2 DR sont émérites ce qui

discontinued. Decisions were made in order to encourage the collaboration between the research teams from the two locations (Odeillo and Perpignan). For example, some teams are composed of people from both sites, and common projects have been established, such as concentrated PV conversion, numerical simulation and characterization of turbulent flow with wall heat transfer and thermal storage. PROMES researches are organized into two main fields: (1) Materials and extreme conditions and (2) Transformation, storage and transport of energy.

Laboratory staff

In June 2009, the laboratory permanent staff was 66, including: 13 CNRS researchers (seven senior scientists including two Emeritus and six scientists), 13 professors and assistant professors (seven Pr. and six A. Pr.) from Perpignan University, 37 engineers, technicians and administrative staff (12 engineers) from CNRS and three from UPVD. The total number of Ph.D. students and post-doctoral researchers was 32 (29 Ph.D.).

These data provide the context for the following comments:

- All of the professors and assistant professors are based in Perpignan.
- Between 2004 and 2008, the number of Ph.D. students increased from 20 to 30 (+50%).
- The number of CNRS engineers, technicians and administration members (CNRS ETA) may appear to be high with respect to the mean reference value, but this is due to two unique features of the laboratory: PROMES is in charge of the large-scale facilities and both sites are outside of the university campus. Consequently, most of the technical staff is attached to the departments in charge of the solar facilities and of the building infrastructure (see "Departments").
- In the period from January 1st 2005 to June 30th 2009 (denoted 2005/2009) the ratios of permanent staff were the following: CNRS scientists (S), 18:13; professors and assistant professors, 8/13; CNRS ETA, 41:36.6; UPVD ETA, 2:3. Unfortunately, these figures illustrate a situation that is not unique, the number of university staff has increased (+5) but there has

réduit à -5 au lieu de -7) et de 4,4 ITA malgré le soutien actif de l'Institut ST2I du CNRS. Si on examine la situation par site, on doit remarquer le départ de 5 CR à Odeillo depuis 2006 et le recrutement d'un CR2 en 2008 soit un bilan net de – 4 en moins de 4 ans. Cette situation est particulièrement inquiétante pour le groupe de recherche MHTE2.

been a significant decrease of CNRS staff, -5 for scientists (in fact there are 2 Emeritus that compensate, thus the balance is -5 instead of -7) and -4.4 for ETA, in spite of the clear support of the Engineering Institute of CNRS. The Odeillo site is very concerned about this evolution: five scientists have retired since 2006 and only one young scientist has arrived. This situation is particularly disturbing for the HTMSE research group.

Groupes de recherche

La recherche est organisée selon deux axes communs entre les sites d'Odeillo et Perpignan et en cinq groupes de recherche dont deux sont communs entre les deux sites (MHTE2 et VED).

Axe 1 : Matériaux et conditions extrêmes

Matériaux hautes températures pour l'espace et l'énergie

(MHTE2, Odeillo-Perpignan, responsable : M. Balat-Pichelin ; 1 DR, 1 CR, 2 DR émérites, 1 IR)

Le rayonnement solaire concentré est mis en œuvre comme source de chaleur à haute température pour élaborer des matériaux, les caractériser au plan thermo-optique et simuler les conditions extrêmes auxquelles sont soumis certains matériaux pendant leur utilisation dans le domaine spatial ou de la conversion d'énergie (ITER, Génération IV). L'approche du laboratoire se caractérise par le développement d'expérimentations complexes au foyer des fours solaires, celles-ci associent le couplage de contraintes (haute température et vide et/ou plasmas), des méthodes de mesures originales (pyro-réflectométrie, spectroscopies) et de la modélisation (dynamique moléculaire). L'élaboration par voie solaire concerne plus particulièrement les nanopoudres et les verres (confinement des déchets).

Traitements de surface et matériaux pour applications thermomécaniques et photovoltaïques

(TSM, Perpignan, responsable : A. Dollet ; 2 DR,

Research Groups

The research activity is structured into two main fields that are shared between Odeillo and Perpignan, and organized into five research groups, two of which are shared between the two sites (HTMSE and SEC).

Research field 1: Materials and extreme conditions

High-temperature materials for space and energy

(HTMSE, Odeillo-Perpignan, PI: M. Balat-Pichelin; 1 DR, 1 CR, 2 DR éméritus, 1 IR)

Concentrated solar energy is used as a high-temperature heat source in order to elaborate materials, to characterize thermo-optical material properties and to simulate extreme conditions that materials used for space or energy (ITER, IVth generation) applications are submitted to. In this latter domain, sophisticated experiments are developed at the focus of solar furnaces. They combine the coupling of constraints (high temperature and vacuum and/or plasmas), original measurement methods (pyro-reflectometry, spectroscopic methods) and modeling (molecular dynamics). Material elaboration using solar energy is mainly focused on nanopowders and glass (waste confinement).

Surface treatments and materials for thermo-mechanical and photovoltaic applications

(STM, Perpignan, PI: A. Dollet; 2 SR, 2 Pr, 3 A.

2 Pr, 3 MC, 1 IE, 1 AI)

L'étude des procédés d'élaboration de couches minces à partir d'une phase gazeuse, ainsi que la caractérisation et l'optimisation des propriétés thermomécaniques et photovoltaïques de matériaux soumis à des contraintes sévères constituent les principaux domaines de recherche de ce groupe. Les procédés de dépôt assisté par plasma (PACVD) sont particulièrement étudiés. Les plasmas à basse pression et à pression atmosphérique sont développés. L'approche scientifique intègre l'expérimentation (réacteurs de laboratoire et pilote), le diagnostic in situ et la modélisation / simulation multi-échelle. Les applications concernent la protection de pièces métalliques et de composites utilisés dans l'aéronautique, et la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire concentré et non concentré.

Pr., 1 IE, 1 AI)

This research addresses the elaboration of thin films by chemical vapor deposition (CVD) processes and the determination of thermo-mechanical and photovoltaic properties of materials under severe constraints. Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is particularly studied. Low- and atmospheric-pressure plasmas are developed. The scientific approach combines experiments with both laboratory-scale and pilot-scale reactors, *in situ* diagnostics and multi-scale modeling/simulation. The applications address aeronautics (protection of metallic and composite components) and photovoltaic conversion of solar energy (both concentrated and one-sun PV cells).

Axe 2 : Conversion, stockage et transport de l'énergie

Vecteurs énergétiques durables
(VED, Odeillo-Perpignan, responsable : A. Ferrière ; 2 DR, 1 Pr, 3 CR, 1 MC, 1 IR, 1 AI, 1T)

La conversion de l'énergie solaire concentrée en vecteurs d'énergie (électricité et hydrogène) constitue le domaine de recherche principal de ce groupe. Il est complété par des travaux relatifs au contrôle des émissions (métaux lourds) dans les procédés de valorisation énergétique des solides. La conversion thermodynamique de l'énergie solaire est abordée sous l'angle du développement d'outils (simulation) de dimensionnement et d'expertise des performances des centrales solaires et de cycles thermodynamiques mettant en œuvre des gaz à haute température. Ainsi, les recherches concernent les récepteurs solaires, les transferts et écoulements associés, et l'intégration des procédés. La production d'hydrogène par voie thermochimique est abordée à travers le développement de cycles thermochimiques de décomposition de l'eau à deux ou trois étapes et le cracking d'hydrocarbures.

Thermodynamique, énergétique et systèmes réactifs

Research field 2: Transformation, storage and transport of energy

Sustainable energy carriers
(SEC, *Odeillo-Perpignan, PI: A. Ferrière; 2 SR, 1 Pr, 3 S, 1 A.Pr., 1 IR, 1 AI, 1T).*

The main objective of the research is to produce energy carriers (electricity and hydrogen) using concentrated solar energy. In addition, studies on the control of gaseous emissions (heavy metals) during thermal treatments of solids are developed. Research on concentrated solar power (CSP) addresses the development of tools to design and simulate power plants and of thermodynamic conversion systems that use gas as a heat-transfer fluid. High-temperature solar receivers, heat and fluid flow and process integration are particularly relevant. Other studies deal with hydrogen production by both two- and three-step thermochemical cycles for water splitting and by hydrocarbon cracking.

Thermodynamics, energetics and reactive systems

(TES, Perpignan, responsable : S. Mauran ; 2 Pr, 1 CR, 1 IR, ½ T)

Les recherches de ce groupe sont basées sur la mise en œuvre des transformateurs thermochimiques. Les procédés associent deux ou plusieurs équilibres monovariants entre une phase gazeuse et une phase condensée (solide ou liquide). Ils permettent la production de froid ou de chaud avec amplification ou remontée de température, le stockage à haute densité énergétique, le transport à longue distance et la conversion de chaleur à bas niveau thermique (capteurs solaires plans, par exemple) en travail. L'approche scientifique intègre les quatre échelles pertinentes des systèmes : le solide actif (réaction chimique), le composite réactif (transferts), le réacteur (injection, extraction d'énergie et de matière) et le procédé (analyse exergétique, optimisation multicritère).

Stockage pour hélioprocédés photochimiques et énergétiques

(SHPE, Perpignan, responsable : V. Goetz ; 2 Pr, 1 CR, 2 MC, 1 IE, ½ T)

Le stockage est un verrou pour le développement de l'énergie solaire à grande échelle. Les recherches s'intéressent au stockage de la chaleur par des matériaux à changement de phase à tous les niveaux de température jusqu'à 1000°C. Le stockage de matière pour les procédés photochimiques est réalisé par des matériaux carbonés associés au solide photo-actif. Les recherches concernent l'élaboration et la mesure des propriétés des matériaux composites de stockage, l'optimisation des systèmes et la gestion des procédés solaires avec stockage intégré. Les applications concernent les systèmes de stockage pour l'habitat, pour les centrales solaires et pour les réacteurs photochimiques de traitement de l'eau et de production de biomasse.

Des évolutions très importantes des thèmes de recherche ont été impulsées durant la période 2005-2009. La convergence des choix scientifiques et de l'arrivée de chercheurs (-ses) a conduit à l'émergence de nouveaux domaines de recherche particulièrement actifs :

(TES, Perpignan, PI: S. Mauran; 2 Pr., 1 S, 1 IR, ½ T)

Thermochemical converters are the key components of this research development. They combine two or more univariant equilibria between gaseous and condensed (solid or liquid) phases. They allow cooling or heating with temperature amplification or increase, heat storage with high energy density, long-distance transport of energy and work production using low-temperature heat (e.g., provided by flat-plate solar collectors). The scientific approach combines four pertinent system levels: the reactive solid (chemical reaction), the reactive composite (heat and mass transfer), the reactor (injection and extraction of reactants/products and energy) and the process (exergetic analysis, multicriterion optimization).

Storage for photochemical and energetic solar processes

(SPESP, Perpignan, PI: V. Goetz; 2 Pr, 1 S, 2 A.Pr, 1 IE, ½ T)

Storage is a key point for the large-scale development of solar energy. The heat storage in phase-change materials (PCM) is developed at all temperature levels up to 1,000°C. The matter storage is accomplished by the combination of carbonaceous materials with the photoactive solid. Research activities are focused on elaborating composite materials for storage and measuring their properties, and on system optimization and management of solar processes with storage tanks. Applications deal with storage systems in buildings and in concentrated solar power plants (CSP plants), and in photochemical reactors for water detoxification and biomass production.

Important changes in the research activities have been initiated during the 2005-2009 period. New research domains have been initiated and have grown thanks to the arrival of new researchers and according to strategic choices. They are now very active:

Matériaux et instrumentation dans le cadre du projet ITER, groupe de recherche MHTE2. Dans le cadre du programme ITER, l'application avec succès des méthodes et technologies originales de mesure de température au contrôle des matériaux 'face au plasma' a permis au laboratoire d'obtenir le label de la 'Fédération de Recherche pour la Fusion Contrôlée' dans le domaine de l'instrumentation.

Materials and metrology related to the ITER project, research group HTMSE. Original methods and technologies (instruments) are used for temperature measurement of materials facing the fusion plasma. This success was recognized by the research federation on controlled fusion that was created in the framework of the ITER project.

Determination du coefficient de deséxcitation collisionnel de YO dans l'argon et l'hélium, groupe de recherche MHTE2. Ces resultats fondamentaux (intérêt en astrophyique) ont été obtenus par quantification de la fluorescence induite par rayonnement solaire concentré.

Determination of quenching coefficient of YO in Argon and Helium, research group HTMSE. These fundamental results (dat of interest in Astyrophysics) have been obtained by quantification of solar-induced fluorescence intensity.

Conversion thermodynamique de l'énergie solaire, groupe de recherche VED. Conversion par cycles à haute température : record de rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité obtenu à Odeillo avec les systèmes « Eurodish » à 23,6% et mise au point de nouveaux récepteurs solaires à gaz sous pression, en collaboration avec le CEA, capables de délivrer de l'air à plus de 750°C à 8 atmosphères.

Power production from solar energy (Research group SEC) using high temperature thermodynamic cycles: the record of solar energy-to-electricity conversion efficiency with the "Eurodish" system (dish-Stirling engine) was achieved in Odeillo at 23.6% and new pressurized air receivers have been developed in collaboration with CEA, producing hot air at more than 750°C and 8 atmospheres.

Photovoltaïque sous concentration (CPV), groupe de recherche TSM. Nous avons fait avec Alain Dollet un choix stratégique en 2005 dans le domaine du CPV à une époque où personne en France ne voulait considérer cette filière de conversion. Heureusement nous avons obtenu un précieux soutien du PIE du CNRS en 2007 (projet FORCO-PV). Cette activité est maintenant en pleine croissance, un MCF a été recruté en 2008 et une première thèse a été soutenue en 2009.

Concentrated photovoltaic (CPV), research group STM. We have, with Alain Dollet, made the strategic choice to investigate this solar energy conversion method in spite of the lack of interest in France in 2005. This activity was funded by a CNRS Energy Program project in 2007 (the FORCO-PV project) and is now growing thanks to a new assistant professor; the first thesis on this subject was defended in 2009.

Elaboration de matériaux photovoltaïques par plasma à pression atmosphérique, groupe de recherche TSM. L'arrivée de Françoise Massines (DR2) en janvier 2007 a permis le lancement de ce nouveau champ de recherche dont les applications concernent, dans un premier temps, la réalisation de couches minces homogènes sur une cellule photovoltaïque par PECVD à la pression atmosphérique. Ces couches ont des propriéétés antireflet et elles passivent les défauts du silicium. Les couches recherchées sont pour l'instant du nitrure de silicium amorphe

PV material elaboration by cold plasma at ambient pressure, research group STM. This new research activity started in January 2007, when Françoise Massines (SR) joined PROMES. Today, the main activities are related to homogeneous thin-film elaboration on silicon solar cells. PECVD at atmospheric pressure is used in order to create anti-reflective films or to recover Si default. The selected material is currently hydrogenated silicon nitride.

hydrogéné.

Simulation numérique des écoulements turbulents et expérimentations associées, groupe de recherche VED. Dans le cadre des recherches sur les récepteurs solaires à gaz à haute température (projet PEGASE), des études des écoulements turbulents anisothermes par la simulation numérique ont été entreprises grâce à la venue à PROMES du Professeur Françoise Daumas-Bataille (2005) et du recrutement d'un MCF en 2007 (Adrien Toutant). Le code de calcul utilisé pour la DNS et la LES est le logiciel parallèle Trio_U développé par le CEA-Grenoble. Pour compléter l'expertise du laboratoire dans ce domaine, un effort important est mené depuis peu (automne 2008) pour maîtriser des techniques expérimentales optiques par la mise en œuvre d'une plateforme expérimentale sur le site d'Odeillo. Cette plateforme de diagnostics utilisera les techniques de PIV (particle image velocimetry) et de LIF (laser-induced fluorescence) afin d'obtenir d'une part les profils moyens de vitesse et de température pour valider les simulations numériques, et d'autre part les corrélations vitesse/température pour étudier directement les interactions entre la thermique et la dynamique de l'écoulement. Cette plateforme est actuellement en cours de mise en place en étroite collaboration avec le Laboratoire de Mécanique de Lille (LML) et la plateforme Nationale de Métrologie Optique de Lille MéOL.

Numerical simulation of turbulent flow and associated experiments, research group SEC. This activity is strongly connected to the development of the high-temperature pressurized-gas solar receiver (PEGASE) project. Numerical simulation of non-isothermal turbulent flows has begun thanks to two new permanent members who joined PROMES in 2005, Françoise Daumas-Bataille (Professor) and Adrien Toutant (Assistant Professor). The "Trio-U" software developed by CEA-Grenoble is used to perform DNS and LES simulations. It was decided in 2008 to set up an experimental platform in Odeillo to complete the scientific approach of the laboratory. This platform consists of a wind tunnel equipped with optical diagnostics, PIV (particle-image velocimetry) and LIF (laser-induced fluorescence), in order to measure the average velocity and temperature profiles. These measurements will be used primarily to validate the numerical simulation and further to determine velocity/temperature correlations that address the interactions between heat transfer and flow field. This platform is now under construction in strong collaboration with the Mechanical Engineering laboratory of Lille (LML) and the National platform for optical metrology of Lille (MéOL).

Production d'hydrogène par décomposition de l'eau (cycles thermochimiques), groupe de recherche VED, collaboration avec TES. Après la construction d'une base de données contenant initialement 180 cycles thermochimiques, nous avons démontré expérimentalement l'existence et la viabilité de plusieurs cycles thermochimiques nouveaux tels que : le cycle CeO_2/Ce_2O_3 et les cycles à oxydes mixtes associés (avec TiO_2, SiO_2 et ZrO_2 en particulier), et le cycle SnO_2/SnO. Ce dernier a fait l'objet d'un brevet en 2007. Les travaux portent actuellement sur le développement de récepteurs/réacteurs solaires.

Hydrogen production from water splitting (thermochemical cycles), research group SEC, collaboration with TES. After the achievement of a database that initially described 180 thermochemical cycles, we have experimentally demonstrated promising new cycles such as the CeO_2/Ce_2O_3 cycle and associated mixed-oxide systems (in particular with TiO_2, SiO_2 and ZrO_2) and the SnO_2/SnO cycle ; the latter was patented in 2007. Work is in progress on the development of solar receivers/reactors.

Nouveaux procédés thermo-hydrauliques dithermes, groupe de recherche TES. Dans ces machines les fuides de travail (corps purs ou

New thermo-hydraulic processes (2-thermal), research groupTES. In these systems, working fluids (pure elements or azeotropic mixtures)

mélanges azéotropiques) décrivent des cycles proches du cycle de Carnot et les échanges avec l'environnement se font par changement d'état liquide vapeur.

describe thermodynamic cycles very close to Carnot's cycle and heat exchanges with the environment imply liquid / vapour phase change.

Procédés photocatalytiques, groupe de recherche SHPE. Le principe de la photocatalyse hétérogène est fondé sur la production sous rayonnement lumineux (UV) de radicaux hydroxyles (OH°) capables d'oxyder un grand nombre de liaisons chimiques et de conduire ainsi à la destruction voire à la minéralisation de polluants organiques biorécalcitrants. L'optimisation des procédés d'héliocatalyse nécessaire au développement d'applications industrielles implique la levée de verrous liés à :
- La gestion à l'échelle pilote de la ressource solaire par nature discontinue et intermittente ;
- La maîtrise des couplages entre transfert de rayonnement, transfert de matière et cinétique « intrinsèque » de photocatalyse ;
- L'élaboration de matériaux support de catalyseur innovants en vue d'augmenter les capacités de traitement.

Photocatalytic processes, research group SPESP. Heterogeneous photocatalysis is based on the production of hydroxyl radicals (·OH) under UV irradiation. This radical is able to oxidize many chemical bounds and, consequently, can decompose and even mineralize organic pollutants that are otherwise very stable. Optimization of helio-catalytic processes for industrial applications necessitates breakthroughs such as:
- the management on the pilot scale of the solar resource, which is discontinuous and intermittent ;
- the control of combined radiation transfer, mass transfer and intrinsic photocatalytic kinetics;
- the elaboration of innovative catalytic support materials in order to increase the treatment capacities.

Enfin on doit noter l'intensification des recherches liées au *stockage thermique et thermochimique* (recherche intergoupe). En particulier, le développement récent d'un procédé de stockage à haute température (brevet) basé sur des matériaux recyclés.

Finally, the strengthening of research in the fields of *thermal and thermochemical energy storage should be noted* (common research field). In particular the recent development of a new process for high temperature thermal heat storage (patent) based on recycled materials.

Services

Departments

Pour assurer les fonctions logistiques, techniques, informatique, de caractérisation des matériaux et de gestion, 5 services ont été mis en place : STAR, SISIA, Informatique et calcul, SASI et Gestion.

Common duties such as logistics, technical issues, informatics, materials characterization and financial management are performed by the services group: TSRA, SSFAI, information technology, SSAI and financial management.

-Service Technique d'Aide à la Recherche (STAR)
(Responsables : D. Gauthier -Odeillo- et A. Bonet -Perpignan- ; 1 IR, 1 AI, 7 T, 1 AGA, 1 ATP).
Ce service assure les fonctions de conception et réalisation mécanique, de maintenance des installations (infrastructure), de restauration, d'hygiène et sécurité.

-Technical Department for Research Assistance (TSRA)
Managers: D. Gauthier -Odeillo- and A. Bonet -Perpignan- ; 1 IR, 1 AI, 7 T, 1 AGA, 1 ATP)
This department is in charge of the design and machining of equipment, building maintenance, the restaurant and security.

-Service des Installations Solaires et Instruments Associés (SISIA)
(Responsable : E. Guillot ; 2 IR, 1 AI, 2 T)

-Department for Solar Facilities and Associated Instruments (SSFAI)
(Manager: E. Guillot ; 2 IR, 1 AI, 2 T)

Ce service a en charge la maintenance et l'assistance aux expérimentations avec les systèmes solaires à concentration : le four solaire de 1000 kW, la parabole de 50 kW associée au convertisseur Stirling, un four solaire de 5 kW et 10 fours solaires de 1 à 2 kW. Il propose, développe et met en place des améliorations et des instruments spécifiques.

-Service informatique et calcul

(Responsables : G. Pichelin -Odeillo- et P. Egéa -Perpignan- ; 1 IR, 2 IE)

Ce service est responsable du développement, de la maintenance et de l'assistance aux utilisateurs pour le réseau informatique et du calcul scientifique. Un serveur destiné au calcul scientifique est installé à Odeillo.

-Service d'Analyse des Surfaces et Interfaces (SASI)

(Responsable : E. Beche ; 1 IE, AI)

Au plan des matériels, ce service comprend deux diffractomètres de RX (dont un couplé à une chambre hautes températures), un spectromètre de photoélectrons et d'électrons Auger (XPS-AES), et un spectromètre IR-TF. Il gère et développe des appareils, et a la responsabilité du domaine analyse chimique et structurale de projets de recherche internes. Des interventions d'expertise externes sont fréquentes.

-Service gestion

(Responsable : J-P Coudert ; 1 IE, 1 T, 3 ATP)

Ce service prend en charge la gestion financière du laboratoire.

Enfin, le laboratoire est impliqué dans le développement et la gestion de la plateforme CARTECH (UMS CNRS-UPVD jusqu'en décembre 2007) et assure le secrétariat du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS en mettant à disposition une personne (R. Lopez, T).

Locaux et équipements

Le laboratoire est localisé sur deux sites à Odeillo-Font Romeu, bâtiment CNRS du Four Solaire (environ 8 000 m^2 dont 5000 m^2 de bureaux et salles d'expériences) et à Perpignan, bâtiment de l'UPVD sur le site de Tecnosud (1 200 m^2). La totalité des coûts d'infrastructure de ces deux bâtiments est pris en charge par

This department maintains the solar facilities: the 1,000-kW solar furnace, the 50-kW dish with the Stirling engine, one 5-kW solar furnace and ten small-scale high-concentration solar furnaces (1-2 kW). It assists the experiments, suggests and develops improvements of the facilities and of associated instruments.

-Department of Information Technology

(Managers: G. Pichelin –Odeillo- et P. Egéa -Perpignan- ; 1 IR, 2 IE)

This department is responsible for the development and maintenance of the computer network and simulation tools and for user assistance. A server for numerical simulation is installed at Odeillo.

-Department of Surface Analysis and Interfaces (SSAI)

(Manager: E. Beche ; 1 IE, AI)

This department manages two X-ray diffractometers (one is equipped with a high-temperature chamber), one photoelectron and one Auger electron spectrometer and one FTIR. It is responsible for the management and the development of the instruments and has the responsibility for the chemical and structural analysis of internal projects. The manager is frequently consulted externally.

-Financial management

(Manager: J-P Coudert ; 1 IE, 1 T, 3 ATP)

This department is responsible for the financial management of the laboratory.

Finally, the laboratory is involved in the CARTECH platform, the responsibility for which is shared with the University of Perpignan (Shared Unit between CNRS and UPVD up to 2007) and one PROMES member (R. Lopez, T) is the secretary of the CNRS Energy Interdisciplinary program.

Premises and equipment

The laboratory is located in two places, in Odeillo-Font Romeu, site of the CNRS solar-furnace building (about 8,000 m^2 including 5,000 m^2 of offices and experimental rooms) and in Perpignan, in the UPVD building on site at Tecnosud (1,200 m^2). PROMES meets the infrastructure costs of the two buildings.

PROMES. En termes d'équipements, PROMES valorise des infrastructures uniques de recherche dans le domaine des hautes concentrations solaires (Figure 1). Ces infrastructures constituent, avec la plateforme d'Alméria (PSA, Espagne), l'une des deux plateformes européennes de recherche de grande taille sur les technologies solaires à concentration. Elle est constituée de dix fours solaires de 1 à 2 kW (facteur de concentration, C = 17 000), d'un four solaire de 5 kW (C = 5 000), d'une parabole de 50 kW (C = 10 000), du Four Solaire de 1000 kW (C = 9 000) et du concentrateur à tour de Thémis (propriété du Conseil Général des Pyrénées Orientales) de 5 000 kW (C = 2 000). Elles sont ouvertes pour mener des recherches collaboratives, en particulier dans le cadre de projets européens, et notamment des projets d'Infrastructures Européennes de Recherche qui contribuent au rayonnement international du laboratoire (voir le paragraphe correspondant).

In terms of research facilities, PROMES is responsible for unique high-concentration solar facilities (see Figure 1). PROMES operates solar research infrastructures that form one of the two large-scale European research platforms, along with Almeria Platform (PSA, Spain), on concentrating solar technologies. The solar facilities are: ten 1- to 2-kW solar furnaces (concentration, C = 15,000), a 5-kW solar furnace (C = 5,000), a 50-kW tracking parabola (C = 10,000), the 1,000-kW Solar Furnace (C = 9,000) and the 5,000-kW central receiver concentrating system at Themis (Property of the Departmental Council). These facilities are open for collaborative research, particularly in the framework of European projects (for example, "Access to Research infrastructure" as commented in the relevant paragraph, *International influence*).

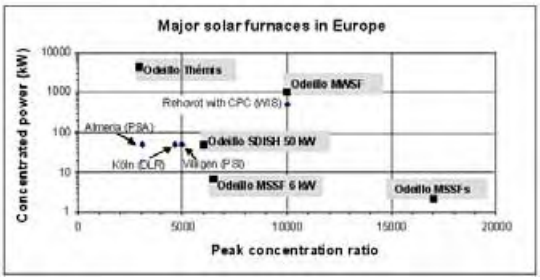


Figure 1 : Performances comparées des installations solaires à concentration de recherche en Europe.
Comparison of the performances of European research concentrating solar facilities.

Projets structurants

Deux grands projets ont été mis en place ou initiés durant la période 2005-2008 : le projet PEGASE à Thémis et, plus récemment, le projet de Plateforme Photovoltaïque à Perpignan (3PV).

Le projet PEGASE

Le projet **PEGASE (Production d'Electricité par turbine à Gaz et énergie SolairE)** a pour but la mise en place et l'expérimentation d'un démonstrateur de centrale solaire de 1,5 à 2 MW_e basé sur la technologie des centrales à tour et un cycle thermodynamique à gaz (cycle Brayton). A ce titre, ce projet vise à mener les travaux de R&D nécessaires pour développer les

Structuring projects

Two major projects have begun (or have been initiated) during the period 2005-2008: the PEGASE project at Themis and, more recently, the Perpignan PV platform (3PV).

The PEGASE project

The **PEGASE Project (Production of Electricity using Gas turbine and Solar Energy)** aims at implementing and experimenting with a hybrid solar-gas turbine demonstration system of about 1.5 - 2 MW based on central receiver technology and the Brayton cycle. The project objective is to perform the R&D studies necessary to develop the next

centrales solaires du futur à très haut rendement (30 %) mettant en œuvre la technologie de concentration par tour avec récepteur solaire à gaz et cycle combiné.

Ces installations permettent d'atteindre des puissances de plusieurs dizaines de MW_e. Les centrales solaires actuellement en cours de construction, en Espagne par exemple, mettent en œuvre des solutions technologiques éprouvées mais peu innovantes (réduction du risque industriel). En conséquence, un effort important de R&D est nécessaire pour proposer des alternatives qui permettent d'accroître les rendements et de baisser les coûts de production du kWh.

Le cycle thermodynamique proposé est un cycle de Brayton. Le projet nécessite la remise en service de 100 héliostats (exactement 107) sur les 200 qui composaient le champ solaire initial de Thémis. Sous un ensoleillement normal direct de 950 W/m^2, la puissance thermique du récepteur solaire est de 3600 kW_{th}, ce qui représente une contribution solaire de 60 % pour une production électrique nominale de 1,5 MW_e.

Les objectifs de cette expérimentation pilote sont de nature scientifique et technologique. Il s'agit :

• De développer les récepteurs solaires (recherche et technologie) permettant d'atteindre des températures de sortie d'air de 1000°C et plus. Les recherches associées concernent, en particulier, la connaissance des écoulements turbulents couplés à des forts gradients thermique pariétaux et les matériaux haute température.

• De valider une méthodologie de changement d'échelle (de 0,23 MW_e à 2 MW_e soit un facteur proche de 10 par rapport au projet SOLGATE, seul projet (européen) de R&D similaire réalisé à Almeria –Espagne- entre 2001 et 2003). De ce point de vue, l'expérimentation PEGASE a clairement une dimension internationale.

• De réaliser la transformation énergie solaire / électricité avec des fractions solaires élevées : 60 – 80% en valeur instantanée et 50 – 60% en valeur moyenne annuelle.

• D'établir une base de données permettant la conception et la prévision fiable des performances de la filière pour différentes conditions d'ensoleillement et différentes puissances.

• De mettre en place les collaborations (organismes de recherche et industries)

generation of thermal solar plants based on tower technology, pressurized air receivers and combined cycles that will reach a high solar–energy-to-electricity conversion efficiency (30%).

The power of targeted industrial plants is in the tens of MW_e. The solar power plants presently under construction in Spain, for example, are using reliable technologies but are poorly innovative in order to reduce the industrial and financial risks. Consequently, important R&D efforts must be undertaken to offer credible alternatives with high conversion efficiencies and low electrical production costs.

The thermodynamic cycle is a Brayton type. The project requires the renewal of about 100 heliostats (exactly 107) of the 200 that initially equipped the Themis solar field. The expected receiver thermal power is 3,600 kW_{th}, with a 950 W/m^2 DNI that corresponds to a 60% solar fraction of a 1.5 MW_e power cycle.

The main scientific and technological objectives of this pilot experiment are:

• To develop pressurized-air solar receivers (basic research and technologies) at temperatures up to 1,000°C or higher. The associated studies deal with, in particular, the understanding of turbulent flows combined with strong thermal gradients at the wall and with high-temperature materials.

• To validate the scaling-up methodology; by comparison with the SOLGATE project, which is the only comparable R&D project implemented to date (at PSA, Spain), the scaling factor is about 10 (from 0.23 MW_e to 2 MW_e). From this point of view, the PEGASE project has a clear international dimension.

• To perform solar energy to electricity conversion with a high solar fraction, in the range 60% - 80% for instantaneous values and 50% – 60% for mean annual values (at the first stage).

• To construct a database for the future design and performance prediction of this solar energy conversion mode for various sizes and solar resources.

• To establish the collaborations (public and private partners) necessary for the future development of such solar plants.

permettant d'assurer un futur développement de la filière.

Le Consortium industriel pour mener à bien le projet PEGASE, est constitué de : EDF, TOTAL, Thermodyn (General Electric), CNIM et Bertin technologies. St Gobain est associé à la rénovation du champ d'héliostats (fourniture de nouveaux miroirs) et le CEA est partenaire pour les recherches concernant le récepteur solaire métallique (projet ANR RS-PEGASE). Le projet est inscrit au CPER.

Le projet de Plateforme Photovoltaïque à Perpignan (3PV)

La plateforme scientifique et technique 3PV, dédiée à l'étude des matériaux photovoltaïques constitue un projet de développement important pour PROMES en relation avec le pôle de compétitivité DERBI. Les industriels de la région L-R, et plus généralement du nord-ouest de l'Espagne, ne disposent pas, aujourd'hui et à proximité, d'une plateforme PV comparable à la plateforme « Restaure » de l'INES à Chambery (qui est d'ailleurs déjà très utilisée). Couplée à la plateforme multi-technologies solaires de Thémis, la plateforme 3PV permettrait d'offrir aux industriels du domaine du photovoltaïque des prestations techniques et scientifiques uniques[1], avec la possibilité d'étudier et caractériser des matériaux mis en œuvre dans des systèmes PV innovants testés en fonctionnement sur le site de Thémis, Des compétences et moyens originaux seront accessibles au sein de cette PF, concernant les couches minces et multijonctions, les technologies plasma et les technologies à concentration.

La plateforme comportera en fait 2 grandes activités :

1) une activité « R&D » dédiée à l'étude de procédés originaux pour la synthèse de matériaux PV innovants (films amorphes par procédés plasma à la pression atmosphérique, cellules multijonctions par procédé MOCVD, …). Dans cette partie, on mettra en œuvre des procédés pilote, i.e. de taille semi-industrielle.

The industrial consortium assembled to realize the PEGASE project is composed of: EDF, TOTAL, Thermodyn (General Electric), CNIM and Bertin Technologies. St Gobain is participating in the renewal of the heliostat field (providing new mirrors) and CEA is a research partner in the development of the metallic solar receiver (ANR project RS-PEGASE). The PEGASE project is validated by the Regional Council – National State Contract.

Perpignan Photovoltaic Platform Project (3PV)

The 3PV scientific and technical platform, dedicated to the study of PV materials, is an important project for PROMES in connection with the competitiveness cluster DERBI. Such a structure comparable to the PV INES platform "Restaure" in Chambery does not exist in Languedoc-Roussillon and more generally for the North-West of Spain that constitutes a handicap for industry. Combining the 3PV platform and the Themis platform (multi-solar technologies) offers a unique opportunity for industry to study and characterize PV materials and systems both indoors and outdoors. Unique technical means and competencies will be available in the platform on thin films, multijunction cells, plasma technologies and concentrating technologies.

The 3PV platform will include two main activities:

1) R&D activity on innovative processes for the synthesis of new PV materials (amorphous films made by atmospheric plasma, multijunction cells made by MOCVD and others). In this part, pilot processes are implemented, i.e., at a scale significant for industry ; and
2) Service activity related to elaboration and characterization of PV materials and cells.

The 3PV project includes the construction of a new building very near the PROMES and

[1] *Les compétences spécifiques du laboratoire PROMES dans le domaine du PV concernent les films minces pour le PV, avec pour principales originalités les procédés plasma (notamment les procédés à pression atmosphérique) pour la synthèse de films amorphes à vocation photovoltaïque, les films à base de CIGS, et les technologies PV à concentration, avec en projet le développement d'une activité sur la fabrication de multijonctions par le procédé MOCVD (CVD à partir de précurseurs organométalliques).*

2) Une activité d'« études et services » pour la préparation et la caractérisation de cellules/matériaux photovoltaïques.

Le projet prévoit la création d'un bâtiment annexe, implanté à proximité immédiate du laboratoire PROMES et de Cartech. La construction de ce bâtiment de 200 m^2 environ, qui pourrait débuter en 2010, serait financée par la communauté d'Agglomération et sans doute la région L-R, dans le cadre de la création du Campus EnR de l'UPVD à Tecnosud. La majeure partie des appareillages et instruments d'analyse du plateau PV seraient implantée dans ce bâtiment, à l'intérieur d'une salle blanche permettant de garantir les conditions de propreté (absence de poussières en particulier) classiquement requises pour la réalisation et l'étude de composants PV.

Cartech buildings. The expected date for the construction of this 200 m^2 building is 2010, with the funding of the Town Cluster and of the Regional Council. It is included in the framework of the Renewable Energy campus of the Perpignan University at Tecnosud. The main part of the apparatus and instruments will be installed in this new building in a clean room in order to prevent against dust (absence of dust is necessary for PV material synthesis and study).

Production scientifique

Pendant la période de 4 ans 2005-2008, PROMES a publié 172 articles dans des revues internationales à comité de lecture, ce qui représente une moyenne de 1,65 articles par an et par chercheur et enseignant-chercheur (sans pondération d'ETP). Durant la même période de référence, il y a eu 8 contributions à des ouvrages, 6 dépôts de brevets (5 autres sont en cours) et 130 communications dans des congrès avec actes et comité de lecture.

Scientific production

During the four-year period 2005-2008, PROMES has published 172 articles in international peer-reviewed journals, presenting a mean output of 1.65 papers per year per researcher or professor / assistant professor. During the same period, there were eight contributions to books, six patents (five more are currently in process) and 130 communications in international conferences with selection committees and proceedings.

Enseignement et formation par la recherche

Les enseignants-chercheurs de PROMES sont à l'origine et sont responsables de formations phares à l'UPVD, en particulier le MASTER « *Energie Solaire* » créé en 2004 (Responsable : P. Neveu) et, très récemment (création en septembre 2009), le département « *Energies Renouvelables* » de l'école Polytech'Montpellier à Perpignan (*Poly'Enr*, Responsables : X. Py, PROMES, et M. Polit, ELIAUS). On doit noter que ces formations incluent des modules d'enseignement sur le site d'Odeillo, depuis 2004 pour le Master. Il s'agit d'une évolution très importante pour ce site, qui doit se confirmer avec la nouvelle formation d'ingénieurs et la création de la spécialisation en « *Solaire Thermique* » du Master européen EUREC qui va être mis en place en septembre 2010 et dont la majorité des enseignements se déroulera à

Teaching and research education

The professors of PROMES have initiated or are responsible for well-recognized courses at the University of Perpignan, in particular, the Master of Science in "*Solar Energy*" created in 2004 (P. Neveu) and, very recently, the "Renewable Energies" Department of Polytech'Montpellier in Perpignan (*Poly'ENR*: X. Py, PROMES and M. Polit, ELIAUS). These courses include teaching on-site at PROMES-Odeillo, since 2004 concerning the solar energy Master's program). This is a very important evolution for this site that will be reinforced by the new courses for engineers and the creation in September 2010 of a specialized course on "*Solar Thermal Conversion*" in the framework of the European Renewable Energies Master's program managed by EUREC. Moreover, two bachelor's degrees exist: "ENERMAT" (Energy and Materials, L.

Odeillo. Par ailleurs, deux licences sont actives : « ENERMAT » (Energie - Matériaux, Responsable : L. Thomas) et « TeFER » (Technologies du Froid et Energies Renouvelables, Responsable X. Py jusqu'en juillet 2009 puis A. Pérona). On peut également signaler le projet de Licence professionnelle « Traitements de Surface pour applications Energétiques » qui vient d'être soumis au Ministère (L. Thomas, S. Quoizola).
Un Professeur UPVD de PROMES est responsable de l'Ecole Doctorale « Energie et Environnement » de l'UPVD depuis sa création en 2005. Environ 30 étudiants préparent leur doctorat à PROMES. 24 thèses ont été soutenues entre 2005 et 2008. Ce chiffre plus faible que le nombre de thèses en préparation en 2009, s'explique par l'évolution du nombre de doctorants qui a augmenté de 20 à 30 durant cette période.

Thomas, PI) and "TeFER" (Cooling technologies and renewable energies; X. Py until July 2009 then A. Perona). Also noteworthy is the project of a new bachelor's degree (professional course) on "Surface treatment for energy applications", which was submitted to the High Education Ministry recently (L. Thomas and S. Quoizola).

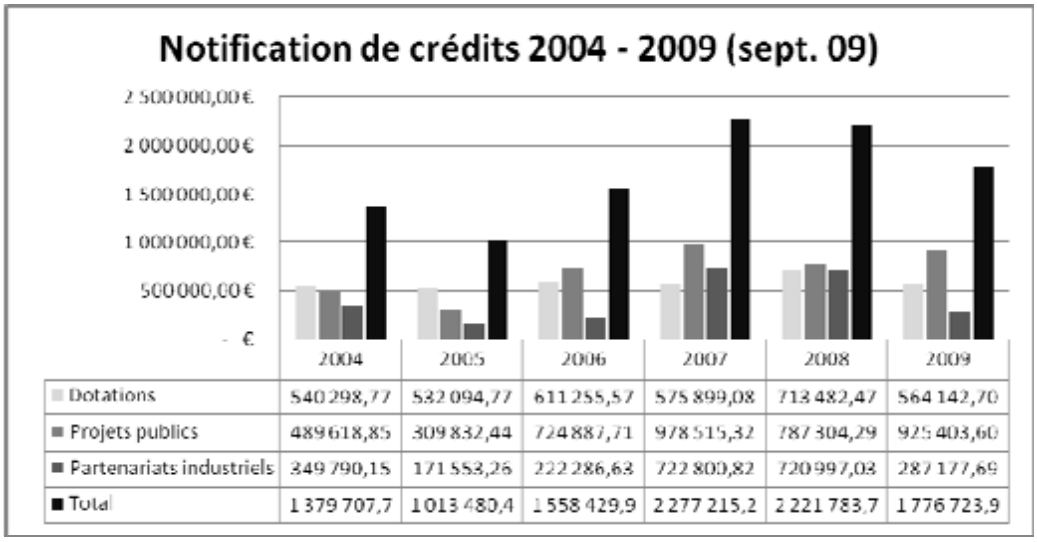
A UPVD Professor of PROMES is responsible of the Doctoral School "Energy and Environment" of the University of Perpignan since 2005. Approximately 30 students are currently preparing their Ph.D. theses at PROMES. During the period 2005 – 2008 24 theses were defended. The discrepancy between this last figure and the former (the standard duration for the preparation of a thesis is three years) is due to the large increase in the number of Ph.D. students during the same period: from 20 to 30.

Moyens financiers

Les moyens financiers de PROMES sont détaillés dans le tableau 1. Les moyens hors salaires sont d'environ 2,2-2,3 M€ depuis 3 ans (2009 n'est pas arrêtée).

Financial means

The financial means of PROMES are detailed in Table 1. The financial means of PROMES are in the range 2.2-2.3 M€ since 2007 (year 2009 is not finished).



	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Dotations	540 298,77	582 094,77	611 255,57	575 899,08	713 482,47	564 142,70
Projets publics	489 618,85	309 832,44	724 887,71	978 515,32	787 304,29	925 403,60
Partenariats industriels	349 790,15	171 553,26	222 286,63	722 800,82	720 997,03	287 177,69
Total	1 379 707,7	1013 480,4	1 558 429,9	2 277 215,2	2 221 783,7	1 776 723,9

Tableau 1: Moyens financiers de PROMES entre 2004 et 2009 (septembre 09)
Financial means of PROMES from 2004 to 2009 (september 09)

Rayonnement national

Au plan national, le laboratoire est la plateforme de recherche sur le solaire à concentration et constitue la référence scientifique et technique

National influence

From the national point of view, the laboratory is the French research platform for concentrating solar technologies and is the scientific and

dans ce domaine. Plus généralement, PROMES est un acteur majeur en France dans le domaine du solaire thermique à basse et haute température et un acteur émergeant dans le domaine des procédés d'élaboration de matériaux PV. PROMES a constitué le groupe de travail SOLTEC, qui a animé les réflexions entre laboratoires de recherche et industriels sur le solaire à concentration de 2005 à 2008. Le laboratoire est également très impliqué dans le réseau « Plasmas froids » de la MRCT.
PROMES est le principal laboratoire de recherche du pôle de compétitivité DERBI (Développement des Energies Renouvelables dans le bâtiment et l'Industrie), l'un des 3 pôles nationaux sur les énergies renouvelables (les 2 autres sont TENERRDIS et CAPENERGIE) ; le Directeur de PROMES préside le Conseil Scientifique du pôle et plusieurs de ses chercheurs en sont membres.
Le laboratoire est membre de la 'Fédération de Recherche pour la Fusion Contrôlée' dans le domaine de l'instrumentation et contribue très activement à la constitution d'une fédération de recherche CNRS sur l'énergie solaire qui devrait voir le jour en 2010, ainsi qu'aux réflexions stratégiques du programme énergie du CNRS dans lequel il est aussi fortement engagé.

Rayonnement international

En plus des projets de recherche européens, le laboratoire PROMES a développé un réseau étroit de collaborations internationales grâce au GDRE « SOLLAB » (Alliance of European Laboratories for Research and Technology on Solar Concentrating Systems), créé en octobre 2004, et au projet d'Infrastructure de recherche européenne (6ème PCRD) « SOLFACE » (High flux Solar Facilities for Europe).
SolLab regroupe les institutions et laboratoires suivants :

- *« Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire - PROMES » (UPR 8521) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), France.*
- *« Solar Research Division » du Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Allemagne.*
- *« Plataforma Solar de Almeria - PSA » du Centro de Investigaciones*

technical reference in the domain. More generally, PROMES is one of the key French actors in the field of low- and high-temperature solar thermal conversion and an emerging actor in the field of innovative elaboration processes for PV materials. PROMES has initiated and managed the working group on concentrating solar thermal technologies, "SOLTEC", which has addressed public research and industry interactions in the field. The laboratory is also deeply involved in the MRCT network "cold plasmas).
PROMES is the main research laboratory of the Development of Renewable Energies in buildings and Industry (DERBI) competitiveness cluster, one of the three national clusters on renewable energies (the others are TENNERRDIS and CAPENERGIE); the Director of PROMES is the President of the Scientific Committee of DERBI and many PROMES members are SC members.
The laboratory is a member of the 'Research Federation on Controlled Fusion' in the field of instrumentation and actively contributes to the creation of the CNRS federation on solar energy, to be created in 2010. Moreover, PROMES is involved in the definition of the strategy of the CNRS Energy Program in the field of solar energy.

International influence

In addition to European projects, the PROMES laboratory has developed a close collaboration network thanks to the Alliance of European Laboratories for Research and Technology on Solar Concentrating Systems (SOLLAB), which was created in 2004, and the FP6 European Research Infrastructure project High flux Solar Facilities for Europe (SOLFACE).

SOLLAB is composed of the following research institutions and laboratories:

- *« Processes, Materials and Solar Energy laboratory - PROMES » (UPR 8521) of the National Center for Scientific Research (CNRS), France.*
- *« Solar Research Division » of the Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Germany.*
- *« Plataforma Solar de Almeria - PSA » of the Centro de*

Energéticas, Medioambientales y Tecnologicas (CIEMAT), Espagne.

- *« Renewable Energy Carriers Laboratory » du Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETHZ), Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Suisse.*
- *"Paul Scherrer Institute"(PSI), Suisse.*

Ces laboratoires sont responsables des installations solaires à concentration les plus importantes d'Europe, soit au plan de la puissance, soit au plan de la concentration. SOLLAB regroupe environ 300 personnes actives dans le domaine du solaire à concentration.

SOLFACE (2004-2007) est un projet européen dans le domaine des infrastructures de recherche. Il offre des accès gratuits aux installations de PROMES Odeillo à des équipes de recherche européennes sur projet (la CE prend en charge les frais de missions des équipes et les frais d'accueil au laboratoire). SOLFACE a été un succès tant au plan de la mobilisation des équipes scientifiques et techniques du laboratoire, que du nombre d'équipes accueillies (plus de 30 équipes composées de 82 scientifiques de 9 pays) et des « retours » de ces équipes (satisfaction). Plus de 68 publications (dont 31 articles dans des revues) ont été cosignées par les équipes européennes et des membres de PROMES.

La conjonction du succès de SOLFACE et de la lisibilité de SOLLAB par la Commission Européenne a permis de mettre en place le projet SFERA (« Solar Facilities for the European Research Area », 7ème PCRD, 2009-2013, 12 partenaires, budget européen 7,4 M€) qui est un projet du programme « Capacities – Research Infrastructures » de la CE combinant des actions de coordination, de recherche et d'accès aux infrastructures.

Au plan international, PROMES est impliqué dans plusieurs annexes de l'Agence International de l'Energie (IEA) telles que SolarPACES (Solar Power And Chemical Energy Systems), PROMES y représente la France au Comité Exécutif, et à l'annexe 19 (Optimised Industrial Process Heat and Power Generation with Thermal Energy Storage). Les activités

Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnologicas (CIEMAT), Spain.

- *« Renewable Energy Carriers Laboratory » of the Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETHZ), Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Swirzerland.*
- *"Paul Scherrer Institute" (PSI), Switzerland.*

Previous laboratories have been responsible for the more important European solar-concentrating facilities with respect to power and concentration capacities. The SOLLAB staff is comprised of approximately 300 persons.

SOLFACE (2004-2007) is a European project in the field of research infrastructure offering European research teams access to the PROMES-Odeillo solar facilities free of charge if their projects are selected (the EC pays for the travel expenditures of the researchers and for the laboratory operation costs). SOLFACE was a success story with respect to the motivation of the technical and scientific staff of PROMES and to the number of teams that have been welcomed in the laboratory (89 scientists of more than 30 teams from nine countries). About 68 publications (including 31 papers in peer-reviewed journals) have been published in collaboration between the visiting teams and PROMES.

The new « Solar Facilities for the European Research Area » project (SFERA, FP7, 2009-2013, 12 partners, European grant: 7,4 M€) was elected by the European Commission thanks to the success of SOLFACE and the credibility of SOLLAB. SFERA is a project of the « Capacities – Research Infrastructures » program that combines coordination activities, joint research activities and access to infrastructure.

From the International point of view, PROMES is involved in International Energy Agency (IEA) Annexes such as Solar Power And Chemical Energy Systems (SolarPACES). PROMES is the French representative at the ExCo and Annex 19 (Optimized Industrial Process Heat and Power Generation with Thermal Energy Storage). The activities related to solar hydrogen production are

concernant l'hydrogène solaire sont intégrées dans un projet IPHE (International Partnership for the Hydrogen Economy) regroupant l'Europe, les USA et le Japon. Les collaborations avec la Chine sont très actives depuis 15 ans. Actuellement nous collaborons avec 4 laboratoires (Beijing, Wuhan, Shanghai, Tianjin) et 3 thèses sont préparées en co-tutelle actuellement. Cette collaboration s'est étendue récemment au solaire à concentration dans le cadre du LIA-*LSE* (Laboratory of Sustainable Energy) coordonné par Lingai Luo, Directrice du LOCIE.

part of an International Partnership for the Hydrogen Economy (IPHE) project that involves Europe, USA and Japan. Collaborations with China have been very active since 1994. We presently collaborate with four laboratories (Beijing, Wuhan, Shanghai and Tianjin) and three shared Ph.D. theses are in preparation. This collaboration was recently extended to concentrated solar power (CSP) thanks to the International laboratory LIA-LSE (Laboratory of Sustainable Energy) that is coordinated by Lingai Luo, Director of LOCIE.

Conclusion

Durant la période écoulée, le laboratoire PROMES, par une politique volontariste, s'est affirmé comme la référence nationale dans le domaine du solaire à concentration et comme un laboratoire incontournable dans le domaine de l'énergie solaire en général en assurant le continuum Recherche-Innovation-Formation en étroite collaboration avec l'université de Perpignan. Des efforts importants de recentrage des activités de recherche ont été faits pour atteindre la masse critique dans les domaines prioritaires compte tenu de la diminution des moyens humains.

Dans le futur, les évolutions du laboratoire continueront afin de renforcer sa position nationale et internationale dans le domaine de l'énergie solaire, en particulier par l'intégration du laboratoire ELIAUS (environ 20 personnes), par le développement des plateformes technologiques, par l'action internationale et la formation de haut niveau à Perpignan et Odeillo. A terme (2013), le laboratoire pourrait compter environ 150 personnes.

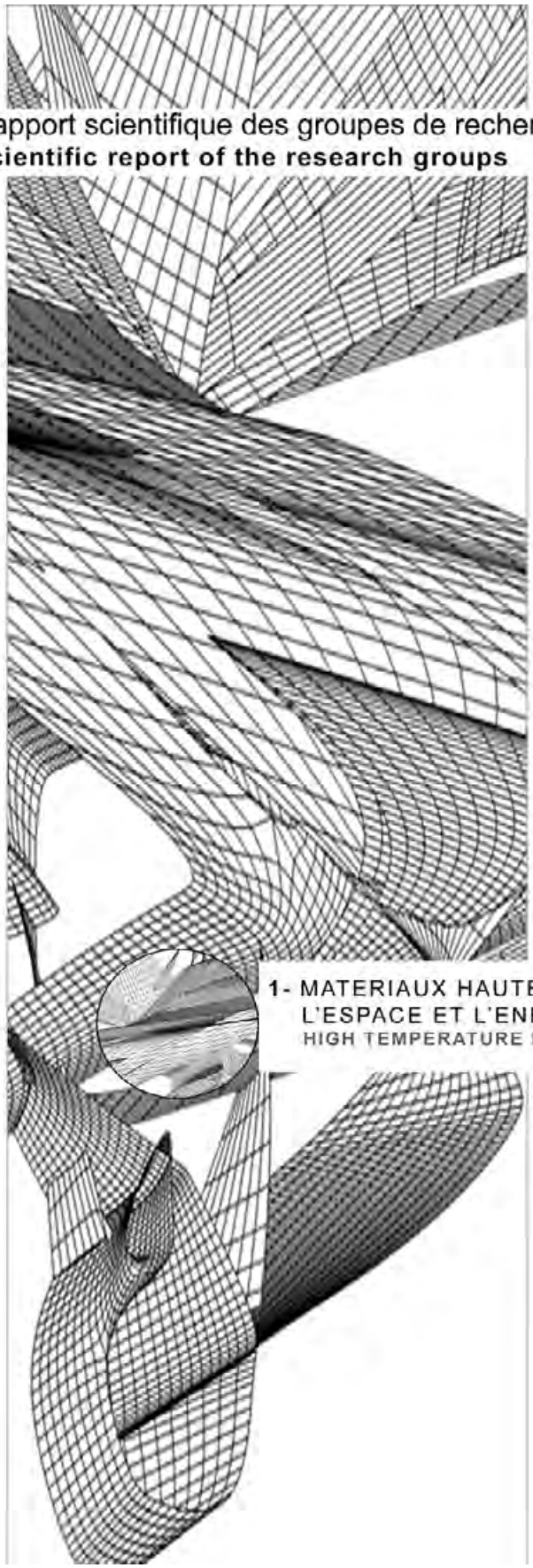
Conclusions

During the past period, PROMES laboratory has become the national reference in the field of concentrated solar energy and one of the key laboratories on solar thermal energy conversion. PROMES is involved in the three activities that constitute a continuum, research, innovation and education, in close collaboration with the University of Perpignan. Important efforts have been made to focus the research activities on selected domains that were analyzed as strategic and to reach critical mass in these areas.

In the future, we will continue to reinforce the National and International influence of the laboratory in the domain of solar energy. We particularly plan to incorporate the ELIAUS laboratory (about 20 members) into PROMES, to develop technology platforms, to increase International collaborations and to facilitate high-level courses in Perpignan and Odeillo. In 2013, the laboratory should have 150 members.

Rapport scientifique des groupes de recherche

Scientific report of the research groups



1- MATERIAUX HAUTE TEMPERATURE POUR L'ESPACE ET L'ENERGIE

HIGH TEMPERATURE MATERIALS FOR SPACE AND ENERGY

AXE 1 : MATERIAUX ET CONDITIONS EXTREMES

1- Groupe de recherche « MATERIAUX HAUTE TEMPERATURE POUR L'ESPACE ET L'ENERGIE »

L'équipe "Matériaux Hautes Températures pour l'Espace et l'Energie" met en œuvre l'ensemble des spécificités des fours solaires afin de simuler des conditions extrêmes de température, sous environnement chimique et pression contrôlés, rencontrées dans l'utilisation de certains matériaux dans des domaines divers tels que l'espace, l'astrophysique et l'énergie. Les recherches permettent ainsi de qualifier ces matériaux et, en particulier, les propriétés et interactions de surface dans des milieux fortement réactifs tels que les plasmas hors-équilibre ou des milieux fortement ionisés. Elles se caractérisent par un effort important :

- de développement d'expérimentations sophistiquées intégrant des enceintes d'essai destinées à simuler les effets de couplage des contraintes (thermique, chimique) et des méthodes de mesure originales (métrologie du rayonnement, des hautes températures, fluorescence induite par rayonnement solaire)
- d'études à différentes échelles
- de modélisation (codes Fluent, TRIM, TRIDYN, GEMINI, dynamique moléculaire).

Cet axe de recherche est organisé autour de cinq thèmes :

1-1 Propriétés thermophysiques des matériaux et métrologie du rayonnement

1-2 Réactivité de matériaux à haute température pour l'énergie

1-3 Catalyse hétérogène sous conditions extrêmes

1-4 Elaboration, caractérisation et propriétés de matériaux obtenus par voie solaire : carbures, nanomatériaux et matériaux de confinement

1-5 Photo-excitation solaire - Coefficients de désexcitation collisionnelle

1-1 Propriétés thermo-physiques et métrologie du rayonnement

La conduite des procédés à haute température, l'utilisation des matériaux à la limite de leurs tenues en température, les bilans énergétiques…

AXIS 1: MATERIALS AND EXTREME CONDITIONS

1- Research group "HIGH TEMPERATURE MATERIALS FOR SPACE AND ENERGY"

The "High-Temperature Materials for Space and Energy" team implements all the specifications of the solar furnaces for the simulation of extreme conditions of temperature, controlled chemical environment and pressure encountered in the use of materials in such fields aerospace, astrophysics and energy. The studies allow the qualification of these materials and, particularly, the properties and the surface interactions in very reactive environments such as non-equilibrium plasma or highly ionizing conditions. They are characterized by important efforts of:

- development of sophisticated experiments with original testing reactors used for the simulation of the coupling of constraints (thermal, chemical) and of original measurement methods (metrology of radiation, high temperatures and solar-induced fluorescence)
- multi-scale studies
- simulations using several codes (Fluent, TRIM, TRIDYN, GEMINI, molecular dynamics).

This research axis is organized into five themes:

1-1 Thermophysical properties and radiation metrology

1-2 Reactivity of materials at high temperature for energy

1-3 Heterogeneous catalysis under extreme conditions

1-4 Elaboration, characterization and properties of materials obtained using solar radiation: carbides, nanomaterials and containment materials

1-5 Solar photo-excitation – Collisional de-excitation coefficients

1-1 Thermo-physical properties and radiation metrology

High-temperature processes, the use of materials at the limit of their abilities to sustain high temperatures, energy balances ; these all require

nécessitent un contrôle exact et instantané des conditions opératoires : flux, température, propriétés thermo-optiques… La mesure sans contact par voie optique constitue une voie séduisante et pratique. Toutefois, de par leur dépendance à de multiples paramètres, les lois du rayonnement thermique rendent son interprétation difficile et, à ce jour, il n'existe aucune méthode universelle. C'est à ce titre et du fait du manque de moyens industriels que le laboratoire a de tout temps développé des recherches dans ces domaines.

instantaneous and precise control of operational procedures: flux, temperature and thermo-optical properties. Non-contact optical measurement is attractive; however, by their dependencies on multiple parameters, the laws of thermal radiation make this difficult and to date no universal method exists. For this reason and considering the lack of an industrial solution, the laboratory has undertaken studies in this field.

Objectifs, enjeux scientifiques et technologiques

Ce thème de recherche a pour objectifs :

- la mise au point de systèmes et méthodes originaux pour la détermination de la température réelle de matériaux d'émissivité inconnue. De façon générale, ces systèmes et méthodes s'appliquent dans des conditions d'environnement difficile rencontrées dans des installations telles que les fours solaires et très récemment les réacteurs de fusion de type Tokamak,
- la détermination in situ des propriétés thermo-radiatives de matériaux portés à haute température et dans des environnements sévères (plasma, ions…),
- la création d'une plate-forme métrologique satisfaisant aux besoins de la mesure des hautes températures et des hauts flux et ouverte à la communauté nationale et internationale.

Objectives, scientific and technological stakes

The objectives of this research area are:

- The development of new systems and methods adapted to real temperature measurements for materials with unknown emissivity. In general, they apply in conditions of rough environments encountered in facilities such as solar installations and most recently fusion reactors such as Tokamak,
- *In situ* measurement of thermal radiation properties for materials at high temperatures and in severe environments (plasma, ions, etc.),
- The creation of a metrological platform, open to the national and international community, satisfying the requirements for high temperature and flux measurements.

Résultats

Pour la période de 2007-2008, les études sont en totale continuité avec celles présentées en 2006. La qualité et l'aspect novateur des résultats obtenus ont généré une synergie d'actions complémentaires particulièrement prometteuse. Nous citerons :

- au laboratoire, une meilleure maîtrise des procédés et la mise au point de méthodes de caractérisation des propriétés thermophysiques des matériaux à haute température,
- dans le cadre du programme ITER, l'application avec succès des procédés au contrôle des matériaux 'face au plasma' qui a permis au laboratoire d'obtenir le label 'Fédération de Recherche pour la Fusion Contrôlée' dans le domaine de l'instrumentation,
- au niveau des instances métrologiques nationales (LNE), une démarche d'évaluation de la méthode soutenue par une action d'incitation et une thèse,
- dans le cadre de l'ANR blanc R3T (Real Time and True Temperature measurement), le fait que ces méthodes servent de base au développement de techniques pyroréflectométriques en 2D et 3D (extension à des caméras),

Results

For 2007-2008, the studies were continued from those presented in 2006. The quality and innovative aspects of the results have generated a particularly promising synergy of activities ; we quote:

- in the laboratory, the best control of processes and the development of methods for characterizing thermophysical properties of materials at high temperature was accomplished
- under the ITER program, successful tests on material 'facing the plasma' allowed the laboratory to receive the designation 'Research Federation on Controlled Fusion' in the field of instrumentation,
- a formal assessment supported by the French National Metrological Laboratory (L.N.E),
- under the national research program ANR R3T (Real Time and True Temperature measurement), they formed the bases for the development of 2D and 3D techniques (camera uses)

- dans le cadre du 7ième PCRD (Projet SFERA), le fait que ces techniques présentent des forces de propositions structurantes de premier ordre.

Deux activités illustreront ce rapport :

- la validation de la méthode pyroréflectométrique sur le tungstène.
- les études contractuelles avec le CEA (Programme ITER - Contrat V3448) pour le développement de têtes de mesures déportées et la validation des moyens en environnement Tokamak.

a-Validation de la technique pyroréflectométrique par comparaison avec des mesures obtenues par thermocouple

Un échantillon de tungstène de 25 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur a été équipé d'un thermocouple K et porté à différents niveaux de température au moyen d'un four solaire dans une enceinte à vide. Le tableau 1-1 rapporte les résultats.

Dans tous les cas l'exactitude de la méthode est évidente et les températures pyroréflectométriques T* sont en accord avec celles du thermocouple T_{Th}.

Tableau 1-1 : Comparaison des mesures de températures obtenues par la technique pyroréflectométrique (T*) et par thermocouple(T_{Th}).

Experimental results to validate the method with a thermocouple

T_{th} (C)	$T_{R,r}$ (C)	$T_{R,b}$ (C)	T_C (C)	$\rho_{\lambda r}$ (sr^{-1})	$\rho_{\lambda b}$ (sr^{-1})	T* (C)
717	646	662	766	1.060	0.945	703
1001	892	917	1074	1.050	0.950	991
1100	970	1001	1194	1.080	0.980	1089
1162	1032	1059	1504	1.085	1.000	1149

b-Validation au travers du facteur de diffusion $\eta_d(T)$

Le facteur de diffusion, paramètre fondamental introduit pour déterminer la température réelle peut être obtenu :

- soit en résolvant le système d'équation ci-dessous pour lesquelles $T_{R,r}$ et $T_{R,b}$ - températures de luminance -, $\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_r)$ et $\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_b)$ - réflectivités bidirectionnelles – sont des paramètres déterminés in situ:

$$L^O(T_{R,r},\lambda_r)=(1-\pi\eta_d(T)\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_r))L^O(T,\lambda_r)$$

$$L^O(T_{R,b},\lambda_b)=(1-\pi\eta_d(T)\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_b))L^O(T,\lambda_b)$$

- under the seventh PCRD (SFERA project), they represent structuring alternatives.

Two activities illustrate this report:

- the validation of the pyroreflectometric method on tungsten,
- the studies with the CEA (ITER Program - Contract V3448) for remote measurements in the Tokamak environment.

a- Validation of the pyroreflectometric technique by comparison with a thermocouple

A tungsten sample - 25 mm in diameter and 2mm thick – was implemented with a thermocouple K and heated inside a vacuum chamber to reach different level of temperature. Table 1-1 reports the results.
In all cases the pyroreflectometric temperature (T*) are consistent with those of the thermocouple (T_{Th}).

b- Validation through the diffusion factor $\eta_d(T)$

The diffusion factor, the basic parameter introduced to determine the real temperature with the two colours pyroreflectometric method may be obtained:
- either in solving the system of equations below where $T_{R,r}$, $T_{R,b}$ - luminance temperatures – and $\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_r)$ $\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_b)$ - bi-directional reflectivity - are parameters determined in situ.

$$L^O(T_{R,r},\lambda_r)=(1-\pi\eta_d(T)\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_r))L^O(T,\lambda_r)$$

$$L^O(T_{R,b},\lambda_b)=(1-\pi\eta_d(T)\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_b))L^O(T,\lambda_b)$$

- either from its fundamental definition:

$$\eta_d(T)=\int_{\cap} f(\theta)\cos(\theta)d\Omega/\int_{\cap}\cos(\theta)d\Omega=\left(\rho^{\perp,\cap}(T,\lambda)\Big/\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda)\right)/\pi$$

Figure 1-1 shows the experimental device, which enabled us to achieve to demonstrate the uniqueness of this parameter.
The sample (F) solar heated is observed both by the pyroreflectomer (D) and an optical fibre (4) multi directional reflectometer (C).

Figure 1-2 reports the graphic resolution of the system equation from measurements of the two colour pyroreflectometer by varying $\eta_d(T)$ to determine the solution. The diffusion factor obtained was equal to 0.201.

- soit à partir de sa définition fondamentale ci-après:

$$\eta_d(T)=\int_{\cap} f(\theta)\cos(\theta)d\Omega/\int_{\cap}\cos(\theta)d\Omega=\left(\rho^{\perp,\cap}(T,\lambda)\Big/\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda)\right)/\pi$$

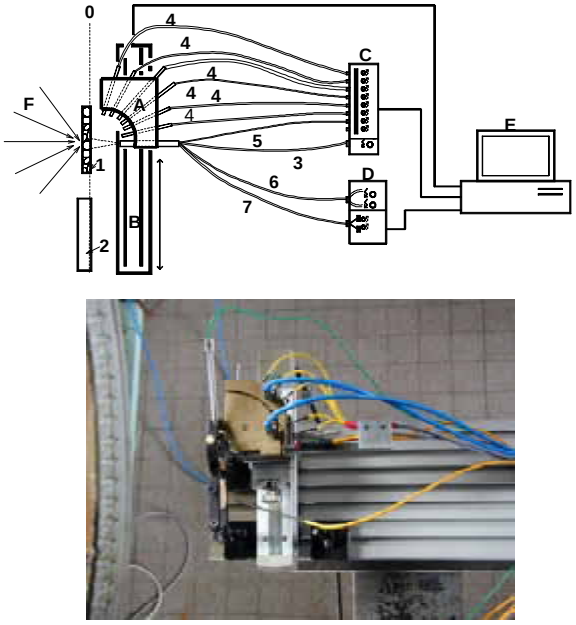


Fig. 1-1: Association du pyroréflectomètre avec le réflectomètre multidirectionnel

Combination of the pyroreflectometer and the multidirectional reflectometer

La figure 1-1 montre le dispositif expérimental qui nous a permis de réaliser les mesures simultanées pour démontrer l'unicité de ce paramètre. L'échantillon (F) chauffé par rayonnement concentré est observé à la fois par le pyroréflectomètre (D) et par un réflectomètre multidirectionnel (C) à fibres optiques (4).

La figure 1-2 rend compte, de façon graphique, de la résolution du système d'équations à partir des mesures du pyroréflectomètre en faisant varier η_d pour déterminer la solution en température.

Le facteur de diffusion obtenu est $\eta_d(801) = 0{,}201$.

La figure 1-3 rend compte de la fonction de distribution de réflectivité (B.R.D.F.) mesurée simultanément à l'aide du réflectomètre multi-directionnel à fibres optiques. Par intégration, les mesures permettent de déterminer la réflectivité hémisphérique et par voie directe la réflectivité normale-normale qui donneront accès au facteur de diffusion à température ambiante et à 800°C. Les valeurs obtenues,

$$\eta_d(800°C) = 0.202,\ \eta_d(20°C) = 0.207$$

montrent que le facteur de diffusion n'évolue pas avec la température et surtout qu'il est en parfait accord avec celui déterminé par convergence. Comme dans le cas de la comparaison par

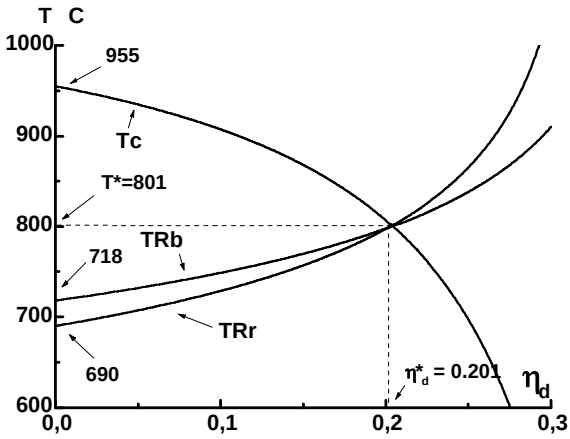


Fig. 1-2 : Application de la mesure de convergence lors de la mesure simultanée sur W

T_c=955°C, $T_{R,r}$=690°C, $T_{R,b}$=718°C, T*=801°C, T_{th} = 800°C

$\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_r)$ = 0.982sr^{-1}, $\rho^{\perp,\perp}(T,\lambda_b)$ = 0.876sr^{-1}, $\eta_d(T)$ =0.201

Graphical determination of the convergence temperature

Figure 1-3 shows the bi-directional reflection distribution function (BRDF) measured at the same time with the reflectometer multi-directional fibre optics. The hemispherical reflectivity is determined by integration of the bi-directional data. The normal normal reflectivity is directly measured. The values obtained are:

$$\eta_d(800°C) = 0.202,\ \eta_d(20°C) = 0.207$$

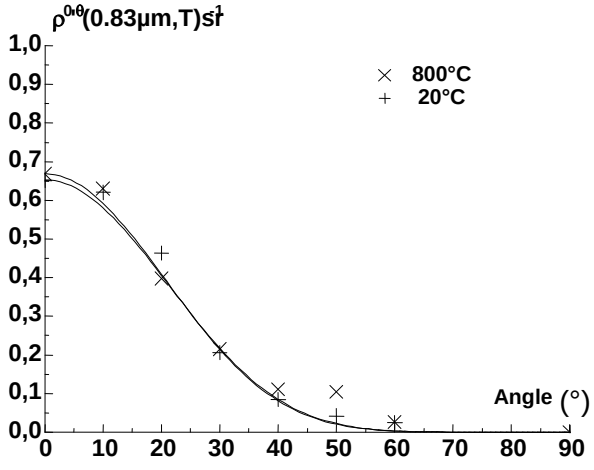


Fig. 1-3 : Mesure de B.R.D.F. simultanée avec les mesures pyroréflectométriques

$\eta_d(800°C) = 0.202$, $\eta_d(20°C) = 0.207$, $\rho^{\perp,\cap}(800°C,\lambda_v) = 0.424$, $\rho^{\perp,\cap}(20°C,\lambda_v) = 0.425$

B.R.D.F. measurements

These results show that the diffuse factor is the same for the two temperatures and above all it is in

thermocouple, les mesures multidirectionnelles confirment la validité de la méthode.

c- Mise au point de sondes pour les mesures déportées

Le principe des fibres déportées est basé sur la formation des images des fibres d'observation et d'éclairement sur la surface de l'éprouvette. Pour ce faire deux types de schéma optiques ont été étudiés et testés (fig. 1-4). Le flux réfléchi Φr mesuré qui est le paramètre critique et donc limitant du système s'exprime selon la relation simplifiée :

$$\Phi_r \approx k \frac{\pi N.A.^4}{G^2} L_f S_f$$

avec k le coefficient de proportionalité, N.A. l'ouverture numérique de la fibre optique, G le grandisement, L_f la luminance de la fibre, S_f la surface de la fibre.

Les premières études ont permis de valider à la fois la technique et le modèle.

Perspectives

Les différentes actions présentées seront poursuivies par :

- des mesures en conditions Tokamak,
- le couplage des moyens pyroréflectométriques avec un spectro-radiomètre pour la caractérisation spectrale des propriétés thermo physiques,
- l'expertise métrologique de la méthode pyroréflectométrique dans le cadre de la thèse CIFRE engagée début 2008,
- l'application des techniques pyroréflectométriques à l'étude des paliers de solidification d'oxydes réfractaires (GDR Matinex)

.

perfect agreement with that determined by convergence. As in the case of a thermocouple comparison, multidirectional measurements confirm the validity of the method.

c- Development of the remote optical head

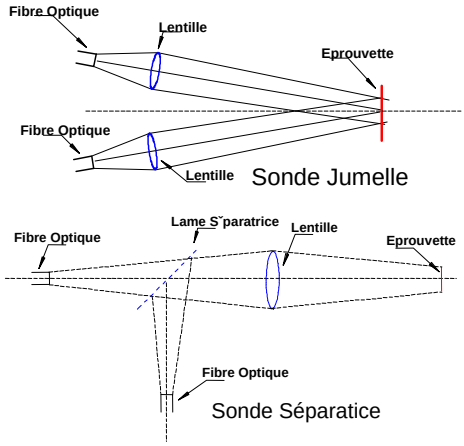


Fig. 1-4: Principe des sondes pour mesures déportées

Remote probe principle

The basic principle of the remote probe is to focus the image of the observation and illumination fibres on the surface of the sample. Two kinds of optical schema have been studied and tested (Fig. 1-4) The measured reflected flow Φr is the critical and limiting. It can be expressed by the simplified relation below:

$$\Phi_r \approx k \frac{\pi N.A.^4}{G^2} L_f S_f$$

with k coefficient of proportionality, NA numerical aperture of the optical fibre, G magnification, Lf: Intensity of the fibre connected to the laser, Sf: surface of the fibre.
Early studies have validated both the technique and the model.

Outlook

The various actions presented will be continued by:

- measurements in Tokamak conditions,
- the coupling means pyroreflectometry with a spectro-radiometer for the characterization spectral properties thermo physical,
- the expertise of the metrological pyroreflectometric method under the thesis CIFRE committed early 2008,
- the application of the pyroreflectometric techniques to study levels of solidification refractory oxides (GDR Matinex).

1-2 Réactivité de matériaux à haute température pour l'énergie

Dans le rapport précédent 2005-2006, les travaux concernant le comportement physico-chimique du tungstène et de composites C/C avaient été présentés dans le cadre des réacteurs de fusion thermonucléaire ITER. Ici, il s'agit d'une étude concernant le comportement de céramiques à base SiC envisagées en tant que gaines du combustible pour les futurs réacteurs de fission dans le cadre du forum Génération IV. Ce travail se fait en collaboration avec le DEC/LTEC du CEA Cadarache dans le cadre d'un stage post-doctoral.

Contexte et objectifs

Les céramiques monolithiques (SiC, TiC, ZrC) et composites (SiC/SiC) sont envisagées pour le gainage du combustible dans les réacteurs de 4^{e} génération RNR-gaz (Réacteurs à Neutrons Rapides et à caloporteur gaz). Le gaz caloporteur utilisé est de l'hélium sous une pression totale 7 MPa. L'objectif de cette étude est la détermination du comportement à l'oxydation d'éléments SiC (monolithe et composite) par les impuretés (O_2, H_2O) présentes sous de faibles pressions partielles dans l'hélium dans les conditions de fonctionnement nominal (entre 1100 et 1500 K) et d'accident (>1600 jusqu'à 2300 K) du réacteur.

Résultats

Le carbure de silicium s'oxyde selon deux régimes. Lors de l'oxydation passive (1), une couche de silice protectrice est formée à la surface des éléments SiC. Pendant l'oxydation active (2), l'espèce gazeuse SiO est produite, c'est un régime d'oxydation avec perte continue de matière :

$$SiC(s) + 3/2\ O_2(g) = SiO_2(s) + CO(g) \quad (1)$$
$$SiC(s) + O_2(g) = SiO(g) + CO(g) \quad (2)$$

Des travaux de la littérature donnent accès aux transitions, théoriques et expérimentales, entre les deux régimes d'oxydation en fonction de la pression partielle en espèce oxydante et de la température, mais il n'y a aucune données pour de très faibles pressions partielles d'oxygène.
Ainsi, dans cette étude, deux approches, thermodynamique et expérimentale, ont été menées pour les différents matériaux.
A pression et température fixées, le système est monovariant et donc la pression partielle en oxygène est le seul paramètre déterminant la transition entre oxydation active et passive.
La courbe de transition théorique $p(O_2) = f(1/T)$ a été déterminée par deux méthodes, par le code de calcul thermodynamique Gemini (Thermodata) et par le modèle de Wagner modifié, qui prend en compte la diffusion des espèces dans la phase gazeuse à l'interface solide/gaz.

1-2 Reactivity of materials at high temperature for energy

In the preceding report of 2005-2006, the results of a study on the physico-chemical behavior of tungsten and C/C composite materials were presented for reactor design in the field of thermonuclear fusion, such as ITER. The study presented here concerns the behavior of SiC-based ceramics considered as walls for the nuclear fuel chamber for the next generation nuclear fission reactors in the frame of the Generation IV forum. This work was done in collaboration with the DEC/LTEC of CEA Cadarache within a post-doctoral course of study.

Context and objectives

The monolithic ceramics (SiC, TiC, ZrC) and composites (SiC/SiC) were considered for the nuclear fuel chamber walls for the next, fourth-generation reactors (GFR). The coolant gas used is helium under a total pressure of 7 MPa. The aim of this study was to determine the behavior of SiC materials (monolithic and composite) under oxidation caused by the impurities (O_2, H_2O) present at low partial pressures in helium in the nominal working conditions (between 1,100 and 1,500 K, and in case of accident >1,600 up to 2,300 K) in the reactor.

Results

Silicon carbide is oxidized according to two regimes. For the passive oxidation (1), a protective silica layer is formed at the surface of the SiC phase. During active oxidation (2), the gaseous species SiO is produced; in an oxidation regime with continuous mass loss:

$$SiC(s) + 3/2\ O_2(g) = SiO_2(s) + CO(g) \quad (1)$$
$$SiC(s) + O_2(g) = SiO(g) + CO(g) \quad (2)$$

Different reports in the literature describe the transitions, theoretical and experimental, between the two oxidation regimes, as a function of the partial pressure of the oxidant species and temperature, but there exist no reliable data for very low oxygen partial pressures.
Therefore, in this study, two approaches, thermodynamic and experimental, were carried out for the different materials.
At fixed pressure and temperature, the system is monovariant and the oxygen partial pressure is the only parameter governing the transition between active and passive oxidation.
The theoretical transition curve $p(O_2) = f(1/T)$ was determined by two methods, using the thermodynamic code Gemini (Thermodata) and using the modified Wagner model, taking into account the species diffusion in the gaseous phase at the solid/gas interface.

Les matériaux étudiés expérimentalement sont de 3 types :

- α-SiC obtenu par extrusion puis frittage naturel à 2300 K en présence d'additifs de type B_4C,
- α-SiC obtenu par frittage sous charge (40 MPa) à 2100 K, sans ajout de frittage ou avec 2% en masse d'alumine,
- β-SiC obtenu par CVD (Rohm &Haas).

Avant et après expérience, les échantillons ont été pesés et analysés par DRX pour identifier les principales phases cristallines présentes, par MEB pour observer l'état de surface et par analyses XPS pour connaître la composition du matériau à la surface. Ces analyses permettent de déterminer les évolutions du matériau et le régime d'oxydation.

The materials used for experiments were of three types :

- α-SiC obtained by extrusion then natural sintering at 2,300 K with B_4C as a sintering aid;
- α-SiC obtained by HP sintering (40 MPa) at 2,100 K, without sintering aids or with 2% alumina by mass;
- β-SiC obtained by CVD (Rohm &Haas).

Before and after the experiments, the samples were weighed and analyzed by XRD to identify the main crystalline phases present, by SEM to observe the surface state and by XPS analyses to characterize the material composition at the surface. All these analyses allowed us to determine the evolution of the material and the oxidation regime.

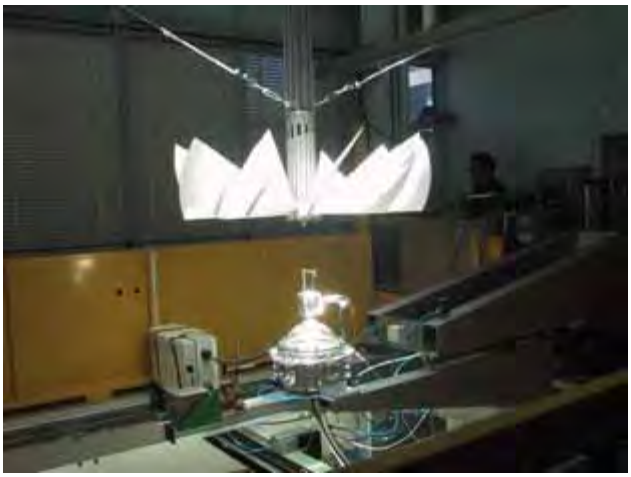


Fig. 1-5: Réacteur REHPTS au foyer du four solaire de 6 kW

REHPTS reactor at the focus of the 6 kW solar furnace

Le réacteur REHPTS (Réacteur Hautes Pression et Température Solaire, fig.1-5) permet d'étudier l'oxydation à haute température de matériaux sous atmosphère contrôlée avec la possibilité de montée très rapide en température (de 10 à 1000 K/s). Ce dispositif est installé au foyer du four solaire à concentration de puissance maximale de 5 $MW.m^{-2}$ permettant d'atteindre rapidement des températures élevées (jusqu'à 2500 K) sur des matériaux absorbant le rayonnement solaire. Un balayage de gaz est réalisé avec de l'hélium. L'ajout d'un flux d'oxygène permet d'accroître la proportion de cette impureté dans le gaz. Les espèces gazeuses produites lors des réactions sont analysées par spectrométrie de masse.

Les résultats des calculs thermodynamiques (fig. 1-6) ont permis de montrer que température de transition entre oxydation passive et active et pression partielle en oxygène sont reliées par une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation d'environ 360 $kJ.mol^{-1}$. Les résultats des calculs effectués avec le code Gemini sont en adéquation avec ceux obtenus par le modèle de Wagner modifié sous hélium (cette étude), et sous air (étude antérieure).

The REHPTS reactor (High-Pressure and Temperature Solar Reactor, Fig. 1-5) allowed us to study the oxidation of materials at high temperatures under a controlled atmosphere with the possibility of very fast temperature increase (from 10 to 1,000 K/s). This facility is placed at the focus of a solar furnace, of a maximum power of 5 $MW{\cdot}m^{-2}$, allowing the rapid heating to high temperatures (up to 2,500 K) of materials absorbing the solar radiation under a helium gas flow. The addition of oxygen flow allowed us to increase the proportion of this impurity in the gas. The gaseous species produced during the oxidation were analyzed by mass spectrometry.

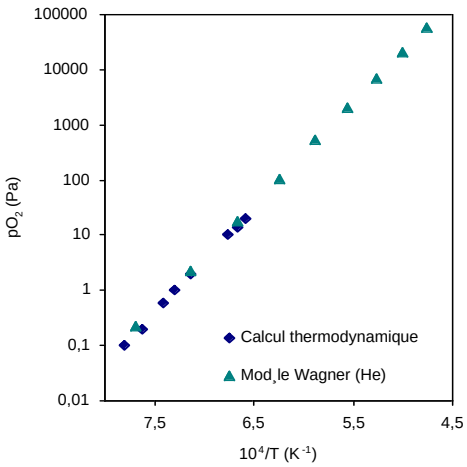


Fig. 1-6: Courbes de transition théoriques entre oxydation passive et active pour SiC selon les modèles utilisés

Theoretical transition curves for the active to passive oxidation of SiC according to the models

The results of the thermodynamic calculations (Fig. 1-6) showed that the temperature of the transition between passive and active oxidation and the partial pressure of oxygen are linked by an Arrhenius law with an activation energy of 360 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. The results obtained using the Gemini code are in good

L'adéquation entre les modèles de Wagner sous air et sous hélium est due à la proximité des valeurs des rapports de coefficients de diffusion égaux à 0,846 sous hélium et 0,734 sous air. En conséquence, à pression partielle d'oxygène identique, l'écart entre les températures de transition calculées sous air et sous hélium est inférieur à 20 K, ce qui est négligeable par rapport aux incertitudes de mesure. Les calculs montrent également qu'à pression partielle en oxygène identique, l'influence de la pression totale est négligeable quand elle passe de 0,1 à 7 MPa (pression de fonctionnement nominal du RNR-gaz).

Des essais d'oxydation effectués sur des échantillons α-SiC et β-SiC ont montré que sous une pression totale de 7.10^4 Pa d'hélium (avec pO_2 = 0,2 Pa), l'oxydation reste passive à 1580 K alors que les calculs thermodynamiques donnent dans ces conditions une température de transition de 1300 K.

Les résultats de l'étude expérimentale donnent, en fonction de pO_2, l'intervalle de température où s'opère la transition entre oxydation active et oxydation passive pour α-SiC et β-SiC. Le tableau 1-2 reporte les valeurs des températures de transition théorique et expérimentales obtenues pour les deux nuances de SiC.

Tableau 1-2: Valeurs des températures de transition théorique et expérimentales pour 2 nuances de SiC

Temperature values for the theoretical and experimental transition for two types of SiC

P_{O2} (Pa)	T_{theory} (K)	T_{exp} α-SiC (K)	T_{exp} β-SiC (K)
0.2	1300	1570	1580
2	1390	1600	1650
100	1600	1640	1820

La figure 1-7 présente les images MEB des échantillons de β-SiC après oxydation passive et active et une grande différence est observée sur la morphologie avec une surface protégée (passive, à gauche) et une très dégradée (active, à droite).

Il ressort de cette étude que la nuance β-SiC est plus intéressante pour l'application visée. Des essais avec de nouveaux matériaux composites SiC/SiC élaborés par Snecma Propulsion Solide-Safran vont avoir lieu.

D'autre part, l'influence de la teneur en aluminium sur le comportement du matériau à l'oxydation a été étudiée en comparant les essais en ATG sur les échantillons frittés sans ajout et avec 2% d'alumine et ces essais ont montré que la présence d'alumine permet d'améliorer la résistance de α-SiC à l'oxydation active.

agreement with those obtained using the modified Wagner model under helium (this study), and under air (previous study). The agreement between the Wagner models under air and helium is due to the closeness of the ratio of the diffusion coefficients, equal to 0.846 under helium and to 0.734 under air. Consequently, at identical oxygen partial pressures, the gap between the transition temperatures calculated under air and under helium is less than 20 K, which is negligible taking into account the accuracy. The calculations also showed that, at identical oxygen partial pressures, the influence of total pressure was negligible when it varied from 0.1 to 7 MPa (nominal pressure for the GFR).

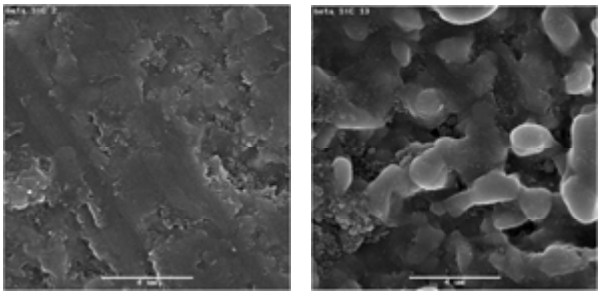


Fig. 1-7: Images obtenues en MEB de surfaces de SiC après oxydation passive (à gauche, 1650 K) et active (à droite, 2170 K) sous 2 Pa de pression partielle d'oxygène

SEM images of SiC samples after passive (on the left, 1650 K) and active (on the right, 2170 K) oxidation under 2 Pa oxygen partial pressure

Oxidation tests performed on α-SiC and β-SiC samples showed that under a total pressure of 7×10^4 Pa helium (with pO_2 = 0.2 Pa), the oxidation remains passive at 1580K whereas the thermodynamic calculations gave in these conditions a transition temperature of 1,300 K.

The results of the experimental study gave, as a function of pO_2, the temperature range where the transition occurs between active oxidation and passive oxidation for α-SiC and β-SiC. Table 1-2 reports the theoretical and experimental values of the transition temperatures obtained for the two SiC polymorphs.

Figure 1-7 presents the SEM micrographs of the β-SiC samples after passive and active oxidation and a huge difference can be observed in their morphologies, with a protected surface (passive, on the left) and a very damaged one (active, on the right).

From this study, it appears that the β-SiC is more interesting material for the intended application. Some tests with new composite materials elaborated by Snecma Propulsion Solide-Safran will be carried out soon. Additionally, the influence of the aluminum content on the behavior of the material toward oxidation was studied by comparison between ATG

Perspectives

Sur le plan expérimental, on souhaite suivre l'évolution des espèces gazeuses formées à l'interface solide/gaz par l'excitation de certaines molécules par une source UV et une détection synchrone par spectrocopie d'émission optique. La cinétique de dégradation des matériaux en cas d'accident sera déduite de ces mesures.

La simulation des conditions de fonctionnement nominal et d'accident sera réalisée par le biais de cyclage à différentes températures et pour différents gaz.

1-3 Catalyse hétérogène sous conditions extrêmes

Contexte et objectifs

Le comportement physico-chimique de céramiques à vocation spatiale est étudié du point de vue de la tenue à l'oxydation et de la catalycité des surfaces vis-à-vis de la recombinaison d'espèces atomiques et/ou moléculaires, sous basse pression et à haute température. Les objectifs scientifiques concernent la compréhension (mécanismes réactionnels) et la mesure (paramètres de catalycité) de la recombinaison d'espèces à la surface de matériaux dans des atmosphères plasma (phase de rentrée atmosphérique). Une approche multi-échelle (interaction plasma-matériau à différentes échelles : atomique, micro, macro, et échelle du réacteur…) a été retenue.

Résultats

Au cours de cette période 2007-2008, nous avons focalisé nos recherches sur 2 points :

- l'étude de l'influence de la microstructure et du taux d'impuretés dans des matériaux polycristallins de type ZrO_2
- l'étude de l'influence de la finition de surface sur des matériaux ultra-réfractaires à base ZrB_2/SiC
- la simulation par dynamique moléculaire afin de préciser le mécanisme de recombinaison en surface et d'étudier la formation des molécules d'oxygène.

L'étude de l'influence de la microstructure et des impuretés du matériau a été réalisée sur trois échantillons de zircone frittée qui diffèrent par la

tests on sintered materials without and with 2% alumina by mass, and these experiments have proved that the presence of alumina improves the resistance of α-SiC to active oxidation.

Outlook

Concerning future experimental work, we want to follow the evolution of the gaseous species formed at the solid/gas interface by the excitation of chosen molecules using a UV source with simultaneous detection by optical-emission spectroscopy. The kinetics of the material degradation in the accidental temperature case will be deduced from these measurements

The simulation of nominal working conditions and accidental ones will be realized by cycles at different temperatures and for different gases.

1-3 Heterogeneous catalysis under extreme conditions

Context and objectives

The physico-chemical behavior of ceramic materials for space applications was studied by the oxidation resistance to the surface catalysis of atomic and/or molecular species recombination under low pressure and high temperature. The scientific objectives concern the knowledge (reaction mechanisms) and the measurement (catalytic parameters) of the species recombination at the surface of the materials under plasma atmospheres (atmospheric re-entry phase). A multi-scale approach (plasma-material interaction at different scales: atomic, micro, macro, and reactor scale) was developed.

Results

During the 2007-2008 period, our research was focused on three points:

- the study of the influence of the microstructure and the impurity level in polycrystalline materials like ZrO_2
- the study of the influence of surface machining on ultra-high-temperature ceramics based on ZrB_2/SiC
- the accurate molecular dynamic simulation of the recombination mechanism at the surface and the study of the molecular oxygen formation.

The study of the influence of the microstructure and the impurity level of the material was carried out on three sintered zirconia samples which differed in the nature of their impurities (Y_2O_3, MgO or CaO).

nature des impuretés (Y_2O_3, MgO ou CaO).

La mesure du coefficient de recombinaison a été réalisée de 800 à 2500 K pour une pression totale de 200 Pa sous plasma d'air généré par micro-ondes.

Les résultats expérimentaux ont montré une stabilité du coefficient de recombinaison, dans la gamme de température inférieure à 1600 K, tant que la phase monoclinique est présente, avant la transformation en phase quadratique – irréversible à cause des ajouts de frittage. La figure 1-8 présente l'évolution du coefficient de recombinaison γ en fonction de l'inverse de la température pour une zircone non complètement stabilisée (triangles noirs) et totalement stabilisée (triangles ouverts). Ce même comportement a été observé pour la zircone stabilisée avec CaO, la zircone stabilisée avec MgO étant plus fragile à haute température, il n'a pas été possible de mettre ceci en évidence.

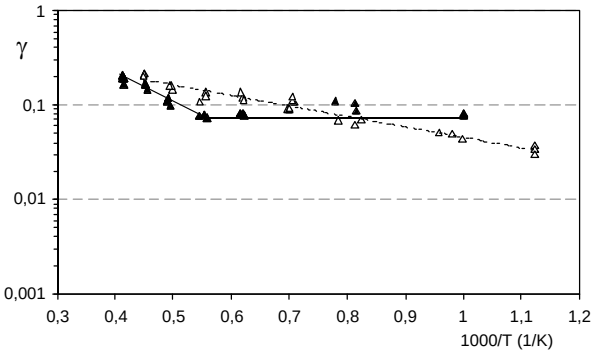


Fig. 1-8: Evolution du coefficient de recombinaison en fonction de l'inverse de la température pour une zircone yttriée.

Evolution of the recombination coefficient versus reciprocal temperature for an yttria-stabilzed zirconia

Des mesures ont été aussi réalisées, dans le cadre du programme SOLFACE, avec le CIRA (I) sur des matériaux réels destinés à de futurs véhicules spatiaux réutilisables à base ZrB_2-SiC et ZrB_2-HfB_2-SiC. Dans ce cas, durant l'exposition au plasma d'air d'échantillons à haute température, une couche d'oxydes mixtes à base ZrO_2, SiO_2, B_2O_3 et/ou HfO_2 conduit à la formation d'un borosilicate avec de la zircone qui présente un aspect vitreux. Un exemple de résultat obtenu pour un composite ZrB_2-SiC suivant son état de surface – EDM Electrical Discharge Machining ou DLT Diamond Loaded Tools – est présenté sur la figure 1-9 ainsi qu'une image obtenue par MEB avant et après mesure (fig. 1-10).

The measurement of the recombination coefficient was performed from 800 to 2,500 K at a total pressure of 200 Pa under air plasma generated by microwaves.

The experimental results showed a stability of the recombination coefficient, at temperatures below 1,600 K, when the monoclinic phase was present, before the change in the tetragonal phase, which was irreversible due to sintering aids. Figure 1-8 presents the evolution of the recombination coefficient, γ, versus the reciprocal temperature for a non-fully yttria-stabilized (black triangles) and fully yttria-stabilized (open triangles) zirconia. The same behavior was observed for the zirconia stabilized with CaO; the zirconia stabilized with MgO being more brittle at high temperature made it impossible to evidence this effect in it.

Several measurements were carried out in the context of the SOLFACE program, with CIRA (I) on real materials for future reusable space vehicles based on ZrB_2-SiC and ZrB_2-HfB_2-SiC. In these cases, during the air plasma exposure of samples at high temperature, a mixed oxide layer based on ZrO_2, SiO_2, B_2O_3 and/or HfO_2 led to the formation of a borosilicate with zirconia that presented a glassy appearance. An example of the results obtained for a ZrB_2-SiC composite according to its surface finishing – EDM Electrical Discharge Machining or DLT Diamond Loaded Tools – is presented in Figure 1-9, with the corresponding SEM micrographs before and after measurement (Fig. 1-10).

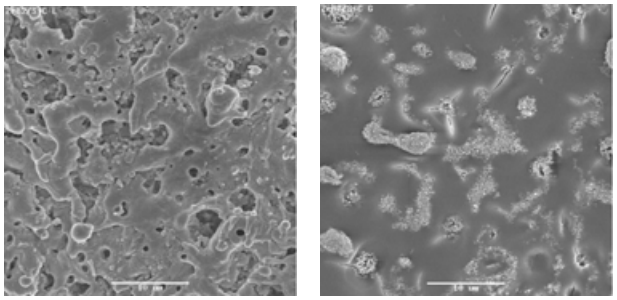


Fig. 1-10: Images MEB de ZrB_2-SiC EDM avant (gauche) et après (droite) mesure de γ à 1820 K

SEM images of the ZrB_2-SiC EDM sample before (left) and after (right) γ measurement at 1820 K

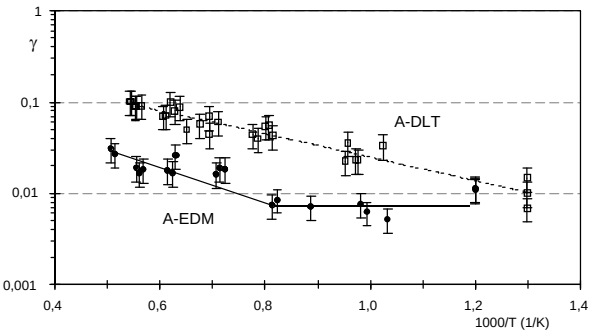


Fig.1-9: Evolution du coefficient de recombinaison en fonction de l'inverse de la température pour ZrB_2-SiC (A) avec deux finitions différentes en surface – EDM et DLT

Evolution of the recombination coefficient for ZrB_2-SiC (A) with two different surface finishing – EDM and DLT– versus reciprocal temperature

La simulation par Dynamique Moléculaire est réalisée en collaboration avec le laboratoire IMIP-CNR de Bari (Italie). Elle utilise un modèle collisionnel dans le sens semi-classique i.e. la dynamique des atomes d'oxygène de la phase gazeuse est décrite classiquement et les phonons du réseau sont quantifiés. L'énergie totale échangée entre les espèces chimiques et le matériau est donnée par la somme des contributions individuelles sur le nombre total des modes de phonons. Cette simulation permet aussi de calculer et de vérifier si toute ou seulement une partie de l'énergie de recombinaison est transférée à la surface (modélisation du coefficient d'accommodation β).

Ces travaux ont été focalisés sur l'interaction des atomes et des molécules d'oxygène sur une surface de β-quartz à 1000 K (suite de la thèse de L. Bedra), et notamment sur l'excitation-désexcitation vibrationnelle et la dissociation des molécules vibrationellement excitées venant au contact de la surface. Il faut noter que ces processus n'ont jamais été étudiés dans la littérature en raison de la complexité évidente à repérer ces interactions en conditions réelles. D'autre part, la désactivation de l'énergie vibrationnelle dûe aux processus de collisions de O_2 (v, j) avec la surface de quartz peut avoir un impact sur le bilan énergétique – ceci est donc à prendre en compte lors de la phase de rentrée atmosphérique. Ainsi, nous avons étudié les collisions de molécules d'O_2 vibrationnellement excitées entrant en collision avec une surface de quartz à 1000 K et ce pour différentes énergies cinétiques (E_{kin}=0.05eV ; 0.1eV ; 0.5eV ; 0.75eV ; 1eV ; 2.5eV). La figure 1-11 présente les distributions de population vibrationnelle en régime collisionnel pour 4 énergies incidentes, et ce à des niveaux vibrationnels et rotationnels de O_2 fixés à v=20 et j=40 pour une nombre total de 100 trajectoires. Ainsi, ces simulations par dynamique moléculaire montrent clairement que le processus de désexcitation vibrationnelle est prédominant pour les faibles états vibrationnels de O_2 (v<20), et que le

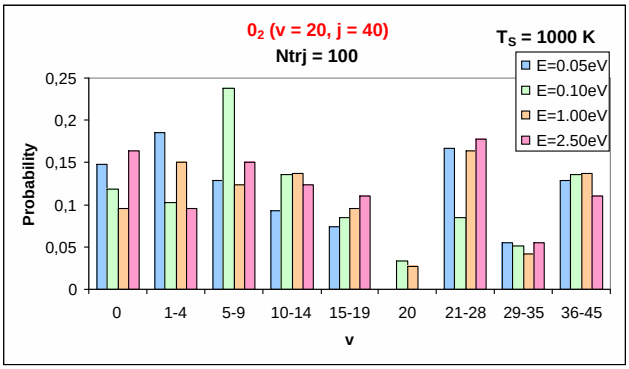


Fig. 1-11 : Impact de l'énergie incidente sur la population de distribution vibrationnelle

Impact of the kinetic incident energy on the population of the vibrational distribution

The molecular dynamic simulation was carried out in collaboration with the IMIP-CNR laboratory in Bari (Italy). It is based on a semi-classical collisional modeling, i.e., the dynamics of oxygen atoms in the gaseous phase are described classically and the phonons of the lattice are quantized. The total energy exchanged between the chemical species and the material is given by the sum of individual contributions to the total number of phonon modes. This simulation allowed the calculation of the energy and verification of whether all or only a part was transferred to the surface of the material (modeling of the accommodation coefficient, β)

These works focused on the interaction of oxygen atoms and oxygen molecules on a β-quartz surface at 1,000 K (following the L. Bedra Ph.D.), and mainly on the vibrational excitation-de-excitation of and the dissociation of the vibrationally-excited molecules coming onto the surface. It is worth noting that these processes had never been studied before, mainly due to the obvious complexity out of observing these interactions in real-world conditions. In addition, the deactivation of the vibrational energy of O_2 (v, j) due to quenching processes with the quartz surface can have an impact on the thermal balance – so this must be taken into account during the atmospheric re-entry phase. Therefore, we studied the quenching of the vibrationally excited O_2 molecules colliding with a quartz surface at 1,000 K for different kinetic energies (E_{kin}= 0.05 eV ; 0.1eV ; 0.5eV ; 0.75eV ; 1eV ; 2.5eV).

Figure 1-11 presents the vibrational population distributions in the collision regime for four incident energies, for O_2vibrational and rotational levels fixed at v = 20 and j = 40 for a total number of 100 trajectories. Thus, these simulations by molecular dynamics clearly show that the process of vibrational de-excitation is more important for lower vibrational states of O_2 (v < 20), and the process of vibrational excitation becomes more important for higher vibrational levels (v > 20).

processus d'excitation vibrationnelle devient lui, plus important pour des niveaux plus élevés (v>20).

Perspectives

La suite de ces études sur la recombinaison hétérogène de l'oxygène atomique se fera sous plasma de CO_2 pour simuler la rentrée des futurs véhicules spatiaux qui iront sur la planète Mars. Une thèse co-financée CNES-CNRS a démarré sur ce sujet en décembre 2008.

1-4 Elaboration, caractérisation et propriétés de matériaux obtenus par voie solaire : carbures, nanomatériaux et matériaux de confinement

1-4-1 Carbures réfractaires à base Ta, Mo, W

Dans le cadre du programme SOLFACE, nous avons accueilli une équipe portugaise composé de personnes de l'INETI (Institut national d'Engineering, Technologie et Innovation) et du Département d'Engineering des Matériaux, ces deux organismes étant situés à Lisbonne. Ces équipes étaient intéressées par la préparation de carbures réfractaires par voie solaire. Il s'en est suivi sur la période 2005-2008, une collaboration concernant la synthèse par voie solaire de carbures réfractaires (Ta, Mo, W).
Les échantillons étaient préparés à Odeillo avec un four solaire à axe vertical de 1,5 kW dans un réacteur représenté sur la figure 1-12.



Fig. 1-12: Réacteur solaire pour la synthèse de carbures réfractaires

Solar reactor for the synthesis of refractory carbides

Il consiste en une succession de cylindres d'alumine puis d'un support de creuset en carbone et d'un creuset en carbone avec éventuellement son couvercle. Les cylindres extérieurs sont munis d'une fente permettant une visée pyrométrique sur le creuset central dans des conditions permettant d'approcher un corps noir. L'ensemble est disposé dans un ballon en pyrex dans lequel on maintient une atmosphère d'argon pur après évacuation par

Perspectives

Future work on the heterogeneous recombination of atomic oxygen will be done using CO_2 plasma to simulate the entry of the next space vehicles for planet Mars exploration. A Ph.D. co-funded by CNES and CNRS began on this subject in December 2008.

1-4 Elaboration, characterization and properties of materials obtained using solar radiation: carbides, nanomaterials and confinement materials

1.4.1 Refractory carbides of Ta, Mo, W

Under the auspices of the SOLFACE program, we welcomed researchers from INETI (National Institute of Engineering, Technology and Innovation) and from the department of materials engineering, both located in Lisbon, who were interested in the possibility of preparing refractory carbides by means of solar energy. From this event, a collaboration was established over the 2005-2008 period.
The samples were prepared in Odeillo with a 1.5-kW vertical solar furnace. The reactor depicted in figure 1-12 consisted of a series of alumina and carbon cylinders, acting as radiation shields, and a carbon crucible with a lid. The outer cylinders are notched in order to perform a pyrometric measurement on the inner crucible. This setup allowed for a nearly blackbody situation. It was mounted on a water-cooled sample holder and surrounded by a Pyrex chamber in order to maintain the system under an argon atmosphere.
The syntheses were performed at 1,600°C and 1,900°C over a period ranging from few minutes up to 30 minutes. In some cases it was possible to reach higher temperatures by direct heating (without shields and crucible) of the sample on the water-cooled holder. In such cases no temperature indication was available. The pellet's initial compositions were Carbon:Metal = 1:1, 3:4, 2:3, 1:2.
Most of the characterizations (XRD, Fig. 1-13; microscopy) were performed in Portugal.

pompage. Les réactions étaient systématiquement effectuées à 1600 et 1900°C pendant des temps allant de quelques minutes à 30 minutes pour des rapports Carbone/Métal de 1, 3/4, 2/3 et 1/2. Dans certains cas, pour atteindre des températures plus élevées, on pouvait opérer sans les écrans et le creuset, directement sur la platine réfrigérée, mais dans cette situation, on n'a aucune indication de température.
La majorité des caractérisations des échantillons (DRX– Fig. 1-13 -, microscopie…) était effectuée au Portugal.

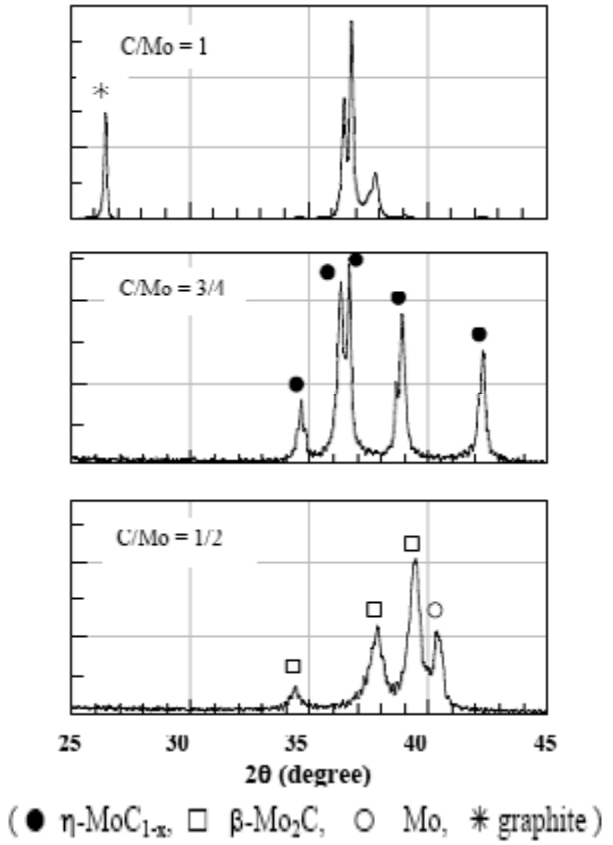


Fig. 1-13: Diffractogrammes DRX des échantillons de graphite/molybdène avec différents rapports C/Mo, chauffés à 2500°C ou plus au foyer d'un four solaire de 1,5 kW

XRD patterns (CuKα) of the top surface of the pellets of graphite/molybdenum powder mixtures with C/Mo mole ratios, 1/1, 3/4 and 1/2, heated to 2500°C or higher at the focus of a 1.5 kW solar furnace with the initial ultra-fast heating rate

1-4-2 Nanopoudres élaborées par SPVD

Le procédé de vaporisation-condensation ou SPVD mis en œuvre dans le réacteur solaire Heliotron (cf. rapport 2005-2006) a permis de préparer des poudres nanométriques de plusieurs oxydes et d'étudier en collaboration leurs propriétés (optiques, luminescence, magnétiques, électriques, réactivité chimique et photochimique…).

a- Propriétés de luminescence de nanopoudres de ZnO pur ou dopé Al

Des nanopoudres de ZnO dopé Al ont été obtenues par SPVD (fig. 1-14) à partir de poudres préparées par synthèse hydrothermale en Roumanie ou par synthèse plasma en Lettonie. Les propriétés de luminescence des nanopoudres se sont avérées très remarquables puisque apparaît une luminescence dans le bleu qui, dans le cas des poudres-cibles plasma, est pratiquement monochromatique (bande étroite) et assez intense (fig. 1-15).

1-4-2 Nanopowders prepared by SPVD

The vaporisation-condensation or SPVD process used in the Heliotron solar reactor (see 2005-2006 report) led to prepare nanometric powders with several oxides and to study their properties in collaboration (optical, luminescence, magnetic, electrical, chemical and photochemical reactivity…).

a- Luminescence properties of pure or Al doped ZnO

Al doped ZnO nanopowders were obtained by SPVD from powders prepared by hydrothermal synthesis in Romania or by plasma synthesis in Latvia. The luminescence properties of these nanopowders are remarkable as a practically monochromatic (narrow band) and rather intense blue luminescence appears in the case of targets made from plasma powders (figs. 1-14 et 1-15).

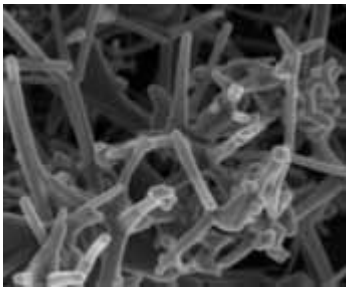


Fig. 1-14: Tétrapodes de ZnO dopé Al en MEB

Al doped ZnO tetrapods observed by SEM

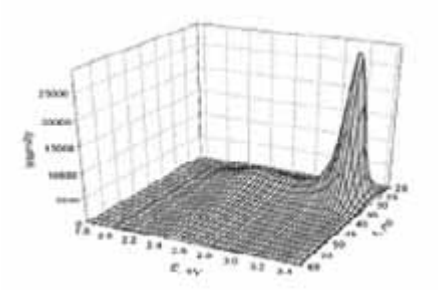


Fig. 1-15 : Luminescence dans le bleu de nanopoudres de ZnO dopé Al

Blue luminescence of Al doped ZnO nanopowder

b- Propriétés magnétiques de nanoparticules de Fe enrobées de MgO

Des nanopoudres préparées par SPVD sous faible pression partielle d'oxygène, à partir de mélanges de poudres MgO et Fe, ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission et leurs propriétés magnétiques étudiées. Ces poudres sont formées de grains nanométriques de fer enrobés de MgO (fig. 1-16). Leur comportement est ferromagnétique (fig. 1-17).

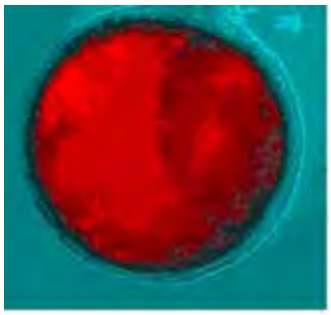


Fig. 1-16 : un nanograin de Fe enrobé de MgO en TEM

MgO embedded Fe nanograin seen by TEM

b- Magnetic properties of MgO coated Fe nanoparticles

Nanopowders prepared by SPVD under low oxygen partial pressure from Fe and MgO mixtures have been characterized by electronic and scanning electron microscopy. They are formed of MgO embedded Fe nanometric grains (fig. 1-16). They exhibit a ferromagnetic behaviour (fig. 1-17).

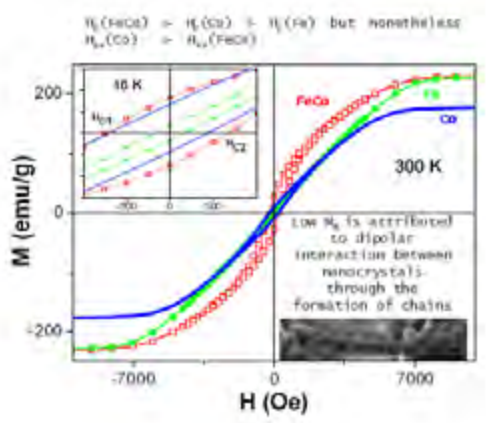


Fig. 1-17: Comportement ferromagnetique de nanopoudres de fer dopé cobalt enrobé de MgO

Ferromagnetic behavior of MgO embedded FeCo SPVD nanopowders

c- Conductivité ionique de nanocomposites ZnO-Bi2O3

La conductivité ionique de composites préparés par frittage de nanopoudres obtenues par SPVD sur des cibles ZnO+Bi2O3 (fig. 1-18) et mesurée dans l'intervalle de température 380-600 K est très élevée par rapport à celle mesurée sur des composés à base de zircone dopée yttrium ou cérine dopée gadolinium. Extrapolée vers 1000 K, elle est comparable à celle de la phase de l'oxyde Bi2O3 pur (fig. 1-19).

c- Ionic conductivity of ZnO-Bi2O3 nanocomposites

The ionic conductivity of composites prepared by sintering ZnO-Bi2O3 SPVD nanopowders (fig. 1-18) has been measured in the 380-600 K temperature range. It is higher than that of Y doped zirconia or Gd doped ceria. Extrapolated at 1000 K it is similar to that of the pure -Bi2O3 phase (fig. 1-19).

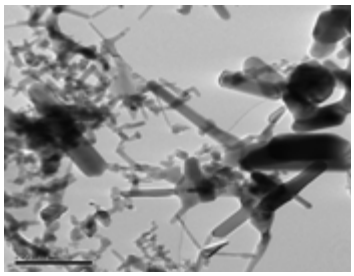


Fig. 1-18 : Tétrapodes de ZnO et précipités riches en Bi par TEM

ZnO tetrapods and Bi rich precipitates seen by TEM in SPVD nanopowders

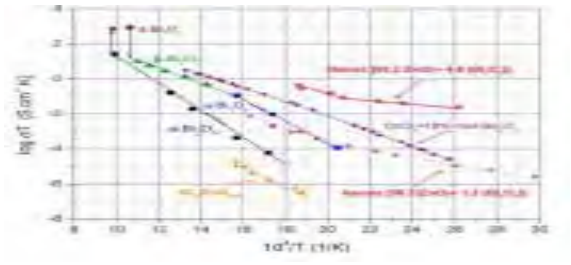


Fig. 1-19 : Conductivité ionique de nanocomposites ZnO-Bi2O3 comparée à celle de composés hautement conducteurs

Ionic conductivity of ZnO-Bi2O3 nanocomposites compared to known highly conductive compounds

d- Propriétés structurales et magnétiques de nanopoudres de TiO2 dopé Fe, Co ou Mn

Les nanopoudres de TiO2 pur préparées par SPVD sont sous forme anatase si la pression d'air dans le réacteur heliotron est supérieure à environ 100 Torr. Au dessous de 90 Torr la phase rutile est présente en concentration élevée. Les nanopoudres de TiO2 dopé par Fe, Mn ou Co préparées par SPVD sous 10 Torr d'air sont en phase rutile ; elles sont paramagnétiques comme le montre la figure 1-20.

d- Structural and Magnetic properties of Fe, Mn or Co doped TiO2 nanoparticles

Pure TiO2 nanopowders prepared by SPVD are in the anatase phase if the air pressure in the heliotron reactor is higher than about 100 Torr. Below 90 Torr the rutile phase is present at a high level. The Fe, Mn or Co doped TiO2 SPVD nanopowders prepared under 10 Torr air are in the rutile phase. They are paramagnetic as shown in figure 1-20.

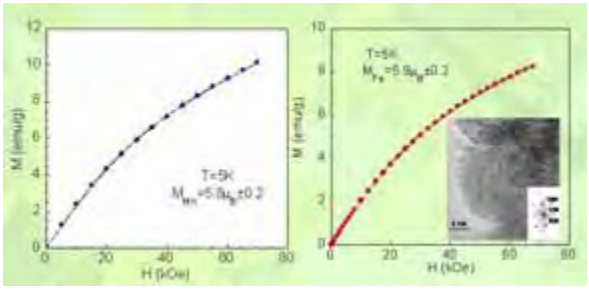


Fig. 1-20 : courbes M/H de nanopoudres SPVD paramagnétiques de TiO2 dopé Mn ou Fe

M/H curves for Mn or Fe doped TiO2 SPVD nanopowders

e- Propriétés photoelectrochimiques de nanomatériaux à base de TiO2

Les propriétés photochimiques de TiO2 sont utilisées pour la purification de l'air ou de l'eau et pour la photolyse de l'eau. On connaît mal encore l'influence de la taille de grains à l'échelle nanométrique et du mode d'élaboration sur cette propriété. Des études ont été faites en collaboration sur des couches nanostructurées de TiO2 préparées de diverses façons incluant l'oxydation thermique, des dépôts plasma et la méthode de revêtement par tirage à partir d'une suspension (dip-coating). C'est cette dernière méthode qui s'est avérée la plus performante après attaque photoélectrochimique des dépôts (fig. 1-21).

e- Photoelectrochemical properties of TiO2 based nanomaterials

The photochemical properties of TiO2 are used to purify air or water and for the photolysis of water. The influence of the grain size at a nanometric scale and of the preparation route on these properties is still not well known. Studies have been performed in collaboration on nanostructured films prepared by several processes including thermal oxidation, plasma coating and the dip-coating method. This last one appears to be the more powerful when the coatings are photoelectrochemically etched (fig. 1-21).

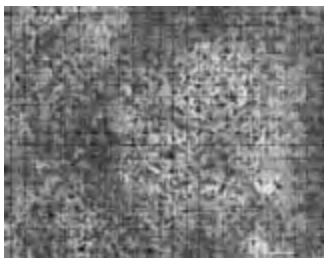


Fig. 1-21 : Image MEB d'un depot "dip-coating" de TiO2 sur Ti, recuit à 900°C et attaqué par photoelectrochimie

SEM image of photoelectrochemically etched TiO2/Ti dip coating film annealed at T=900°C

1-4-3 Matrices pour l'aval du cycle électronucléaire

a- Matériaux pour le confinement des déchets nucléaires

Dévitrification et étude structurale de verres riches en terre rare

Dans le cadre des verres de confinement des déchets issus du combustible usé, l'évolution du combustible et du procédé d'élaboration ont conduit les personnes impliquées à s'intéresser, entre autres, à des matrices vitreuses de type alumino-silicaté.

Une étude antérieure menée en collaboration avec le CEA dans le cadre du GDR NOMADE a montré que les verres alumino-silicatés riches en terre rare et en silice contenant de faibles quantités de sodium étaient des matrices potentielles pour le confinement des actinides mineurs.

Objectifs

L'objectif de ce travail consiste à aborder l'incidence de la concentration en sodium sur la stabilité, les propriétés thermiques et structurales de ces verres élaborés à l'aide d'un four solaire de laboratoire. Après une optimisation du procédé de synthèse, un dosage par WDS a mis en évidence l'efficacité de ce procédé original.

Résultats

Dans ce système à quatre oxydes - SiO2-Al2O3-La2O3-Na2O -, l'introduction de l'oxyde de sodium a été conduite selon trois voies : en substitution de l'alumine seule (A), en substitution de l'alumine et de la silice (B) et en substitution des trois oxydes (C).

La stabilité thermique est davantage perturbée dans les deux derniers cas (fig.1-22). En effet, l'écart entre la température de transition vitreuse -Tg- et la température de cristallisation -Tc- diminue très rapidement avec l'incorporation croissante d'oxyde de sodium. La dévitrification du verre à 1100°C a permis de mettre en évidence, par diffraction des rayons X, deux phases cristallisées : le disilicate de lanthane et l'apatite sodée (fig. 1-24).

L'étude structurale par RMN haute résolution en phase solide a été menée sur les noyaux 29Si, 27Al (fig. 1-23) et 23Na (fig. 1-25) afin de suivre notamment le degré de polymérisation du réseau alumino-silicaté, ainsi que le degré de coordination de l'aluminium et la symétrie de son environnement. Des informations complémentaires ont également été obtenues par spectrométrie Raman et XPS.

1-4-3 Matrices for the after electronuclear cycle

a- Materials for nuclear waste confinement

Devitrification and structural sudies of glasses with high rare earth contents

Within the framework of the nuclear waste glasses, the evolution of the nuclear fuel and the synthesis process led the persons implied to be interested, among others, in glassy alumino-silicate matrices.

Former studies undertaken with the GDR NOMADE and CEA has shown that alumino-silicate glasses containing lanthanum and sodium were potential matrix for long lived actinides.

Objectives

The aim of this work is the description of the effect of sodium concentration on stability, thermal and structural properties of glasses synthesized by a concentrated solar way. After the optimisation of the process, the efficiency of the new process has been showed.

Results

In the four oxides system: SiO2-Al2O3-La2O3-Na2O, the sodium introduction has been done by three ways : by substituting alumina (A), by substitution of both alumina and silica (B), and by substitution of the three oxides (C).

The thermal stability is much more perturbed in the two last cases (fig.1-22). The difference between Tg and Tc diminishes quickly with the addition of sodium oxide. The devitrification of the glass at 1100°C has evidenced two crystallized phases by XRD diffraction: lanthanum disilicate and soda apatite (fig.1-24).

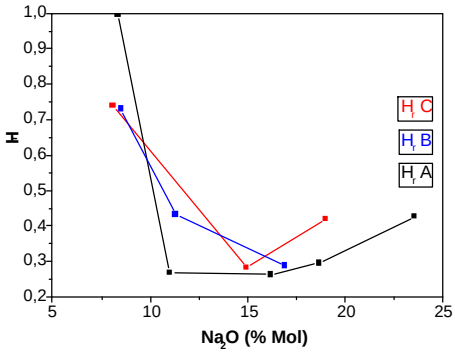


Fig.1-22 : Evolution de la stabilité thermique Hr en fonction de la quantité molaire de Na2O du système et selon le mode d'introduction de Na2O

Evolution of the thermal stability versus the molar quantity of Na2O and with the incorporation way

L'ajout d'oxyde de sodium produit une diminution de la réticulation du réseau vitreux au sein des compositions peralumineuses et une dépolymérisation au sein des compositions peralcalines. L'aluminium est présent en coordinence 4, formateur de réseau, et une faible partie se trouve en coordinence 5 au sein des compositions contenant de faibles proportions de sodium. Le sodium s'insère dans le réseau en tant que compensateur de charge avec l'aluminium en coordinence 4 et en tant que modificateur de réseau créant des oxygènes non pontants.

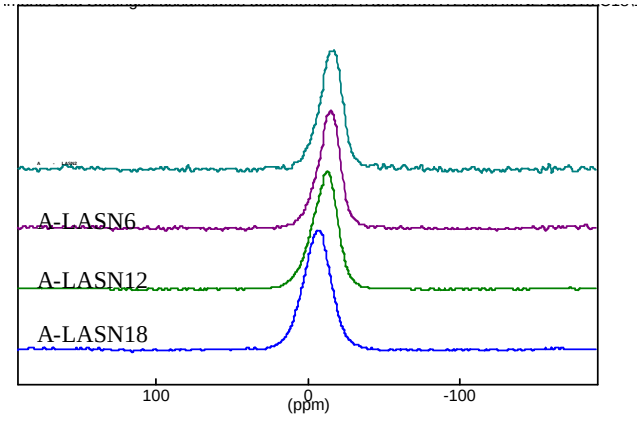
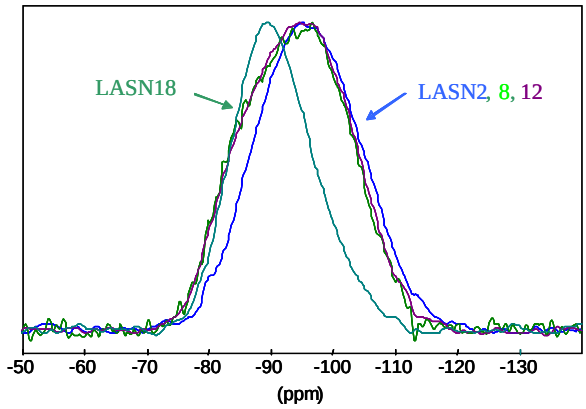


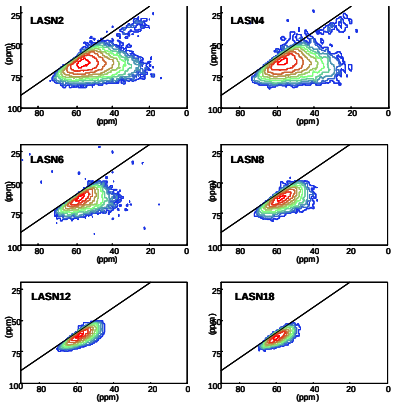
Fig. 1-25 : Spectres RMN MAS 23Na des verres LASNx (avec x = Na2O w%)

NMR MAS 23Na spectras of glasses LASNx (with x = Na2O w%)

Au sein de ce système à 4 oxydes, les compositions peralumineuses contenant peu d'oxyde de sodium sont très réfractaires et extrêmement stables thermiquement, présentant une très faible tendance à la dévitrification. L'ajout d'oxyde de sodium



(a)



(b)

Fig. 1-23 : a) Evolution du signal RMN MAS 29Si des verres LASNx (x = Na2O % mass). b) Evolution du signal RMN MQ-MAS 27Al en fonction du l'introduction de Na2O

a) Evolution of the NMR signal MAS 29Si for the glasses LASNx (x = Na2O % mass). b) Evolution of the NMR signal MQ-MAS 27Al versus the introduction of Na2O

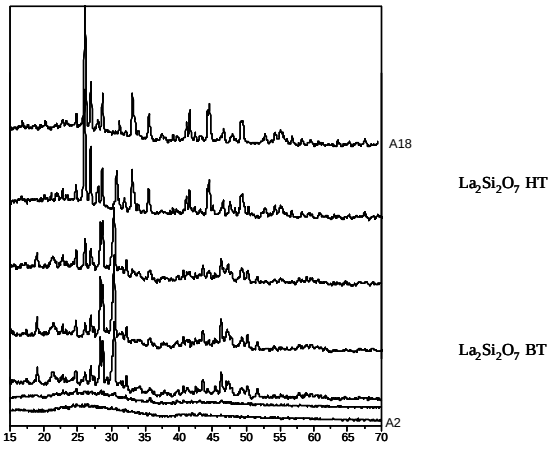


Fig. 1-24: Diffractogrammes X des verres Ax (x = Na2O w%) après traitement thermique à 1100°C/ 4h

XRD diffractograms of glasses Ax (x = Na2O w%) after a heat treatment at 1100°C/ 4h

The NMR structural study has been done on 29Si,

déstabilise fortement le système mais la polymérisation du réseau ne diminue pas. Concernant les compositions peralcalines, l'ajout de sodium induit une augmentation de la stabilité thermique et une dépolymérisation du réseau.

Phosphates de lanthanides

Contexte et objectifs

Ces travaux ont pour contexte les nouvelles matrices pour le stockage des déchets nucléaires. L'objectif principal est de proposer, dans le cadre de la loi « Bataille », des matériaux permettant un confinement spécifique d'actinides mineurs avec des caractéristiques de confinement supérieures au verre R7T7 actuellement utilisé. Les matériaux étudiés sont des orthophosphates de lanthanides sur lesquels est effectuée une multitude d'études afin de caractériser parfaitement leurs propriétés. Ces travaux sont effectués en parallèle avec des équipes françaises qui étudient d'autres matériaux présentant des propriétés similaires.

Résultats

Les travaux effectués ces dernières années sur ce sujet ont permis de démontrer l'intérêt des matériaux de la famille Monazite-Brabantite LnPO4-(Ca,Th,Ln)PO4 (Fig. 1-26). Le but est de confirmer l'utilisation potentielle de ce matériau pour le confinement des actinides mineurs, en terme de maîtrise des étapes de synthèse dans des conditions propres aux études en milieu radioactif (boîtes à gants et cellules blindées), de tenue à la lixiviation et de comportement de l'hélium.

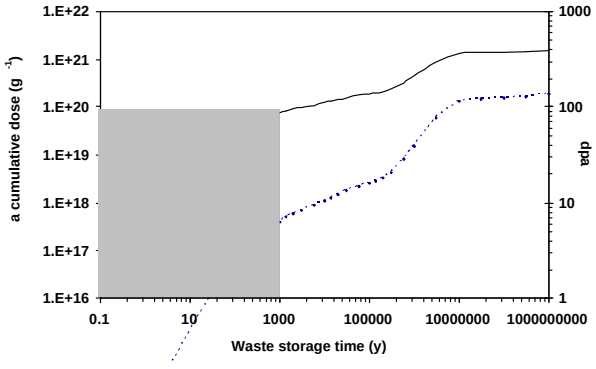


Fig. 1-26: Evolution de la dose intégrée et des déplacements atomiques engendrés en fonction de la durée de stockage d'une matrice monazite-brabantite incorporant 10% masse d'oxydes d'actinides mineurs dans les proportions des flux récupérés lors du retraitement des combustibles de référence. La zone grisée représente la gamme d'année simulée par les irradiations externes.

Integrated dose and number of dpa versus time after disposal of a monazite-brabantite matrix, La0.87Cm0.006Am0.044Ca0.04Np0.04PO4, corresponding to 10 oxide wt% minor actinides in the proportions found in the output flows from reprocessing of the benchmark spent fuel. The shaded zone corresponds to the range simulated by external irradiation.

27Al nuclei (fig. 1-24) and 23Na nucleus (fig. 1-25) in order to obtain informations on the polymerisation degree of the system as well as on the coordination of aluminium and the symmetry of its environment. Additional informations were obtained by RAMAN spectroscopy and XPS.

The addition of sodium oxide induces a decrease of the glassy network reticulation within the perlumina compositions and a depolymerization within the peralcaline ones. The aluminum is four-fold coordinated as network former, and a minor part is five-fold coordinated within the compositions containing a weak proportion of sodium. The sodium fits into the network as a charge compensator with the four-fold coordinated aluminum as network modifier.

Within the four oxides system, the peraluminous compositions containing few sodium oxide are very refractory and extremely stable against devitrification. The addition of sodium oxide destabilizes strongly the system but the network polymerization does not decrease. Concerning the peralcaline compositions, the addition of sodium leads to an increase of the thermal stability and a decrease of the network polymerization.

Lanthanides phosphates

Context and objectives

Those works are in the context of nuclear waste arising from spent fuel reprocessing. The main goal is to propose new materials dedicated to specific confinement of minor actinides with better conditioning characteristics than the already existing glass R7T7. Studies are performed on lanthanides orthophosphates on which various experiments are performed in order to determine perfectly their properties. Those works are compared with results of other French scientists studying other materials with similar properties.

Results

These last years, experiments allows us to confirm the scientific interest of the Monazite-Brabantite LnPO4-(Ca,Th,Ln)PO4 (Fig. 1-26). The goal was to demonstrate its potential for minor actinides confinement dealing with reproducible synthesis process in gloves boxes and hot cell, leaching properties and behavior of helium.

The actual studies are focused on the influence of irradiation on the materials properties. In a first time, internal irradiations were studied by using plutonium 239 and plutonium 238 in the samples, replacing partially the lanthanides cations. Structural analyses, performed by XRD, microprobe and SEM, were used to analyze the crystalline state of the sample during an extended period of time, then to deduce the influence of alpha disintegration.

Les études actuelles portent sur l'influence des irradiations sur les caractéristiques du matériau. Une partie des efforts a consisté à étudier les effets des irradiations internes. Pour ce faire, du plutonium 238 a été introduit au sein de la matrice, après avoir réussi à incorporer du plutonium 239. Des analyses structurales sont régulièrement effectuées par MEB, microsonde et DRX, afin d'analyser l'évolution de la structure cristalline au cours du temps et de mettre en évidence l'influence des désintégrations alpha.

La majeure partie des travaux consiste à caractériser les effets des irradiations externes sur des matrices LaPO4,et (La, Ce)PO4, grâce à des irradiations aux ions Au et He (au CSNSM à Orsay et au LTDS à Lyon). L'utilisation de l'or permet d'identifier l'effet des interactions nucléaires, relatives aux collisions élastiques, tandis que l'hélium permet de mettre en évidence les collisions électroniques, relatives aux collisions inélastiques (Fig. 1-27).

Les résultats ont montré que seuls les effets nucléaires ont conduit à des modifications importantes des propriétés des matrices dans le domaine de fluences étudiées. Pour une dose d'endommagement de 6.7 dpa, un gonflement de 8.1 % (Fig. 1-28), une diminution de dureté de 59 % (Fig. 1-29) et une amorphisation des matrices ont été mis en évidence. En revanche, des analyses par spectroscopie Raman indiquent que les groupements phosphate n'ont pas été affectés. Il semble exister deux niveaux d'endommagement du matériau comme il a été observé pour le composé phosphate Th4(PO4)4P2O7 irradié avec des ions de fortes énergies. A grande distance, l'ordre est détruit alors que localement les groupements chimiques restent présents.

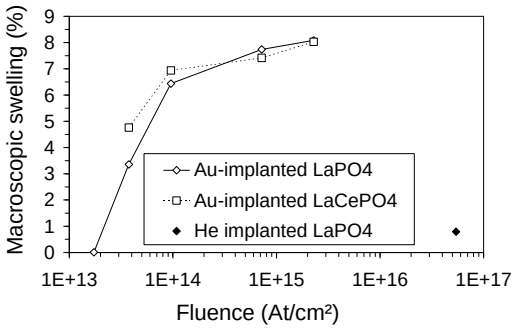
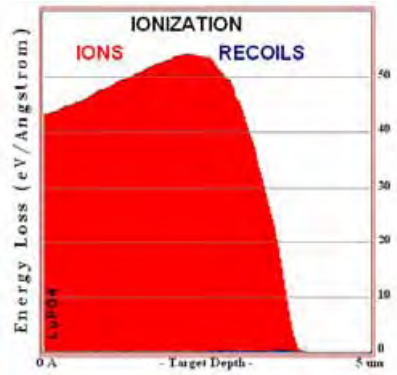


Fig. 1-28: Evolution du gonflement des matériaux implantés aux ions Au et He en fonction de l'énergie déposée par interactions électroniques

Volume expansion versus fluence in materials implanted with Au and He ions.

Bien que la monazite se retrouve amorphe suite à des irradiations or, les analogues naturels et des composés (La, An)PO4 restent cristallisés. Afin de

The main effort of the work consists of studying external irradiations on matrices LaPO4 and (La, Ce)PO4, through the use of gold and helium irradiations (using the equipments of CSNSM, Orsay and LTDS, Lyon). Gold irradiations allow identifying nuclear effects, linked to elastic collisions, while helium irradiations allows evidencing electronic collisions, linked to inelastic collisions (Fig. 1-27).



a)



b)

Fig. 1-27 : a)- Perte d'énergie par interactions inélastiques et b)- Profil d'endommagement (interactions élastiques) dans une matrice monazite LaPO4 en fonction de la profondeur d'implantation pour des implantations He 1.7 MeV.

a)- Energy loss by inelastic collisions and b)- Damage profile (elastic collisions) in LaPO4 matrix as a function of the irradiation depth for irradiations of 1.7 MeV.

Results reveal that only nuclear effects imply important modifications of the material, in the energy range studied. A 6.7 dpa deposited energy per unit of volume induce a 8.1% swelling (Fig. 1-28), a 59% decrease of hardness (Fig. 1-29) and an amorphization of the matrices. Meanwhile, Raman analyses reveal that the phosphate tetrahedrons are not affected by the irradiations. It means that two different damages are involved, like it was showed for the PDT Th4(PO4)4P2O7 irradiated with high energy ions. The long range order seems to be vanished while the short range order is still consistent.

compléter et de terminer ces travaux, il sera particulièrement pertinent de comparer les caractéristiques des matrices sous irradiation internes et externes, ce qui permettra de démontrer, ou non, la validité de ce type de matériau pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs.

b- Matériaux pour cibles de transmutation : pyrochlores

Objectifs

Les réacteurs nucléaires produisent des déchets contenant aussi bien du plutonium que des actinides mineurs (Np, Am, Cm …). Ces éléments doivent être soit stockés dans des matrices appropriées soit transformés au moyen d'interactions neutroniques en noyaux de plus courte durée de vie.

Les phases pyrochlores présentent la formule A2B2O7 où A est un gros cation (généralement une terre rare mais peut également être un ion mono- ou divalent) et B est un ion plus petit (élément de transition 3d, 4d ou 5d ayant un degré d'oxydation permettant d'assurer la neutralité électrique). Cette propriété fait que les pyrochlores peuvent être utilisés comme structure d'accueil pour les éléments transuraniens et tout particulièrement comme cible de transmutation pour les actinides mineurs aussi bien que pour le plutonium.

Résultats

Son caractère réfractaire (Tf=2285°C) et sa stabilité chimique font du zirconate de lanthane un composé qui présente un grand intérêt dans ce domaine. En effet, la substitution du lanthane par le plutonium, qui peut être simulé par le cérium, pourrait faire de ce matériau une cible de transmutation d'actinides alors que la substitution par le gadolinium qui est un poison neutronique permettrait à ce matériau de réduire les risques de criticité. C'est sur la base de ces perspectives que nous avons synthétisé des phases à structure pyrochlore ou fluorite par co-fusion au four solaire de mélanges d'oxydes de lanthanides et de zirconium. Les mélanges initiaux d'oxydes fondus correspondant à divers taux de substitution conduisent à la formule (La1-xMx)2Zr2O7+ (M=Ce, Y ou Gd ;0≤x≤1)

Ces oxydes fondus ont ensuite été caractérisés sur le plan structural par diffraction de rayons X à température ambiante et à haute température. Leurs compositions ont été contrôlées par WDS. Leurs températures de solidification ont été déterminées par analyse thermique à l'aide d'un dispositif associé à un four solaire. Des mesures thermo-gravimétriques du degré d'oxydation moyen du cérium ont ensuite permis de mieux comprendre leurs propriétés.

L'analyse par WDS montre que les phases obtenues présentent une légère sous-stœchiométrie en cation

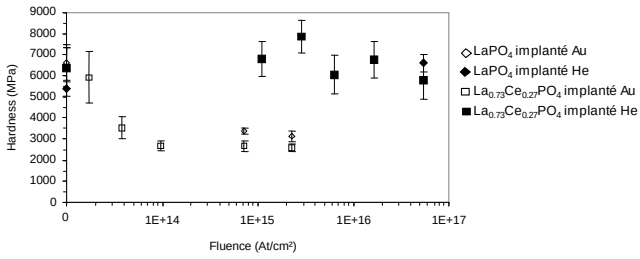


Fig. 1-29 : Evolution de la dureté des matériaux implantés aux ions Au et He en fonction de l'énergie déposée.

Hardness variations of materials implanted with Au and He ions versus fluence.

Even if the monazite is amorphized by the gold irradiation, natural samples LnPO4 and (Ln,An)PO4 were never found in an amorphous state. In order to end up those studies, a comparison of the influence of the internal and the external irradiation on those matrixes should be performed, in order to validate, or not, the possibility to use Monazite-Brabantite for the specific conditioning of minor actinides.

b- Materials for transmutation targets: pyrochlores

Objectives

Nuclear wastes containing minor actinides (Np, Am, Cm…) as well as plutonium are generated in nuclear reactors during the fission process. These elements have to be, either stored in specific matrices, or converted, by means of neutron interactions, into nuclei with shorter half-lives.

The pyrochlores have the general formula A2B2O7, where A is the larger cation (mostly A is a trivalent rare-earth ion but can also be a mono- or divalent cation) and B is the smaller cation (3d, 4d or 5d transition element having the appropriate oxidation state required for charge balance). So the pyrochlores can be used as inert host structure for transuranium elements and provide transmutation targets for plutonium or minor actinides.

Results

The lanthanum zirconate, with a good chemical stability is a refractory compound (TM=2285°C) of current interest for potential applications in this field. In fact when plutonium is substituated for lanthanum this material may be used as an actinide transmutation target. In this study cerium, with closed chemical and physical properties, is used to simulate plutonium When gadolinium is substituated for lanthanum, this material becomes a neutron absorber and may be used to prevent critality. Thus

A3+ due à la vaporisation des oxydes de terres rares durant la synthèse.

L'analyse par DRX à température ambiante montre, d'une part une évolution des paramètres de maille en accord avec celle des rayons ioniques A3+ et, d'autre part les limites d'existence des phases pyrochlores (x≤1pour Gd et x≤0,4 pour Y). Dans le cas du cérium, un passage progressif d'une structure pyrochlore à une structure fluorite dans le domaine 0,4≤x≤0,6 est observé. Elle montre également la coexistence des états d'oxydation Ce3+ et Ce4+. La DRX à haute température montre la stabilité de la structure jusqu'à 1600°C à l'air et 2000°C sous atmosphère réductrice (limites du dispositif expérimental) et permet la détermination du coefficient de dilatation linéaire (fig. 1-30).

Les températures de solidification mesurées augmentent légèrement avec le taux de substitution et le caractère réfractaire du cation substitué au lanthane. Dans le cas du cérium, cet accroissement est beaucoup moins net et les valeurs observées sous argon sont proches de celles obtenues à l'air.

Des analyses thermogravimétriques ont permis de déterminer le degré d'oxydation moyen du cérium pour 25≤T≤1650°C et 10-4≤P(O2)≤0,84atm (fig. 2). Des mesures effectuées sous (Ar/H210%) montrent qu'au-delà de 1000°C, à l'équilibre, tout le cérium est Ce3+. Ces résultats permettent de mieux comprendre la valeur élevée du coefficient de dilation linéaire observée à l'air (transformation de Ce4+ en Ce3+ lorsque la température augmente) et la faible influence de l'atmosphère sur la température de solidification. En effet, nos résultats suggèrent que, dans le domaine de P(O2) étudié, tout le cérium est sous forme Ce3+ à la température de fusion.

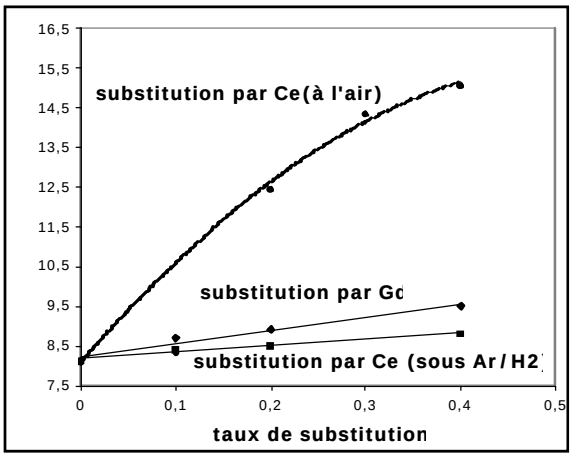


Fig. 1-30 : coefficient de dilation linéaire en fonction du taux de substitution

Linear expansion coefficient versus substitution ratio

we produce compounds for our studies, with pyrochlore or fluorite structures, by co-melting in air mixtures of zirconia and rare earth oxides at the focus of a 2kW solar furnace. Samples were prepared from oxides mixtures corresponding to the formula: (La1-xMx)2Zr2O7+ (M=Ce,Yor Gd ;0≤x≤1)

After solar melting, the sample structures were characterized by using XRD either at room temperature or at high temperature. The sample compositions were verified by using WDS analysis. The solidification temperatures were measured using a thermal analysis device associated with a 2kW solar furnace. Thermo-gravimetric measurements of cerium oxidation state allowed a better understanding of the cerium substituated compounds behavior.

WDS analysis shows that melted samples are A3+ cation deficient. This is related to rare-earth vaporization during the synthesis process.

Room temperature DRX patterns show on one hand the limits of single-phased pyrochlore structure domain (x≤1 for Gd and x≤0,4 for Y). and, on the other one that substituted samples cell parameters are in good agreement with A3+ mean ionic radius. For cerium substituated samples there is not a brutal pyrochlore to fluorite transition but a gradual evolution related to oxygen vacancies filling in the composition range 0,4≤x≤0,6. The calculated cubic cell parameters are consistent with Ce3+/Ce4+ equilibrium. High temperature XRD patterns of substituated compounds show no structural transformation between room temperature and 1600°C in air or 2000°C under reducing atmosphere (limits of experimental device). It also allows the calculation of the linear thermal expansion coefficients (fig. 1-30)

Solidification temperatures increase slowly with substitution ratio and refractarity of cation substituated for lanthanum. In the cerium this increasing is not very clear and values observed under argon are very near by those obtained in air.

Thermogravimetric measurements of cerium oxidation state were performed in the temperature range 25≤T≤1650°C and oxygen pressure range 10-4≤P(O2)≤0,84atm (fig. 1-31). Measurements under (Ar/H210%) show that above 1000°C the whole cerium oxydation state is Ce3+. These results are related to the high value of thermal expansion coefficients measured in air (Ce4+→Ce3+ transformation is added to classical thermal expansion), and the very slight variation of solidification temperatures with atmosphere: as suggested by our results, at the melting temperature the whole cerium should be in Ce3+ state.

Perspectives

Cette étude, supportée par le GdR MATINEX, se poursuit par un travail semblable dans le cas de la substitution mixte du lanthane par le cérium et le gadolinium conduisant à des phases de structure pyrochlore (La1-xCeyGdx-y)2Zr2O7-. A plus long terme, l'étude de titanates de lanthanides est également envisagée.

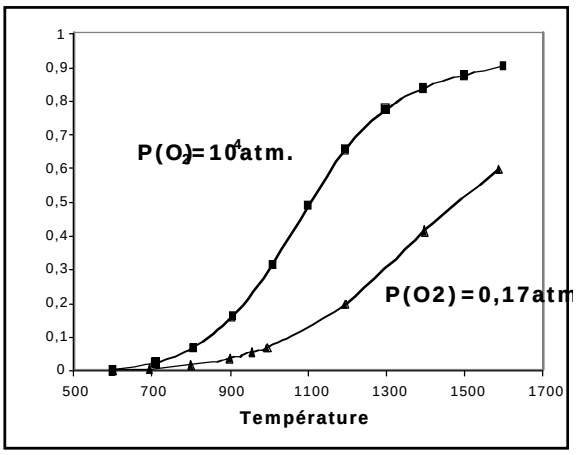


Fig. 1-31 : Exemple d'équilibre Ce3+/Ce4+ pour x=0,2 pyrochlore

Example of Ce3+/Ce4+ equilibrium in x=0,2 pyrochlore

Future work

This study, with the support of GdR MATINEX, go on with a similar work when gadolinium and cerium are simultaneously substituated for lanthanum ((La1-xCeyGdx-y)2Zr2O7- pyrochlore compounds). Later rare-earth titanate similar study could be realized.

1-5 Photo-excitation solaire – Coefficients de désexcitation collisionnelle

L'absorption de photons du rayonnement solaire concentré par certaines molécules de la vapeur issue des matériaux traités au foyer d'un four solaire conduit à la photo-excitation de ces espèces. Il s'ensuit une émission spontanée de fluorescence à partir de niveaux électroniques supérieurs ainsi excités. Cette fluorescence est caractéristique de l'espèce absorbante avec une intensité qui dépend directement de l'irradiance spectrale et de la densité d'espèces dans l'état fondamental.

Objectifs

Nos objectifs sont de montrer que cette fluorescence solaire induite peut être utilisée aussi bien comme un outil pour des diagnostics in situ, thermiques et dynamiques, dans les procédés de synthèse de matériaux par vaporisation d'une cible que pour des mesures de grandeurs intrinsèques caractéristiques de l'interaction des espèces excitées avec divers gaz vecteurs et en particulier celle de coefficients de désexcitation collisionnelle.

Résultats

Dans un rapport précédent, nous avons présenté la mesure de température de la phase gazeuse au voisinage du front chaud dans les procédés solaires.

1-5 Solar photo-excitation – Quenching coefficients

The absorption of solar radiation by some atoms or molecules in vapors issuing from materials processed in a solar furnace lead to the photo excitation of these species and a spontaneous fluorescence emission from the upper levels of the excited states. This fluorescence emission is characteristic of the absorbing species with an intensity depending on solar spectral irradiance and on species density in the ground state.

Objectives

Our objective is to show that this induced fluorescence can be used for thermal and dynamical diagnostics in solar processes involving vaporization of samples (temperature measurements…). It can also be used to characterize the interaction between the excited species and the surrounding atmosphere namely the measurement of quenching coefficients.

Results

In a precedent document we showed how this technique can be used to measure the temperature field in the gas phase near a hot front in solar

Cette mesure était effectuée à partir de l'étude des spectres d'émission de fluorescence ou par absorption de la molécule YO obtenue lors de la vaporisation de Y2O3. Les champs de température obtenus se sont avérés cohérents avec les résultats d'une simulation par un modèle fluide (Fluent).

Cette molécule présentant par ailleurs un intérêt en astrophysique, nous avons mis en place une méthodologie spécifique des moyens solaires pour en déterminer les coefficients de désexcitation collisionnelle dans l'argon et l'hélium.

L'intensité de fluorescence étant fonction de la pression totale, une première méthode consiste a mesurer l'évolution du rapport de cette intensité a une pression donnée et une pression de référence. Les diagrammes obtenus dit de Stern-Volmer (exemple fig. 1-32) permettent à partir de la mesure de la pente de la partie linéaire de calculer un coefficient de désexcitation collisionnelle kq. Les résultats obtenus apparaissent dans tableau 1-3.

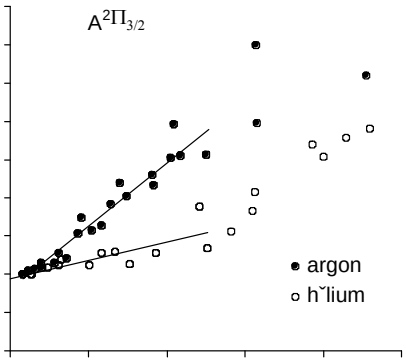


Fig.1-32: Diagramme de Stern-Volmer pour le système A2Π3/2 (Ar, He)

Stern-Volmer plot for A2Π3/2 system in argon and helium

Ces résultats sont conformes aux prévisions théoriques qui attribuent une efficacité de quenching plus importantes pour l'argon que pour l'hélium.

Une deuxième méthode plus sophistiquée consiste à filtrer le rayonnement solaire incident pour exciter sélectivement soit les niveaux A2Π soit le niveau B2Σ+. Elle permet de vérifier certaines hypothèses simplificatrices utilisées dans la première méthode. On utilise pour cela des filtres passe bande (bleu et orange) en gélatine de 4 m2 tendus sur le trajet du faisceau incident de l'héliostat.

processes. This technique relies on the comparison between measured and calculated spectra from a vapour species (YO diatomic molecule in this case). Temperature fields we obtained turned out to be consistent with results from a computational fluid dynamics model (Fluent).

As the molecule YO presents some concern in astrophysics we devised, in a solar environment, a method to measure YO quenching coefficients by argon and helium.

As the fluorescence intensity depends on ambient gas pressure a first method consists in the measurement of the ratio of this intensity to the intensity at a reference pressure in function of the total pressure (≈ rare gas pressure). The resulting Stern-Volmer diagram (Fig. 1-32) allows from the slope of its linear part to compute a collisional desexcitation coefficient kq (quenching coefficient). In table 1.3 we present the results from the three YO electronic systems.

These results confirm that argon is a more efficient quencher than helium.

Tableau 1-3 : Récapitulatif des coefficients de quenching kq (10-11cm3 /s) de la molécule YO par différents gaz mesurés par la methode de Stern-Volmer

Summary of the quenching coefficients kq (10-11cm3 /s) of the YO molecule in various gases mesured by the Stern-Volmer method

YO system	k_{qi0} YO-Ar	k_{qi0} YO-He	k_{qi0} YO-O_2	k_{qi0} YO-H_2
$A^2\Pi_{1/2}$-$X^2\Sigma^+$	6.0	1.4	153	258
$A^2\Pi_{3/2}$-$X^2\Sigma^+$	9.4	2.7	157	261
$B^2\Sigma$-$X^2\Sigma^+$	20.8	9.6	195	-

A second method consists in filtering the incident radiation in order to selectively excite either A2Π states or B2Σ+ states. We used gelatine filters (orange and blue) stretched all over the direct beam from the heliostat (4 m2). A population-depopulation balance on the excited electronic states leads to a linear system whose unknown are the quenching coefficients. Filtering prevents some electronic levels to be populated leading to consider some transfers negligible in comparison with others. It increases the number of equations of the linear system. Actually the system is solved by iteration: given an estimated set of quenching coefficients we compute the A2Π1/2 / A2Π3/2 and A2Π3/2/ B2Σ+ populations ratio that we adjust to the measured ones by varying the set of quenching coefficients. Figure 1-33 is an example of such fit. Table 1.4 presents the results we obtained by this method.

Un bilan de peuplement - dépeuplement des différents niveaux électroniques excités par absorption du rayonnement solaire concentré conduit à un système matriciel dont les inconnues sont les coefficients de désexcitation recherchés. Le principe du filtrage consiste à empêcher la population de certains niveaux rendant certains modes de transfert négligeables par rapport à d'autres et se traduit par l'augmentation du nombre d'équations du système à résoudre. De fait on opère par une méthode itérative. On se donne un jeu arbitraire de coefficients (en tenant compte des résultats de la méthode de Stern-Volmer). On en déduit des rapports de populations pour chaque système que l'on ajustera au rapport des intensités mesurées. La figure 1-33 est un exemple d'un tel ajustement. Le tableau 1-4 rassemble les résultats obtenus.

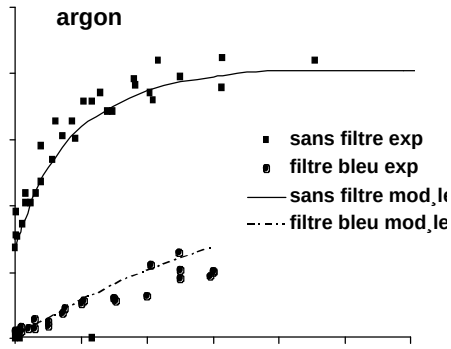


Fig. 1-33 : Ajustement des rapports de population de deux niveaux aux valeurs mesurées sans filtre et avec filtre bleu

Ratio of the population density of states A2Π3/2 to B2Σ+ (N2/N3) measured in argon with and without blue filter. Quenching coefficient are deduced from the best fit from the model with and without the blue filter (solid and doted line) to experimental data

Tableau 1.4 : Coefficients de quenching kq par l'argon et l'hélium de la molécule YO déterminés parla méthode des filtres

Quenching coefficients kq by argon and helium of the YO molecule measured by the filters method

Transition électronique YO	k_q (10^{-11}cm^3/molec.s) Argon	k_q (10^{-11}cm^3/moléc.s) Hélium
$A^2\Pi$- $X^2\Sigma^+$	10	4
$B^2\Sigma^+$ - $X^2\Sigma^+$	50	35
$A^2\Pi$ - $B^2\Sigma^+$	< 4	< 3

Les résultats obtenus par les deux méthodes étant sensiblement identiques montrent que les hypothèses de l'approche Stern-Volmer sont raisonnables. La méthode des filtres ne permet d'obtenir qu'un coefficient moyen pour le système A2Π. Elle permet par contre d'obtenir le coefficient de quenching entre les niveaux A2Π et B2Σ+.

The results obtained by both methods are quite similar suggesting that hypotheses for the Stern-Volmer approach were reasonable. However this method only provides a mean quenching coefficient for system A2Π. On the other hand it allows to estimate the quenching coefficient between A2Π-B2Σ+ states.

Nouvelles mesures

Comme nous le disions dans un paragraphe ci-dessus YO est une molécule d'intérêt pour l'astrophysique. Comme l'hydrogène est une molécule très abondante dans les atmosphères stellaires nous avons entrepris par la méthode de Stern-Volmer la mesure des coefficients de quenching de YO par l'hydrogène. La méthode expérimentale est la même que précédemment, aux précautions près que demande la manipulation de l'hydrogène (fig. 1-34).

De la même façon nous avons aussi mesuré ces coefficients dans l'oxygène.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau récapitulatif 1-4 . La deuxième méthode, théoriquement plus précise, n'a pas été utilisée du fait de sa lourdeur expérimentale.

Ces experimentations demontrent aussi les

New measurements

We noticed above that YO is a molecule of interest for astrophysics. Hydrogen is a common molecule in stellar atmospheres so that we measured by the Stern-Volmer method the quenching coefficient of YO by hydrogen (fig. 1-34). Experimental method is the same as that described above with however the precautions entailed by hydrogen manipulations. By the same way we also measure these coefficients in hydrogen. The summary of all of these measurements is gathered in table 1-4. We do not used the second method (filters) because of its heaviness. These experimentations demonstrate the ability of a solar technique to perform this kind of measurements in diverse atmospheres and atmospheres as different as oxygen ans hydrogen.

possibilités de faire de telles mesures dans des environnements aussi differents que sont l'oxygène et l'hydrogène.

Perspectives

Ces mesures peuvent bien sur être étendues à d'autres molécules (AlO, ZrO, LaO,…) pour lesquelles nous avons deja pu observer les spectres de fluorescence.

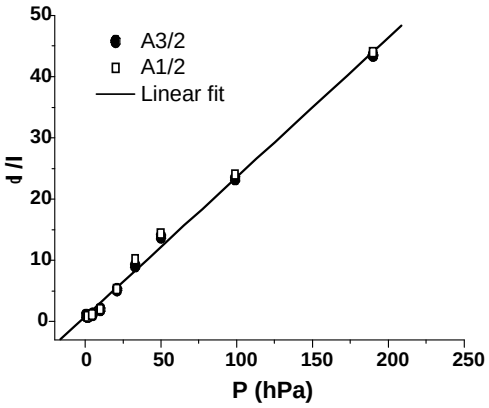


Fig. 1-34: Diagramme de Stern-Volmer pour les systèmes A2Π3/2 et A2Π1/2 dans l'hydrogène

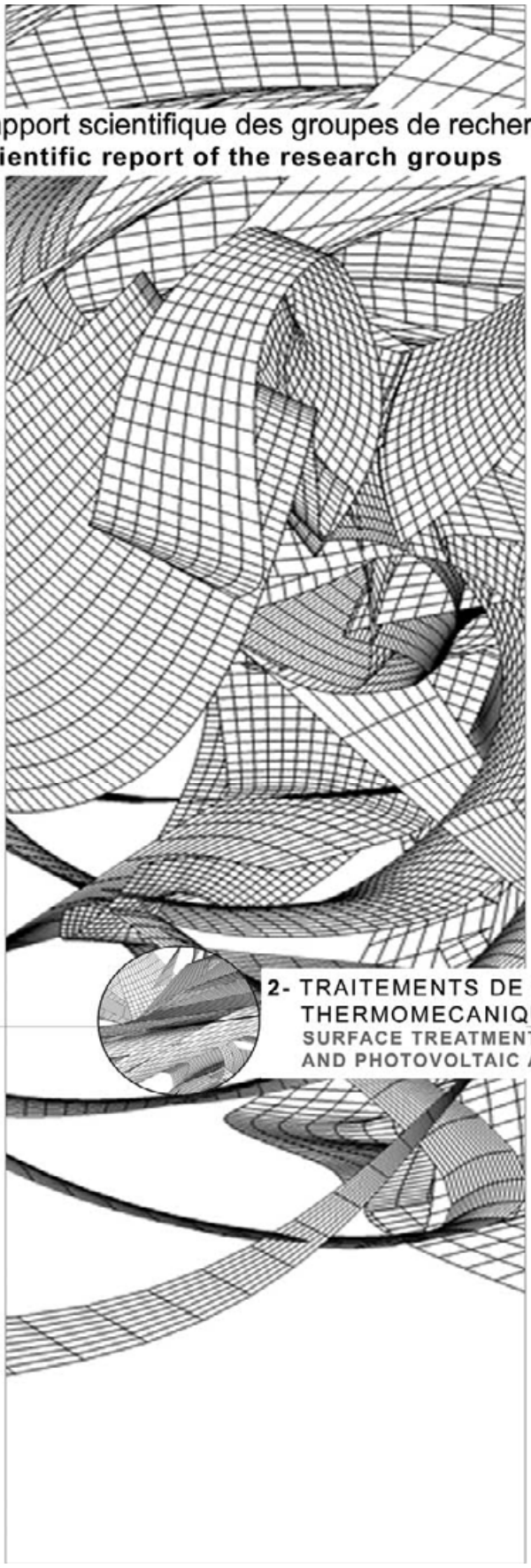
Stern-Volmer plot for A2Π3/2 et A2Π1/2 systems in hydrogen

Outlook

This kind of measurements could be of course performed on others molecules (AlO, ZrO, LaO,…) whose fluorescence spectra have already been observed.

Axe 1 : Matériaux et Conditions extrêmes Groupe de recherche : MATERIAUX HAUTE TEMPERATURE POUR L'ESPACE ET L'ENERGIE		
Participants	1-1	*Permanents* : D. Hernandez, J. M. Badie, J.L. Sans, G. Olalde *Non-permanents* : A. Netchaieff, L. Cassan
	1-2	*Permanents* : M. Balat-Pichelin, D. Pérarnau, E. Bêche, R. Flamand *Non permanents* : L. Charpentier, J. Eck
	1-3	*Permanents* : M. Balat-Pichelin, D. Pérarnau, E. Bêche *Non permanents* : M. Passarelli
	1-4	*Permanents* : B. Granier, R. Berjoan, C. Monty, G. Péraudeau, M. Matecki, B. Glorieux, D. Hernandez, D. Pérarnau, E. Bêche *Non permanents* : O. Lassalle-Héraut, N. Sadiki, J. Kouam, T. Aït-Hacene, R. Mohammedi
	1-5	*Permanents* : J.M. Badie, B. Granier
Collaborations	1-1	- F Escourbiac et R. Reichle (CEA-Cadarache) - T. Santanach (ArMines-Albi) - M. Devy (LAAS-Toulouse) - I. Bobin-Vestra (AREVA-Le Creusot) - L. Robin (CEA-Cesta) - P. Ridoux et V. Le Sant (LNE)
	1-2	- F. Audubert (CEA Cadarache) - A. Maître (SPCTS Limoges)
	1-3	- M. Cacciatore et M. Rutigliano (IMIP-CNR Bari,Italie) - P. Boubert (CORIA, Rouen) - L. Scatteia et D. Alfano (CIRA, Caserta, Italie) - M. Mozetic et A. Vesel (Josef Stefan Institute, Ljubjiana ,Slovénie) - A. Kolesnikov (IPM, Moscou) - V. Kovalev et A. Krupnov (Moscow State University) - O. Chazot et J. Thöemel (VKI, Bruxelles)
	1-4	- N. Shohoji (INETI Lisbonne, Portugal) - V. Montouillout (CEA Valrho, Marcoule) - J.L. Dussossoy (CNRS-CRMHT, Orléans)
Contrats	1-1	- Contrat CEA V3448, Application of a tricolour pyroreflectometer to plasma facing components - ANR blanc R3T (Real Time and True Temperature measurement) - ANR PAN-H projet Cevaref - LNE Action d'incitation
	1-2	- GdR Gédépéon CNRS - CEA - EDF - AREVA - GdR Matinex 3051 CNRS - CEA - EDF - AREVA
	1-3	- CNES Toulouse (Solar Probe)
	1-4	- GdR Matinex 3051 CNRS - CEA - EDF - AREVA
Publications	Revues	3, 4, 5, 6, 10, 11, 14, 16, 17, 21, 25, 26, 27, 28, 31, 33, 38, 39, 43, 45, 46, 48, 52, 53, 58, 62, 66, 73, 75, 77, 78, 82, 84, 85, 86, 89, 94, 97, 99, 100, 105, 112, 118, 123, 129, 130, 140, 141, 147, 148, 150, 154, 161, 164, 169, 172, 173, 178, 182, 189, 195, 202, 205, 206, 209, 218, 219, 221, 225, 233, 234
	Congrès	255, 256, 281, 285, 296, 297, 298, 299, 300, 306, 313, 314, 315, 317, 321, 323, 324, 333, 334, 343, 344, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 356, 357, 362, 363, 381, 400, 401, 404, 418, 424, 428, 429, 433, 435, 442, 443, 450, 453, 454, 455, 463, 464, 468, 470, 480, 481, 482, 485, 491, 493, 499, 503, 504, 506, 513

Rapport scientifique des groupes de recherche
Scientific report of the research groups



2- TRAITEMENTS DE SURFACE POUR APPLICATIONS THERMOMECANIQUES ET PHOTOVOLTAIQUES

SURFACE TREATMENTS FOR THERMOMECHANICAL AND PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

2. Groupe de recherche « TRAITEMENTS DE SURFACE POUR APPLICATIONS THERMOMECANIQUES ET PHOTO-VOLTAIQUES »

2.1 PECVD à la pression atmosphérique pour le photovoltaïque

Objectif

L'objectif de cette activité est le développement de nouveaux procédés plasmas froids et de nouveaux matériaux participant à l'amélioration des performances et à la diminution du coût de production des cellules photovoltaïques.
Le photovoltaïque est un domaine où les procédés PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) utilisant des plasmas froids sous vide sont déjà utilisés. Ils servent par exemple lors de la réalisation des couches antireflets et passivantes de cellules silicium mono ou multi cristallin ou dans l'élaboration de matériaux photovoltaïques ayant différents spectres d'absorption comme le silicium amorphe, nanocristallin ou microcristallin qui entrent dans la réalisation de cellules souples ou de cellules silicium de troisième génération. Dans ce cadre, l'originalité de l'approche proposée consiste à utiliser un nouveau mode de génération du plasma [brevet] dont la particularité est d'être homogène à la pression atmosphérique ce qui ouvre la voie à la réalisation de couches minces uniformes sur des substrats de grande dimension en déplacement. Ainsi, l'intérêt du procédé développé est de permettre d'envisager le dépôt ou la gravure sur des cellules solaires en déplacement et à la pression atmosphérique, évitant le traitement par lots inhérent au vide qui, aujourd'hui, limite la productivité et augmente le coût.
Les objectifs scientifiques de cette activité sont une meilleure compréhension des mécanismes qui régissent:

- l'homogénéité d'un plasma à la pression atmosphérique,
- le transfert de l'énergie électrique dans le plasma,
- la conversion des espèces énergétiques en espèces réactives,
- le transfert des espèces énergétiques et réactives sur la surface,
- l'interaction de ces espèces avec la surface,
- la croissance de la couche,
- les propriétés physico-chimiques de la couche,
- les propriétés optiques, passivantes ou électriques de la couche.

L'étude porte donc sur la phase gaz et la phase solide. Le système est aussi considéré dans son

2. Research group “SURFACE TREATMENTS FOR THERMOMECHANICAL AND PHOTO-VOLTAIC APPLICATIONS”

2.1 Atmospheric-pressure PECVD for photovoltaic production

Objective

The aim of this work is the development of new non-equilibrium plasma processes and new materials to both reduce the cost and improve the performance of solar cells.
Photovoltaics are an area where plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) processes based on vacuum plasma are already present. It is used, for example, when depositing antireflective or passivating layers on mono-or multi-crystalline silicon cells or in the elaboration of photovoltaic materials with different absorption spectra, such as amorphous, nanocrystalline or microcrystalline silicon to achieve flexible cells or third-generation silicon cells. In this context, the originality of the approach we propose is to use a new method of plasma generation (patented) which is unusual in being uniform at atmospheric pressure. This plasma paves the way for the realization of thin, uniform layers on large-scale moving substrates. Thus, the interest in the process developed was to allow the deposition or etching on moving solar cells and at atmospheric pressure, avoiding batch treatment, which currently limits the productivity and increases cost of vacuum PECVD processes.

The scientific objectives of this activity were a better understanding of the mechanisms that govern:

- the uniformity of a plasma at atmospheric pressure;
- the transfer of electrical energy in the plasma;
- the conversion of this energy in reactive species;
- the transfer of energetic and reactive species onto the surface;
- the interaction of these species with the surface;
- the growth of the layer;
- the physical and chemical properties of the layer; and
- the optical, passivating or electrical properties of the layer.

The study focused on both the gas phase and the solid phase. The system was also considered as a whole in order to link the process parameters to the final properties of the material to develop a reactor and develop processes useful for photovoltaic

ensemble afin de relier les paramètres du procédé aux propriétés finales du matériau pour développer un réacteur et mettre au point des procédés de traitement de surface entre autres pour le photovoltaïque.

Enjeux scientifiques et technologiques

Le premier enjeu est de réaliser une couche mince homogène sur une cellule photovoltaïque par PECVD à la pression atmosphérique qui soit une couche antireflet et qui passive les défauts du silicium. Les couches recherchées sont du nitrure de silicium amorphe hydrogéné.
Le deuxième enjeu est de corréler et comprendre les mécanismes qui relient les paramètres d'entrée du procédé, les caractéristiques du plasma, la structure et la chimie de la couche mince ainsi que ses propriétés optiques et passivantes.
Le troisième enjeu est d'atteindre une vitesse de dépôt compatible avec la cadence de production recherchée (>3000 cellules/h).
Le quatrième enjeu est la conception d'un réacteur industrialisable.

Résultats

Un réacteur de dépôt par PECVD à la pression atmosphérique sur un substrat chauffé et en déplacement a tout d'abord été conçu et mis en œuvre. La première étape a été d'obtenir une décharge homogène à la pression atmosphérique sur un substrat de silicium chauffé à 400° c'est-à-dire conducteur électrique. La solution trouvée a abouti au dépôt d'une demande de brevet. Cette nouvelle décharge froide à la pression atmosphérique est encore en cours d'étude. Le deuxième préalable a été l'obtention de couches homogènes (Figure 2-1).

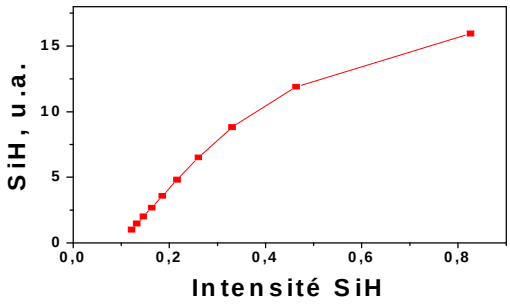


Fig. 2-2 *:* Corrélation entre les caractéristiques du dépôt et du plasma: absorption infrarouge des SiH du dépôt en fonction de l'intensité de l'émission de la bande SiH du plasma

Correlation between coating and plasma properties: SiH infrared absorption of the coating as a function of the intensity of the SiH emission band of the plasma.

.

La conformité du dépôt en fonction de la texturation de la surface a été étudiée. La composition

production.

Scientific and technological issues

The first challenge was to achieve a homogeneous thin layer on a photovoltaic cell by PECVD at atmospheric pressure. This layer should be an antireflective coating which efficiently passivates bulk and surface silicon defects. At first, this layer was a hydrogenated silicon nitride.
The second challenge was to correlate and understand the mechanisms that connect the process input, the characteristics of the plasma, the structure and chemistry of the thin layer and its optical and passivating properties.
The third challenge was to reach a growth rate compatible with the production sought (> 3,000 cells/h).
The fourth challenge is the design of an industrial reactor.

Results

An atmospheric pressure PECVD reactor with a heated movable substrate holder was designed and implemented. The first step was to obtain a homogeneous discharge at atmospheric pressure on a silicon substrate heated to 400 °C, i.e., an electrical conduction. The solution resulted in the successful filing of a patent application. This new cold, atmospheric-pressure plasma is still under study. The second prerequisite was to obtain homogeneous layers (Figure 2-1).

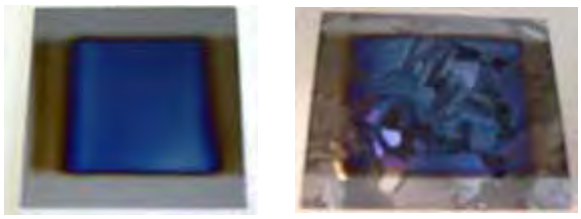


Fig. 2-1*:* Exemple de dépôt de SiN:H sur wafer de silicium et cellule photovoltaïque multicristalline

Example of SiN: H coating on silicon wafer and multicristalline photovoltaic cell

Then, the conformity of the deposit according to the surface texturing was studied. The chemical composition of the deposits was determined by XPS, SIMS, ERDA and FTIR. It was linked to the light emitted by the plasma (Figure 2-2) and the refractive index of the layer (Figure 2-3).

chimique des dépôts a été déterminée par XPS, SIMS, ERDA et IRTF. Elle a été reliée à l'émission lumineuse du plasma (Figure 2-2) ainsi qu'à l'indice optique de la couche (Figure 2-3). La comparaison avec les résultats obtenus par PECVD sous vide confirme la densité de la couche, déduite par ailleurs des mesures ellipsomètriques et des observations au MEB.
L'étude paramétrique montre l'importance du rapport des gaz précurseurs et de la température du dépôt sur l'indice optique comme sur les propriétés passivantes.

La vitesse du dépôt qui est l'autre paramètre important dépend de la puissance de la décharge et de la quantité de gaz réactifs. Une modélisation avec le logiciel COMSOL de l'écoulement en présence d'un substrat chauffé est utilisée pour concevoir le système d'injection du gaz optimal et déterminer l'influence de la température sur la densité du gaz et donc la décharge.

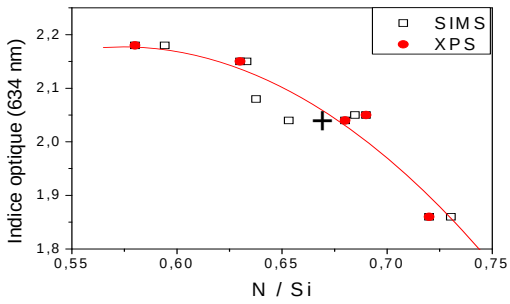


Fig. 2-3*:* Corrélation entre les propriétés optique et chimique du dépôt: indice de réfraction du dépôt en fonction du rapport N/Si déterminé par SIMS et XPS. Comparaison avec un dépôt antireflet optimisé réalisé par PECVD sous vide (+).

Correlation between optical and chemical properties of the coating: refractive index of the deposit according to the ratio N / Si determined by SIMS and XPS. Comparison with an optimised coating made vacuum PECVD (+).

The comparison with the results obtained by vacuum PECVD by ellipsometric measurements and MEB observations confirmed the density of the layer. The parametric study shows the importance of the ratio between the precursor gases and the temperature of the deposit on the refractive index and the passivation of the coating.
The growth rate, which is another important parameter, depends on the plasma power and the amount of reactive gases. A modeling of the gas flow in the presence of a heated substrate was made using the Comsol software to optimize the injection of the gas and to determine the influence of the temperature on the gas density and therefore the discharge.

Perspectives

Cette activité n'a débuté que depuis 2 ans. Les premiers résultats étant très positifs, nous poursuivrons dans la même direction en changeant le gaz vecteur, les réactifs ainsi que le mode de génération du plasma (fréquence et forme de l'excitation: sinusoïdale contrôlée en tension ou en courant, nano-impulsionelle, temps ON/OFF, etc..). Ces travaux seront effectués dans le cadre d'un projet ADEME impliquant le LAPLACE (UMR5213), le CEA INES et Air Liquide.
L'étude de la passivation s'étendra aussi au plasma sous vide, en particulier à travers le projet PRESINOL qui implique 2 entreprises régionales dont un équipementier: SEMCO Engineering. En collaboration avec l'INL (UMR 5270) nous appliquerons les compétences de PROMES dans le domaine de la caractérisation du plasma et des couches minces réalisées par PECVD à la réalisation de couches de passivation avec de nouveaux matériaux. A plus long terme nous prévoyons l'étude de dépôt de silicium amorphe, nano- et micro- cristallin qui sont très prometteurs pour la réalisation des cellules de demain.

Outlook

This activity has been ongoing for two years. The initial results being very positive, we will continue in the same direction by changing the carrier gas and the reactive components as well as the method of plasma generation (frequency and form of the excitation: sinusoidal voltage or current-controlled, nano-impulsional, time ON / OFF, etc.). This work will be done under a project involving the ADEME, Air Liquide, LAPLACE (UMR5213) and the CEA INES.
The study will be also be extended to vacuum plasma, especially through the PRESINOL project involving two companies, including a regional equipment producer, SEMCO Engineering. In collaboration with the INL (UMR 5270) we will apply the skills of PROMES in the field of plasma characterization and thin films made by PECVD to achieve passivation layers with new materials.
In the longer term, we expect to study the deposit of amorphous, nano-and micro- silicon, which are very promising for achieving the cells of tomorrow.

2.2. Conversion photovoltaïque sous concentration (CPV)

Objectifs

Ces travaux de recherche portent sur la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire ***très fortement concentré***. Peu d'équipes dans le monde s'intéressent à ce domaine de concentration pour la conversion PV, mais les enjeux scientifiques et industriels sont importants.

Enjeux scientifiques et technologiques

Le silicium cristallin (c-Si) occupe aujourd'hui plus de 90% du marché mondial des cellules photovoltaïques. Compte tenu de leur maturité, les technologies silicium devraient continuer à dominer le marché pendant plusieurs années, malgré un rendement de conversion maximal assez faible (théoriquement 26%, mais on n'atteint aujourd'hui que 20%) et des perspectives de diminution de coûts de production limitées. A moyen ou long terme, des technologies alternatives à faible coût (couches minces ou organiques) ou à très haut rendement pourraient supplanter le c-Si. Depuis plusieurs années, les rendements de conversion PV les plus élevés sont obtenus avec de nouvelles cellules multi jonctions à base de semi-conducteurs III-V. Des rendements record de 40,7% (SpectroLab, USA, 2006) et 40,8 % (NREL, USA, 2008) ont été obtenus avec des cellules à triple jonction soumises à un flux solaire concentré quelques centaines de fois. En dépit de leur coût de production élevé, les cellules multijonctions peuvent être exploitées dans des systèmes à concentration. En effet, le courant produit par une cellule PV est proportionnel au flux reçu. En concentrant le rayonnement incident d'un facteur X, on peut donc utiliser une cellule X fois plus petite (donc moins coûteuse) pour produire une quantité d'électricité donnée. L'augmentation constante du rendement des cellules multi jonctions permet aujourd'hui à la conversion PV sous concentration de faire son entrée sur le marché du photovoltaïque. L'une des voies les plus intéressantes pour diminuer le coût du kWh "CPV" consiste à augmenter le facteur de concentration du rayonnement solaire. Aujourd'hui, les systèmes CPV commerciaux les plus performants opèrent entre 200 et 500 (voire 700) soleils. Les cellules multi jonctions sont capables de fonctionner sous des concentrations bien plus fortes, néanmoins leur comportement sous très haut flux solaire doit être encore étudié, et il faut utiliser des systèmes de refroidissement efficaces pour limiter leur échauffement dans ces conditions.

Résultats

Nous avons étudié expérimentalement l'évolution

2.2. Concentrating Photovoltaics (CPV)

Objectives

This work is dedicated to photovoltaic conversion of ***highly concentrated sunlight***. Few research teams in the world work in this range of concentration for photovoltaic conversion, but the scientific and industrial issues are important.

Scientific and technological issues

Crystalline silicon (c-Si) today holds more than 90% of the world market for photovoltaic cells. Because of their maturity, silicon technologies should continue to dominate the market in the forthcoming years, in spite of their rather low maximum conversion efficiency (theoretically 26%, but only about 20% today) and limited prospects for lower production costs. In the medium and long term, alternative low cost (organic or thin films) or very high-efficiency technologies could supplant c-Si. For several years, the highest conversion efficiencies have been obtained using new multi-junction cells based on III-V semiconductors. Record efficiencies of 40.7% (SpectroLab, USA, 2006) and 40.8 % (NREL, USA, 2008) have been measured on triple-junction cells illuminated by a solar radiation intensity of several hundred suns. In spite of their high production cost, multi-junction cells can be used in a concentration system. Indeed, the electrical current delivered by a PV cell is proportional to the flux received. Concentrating the incoming radiation by a factor of X is then a way of producing a given amount of electricity from X-times smaller solar cells. Thanks to the significant and constant increase in multi-junction cell efficiency, concentrating photovoltaics are now entering the PV market. One of the most promising ways for decreasing the price of the kWh produced from CPV is to increase the concentration factor of the solar radiation. The most efficient commercial CPV systems operate today between 200 and 500, even up to 700, suns. Multi-junctions cells could work under much higher concentrations; however, their behavior under ultra-high solar flux must be further studied and very efficient cooling systems must be used to prevent cell overheating in such severe conditions.

Results

We have experimentally studied the characteristics

des caractéristiques de cellules PV en fonction du facteur de concentration du flux solaire. Il s'agit principalement de cellules simple jonction en GaAs, et de cellules tandem en GaInP/GaInAs. Ces cellules de 2 mm de diamètre sont montées sur des dissipateurs thermiques en Cu. Elles sont fournies par l'ISE Fraunhofer de Freiburg (Allemagne).
Deux dispositifs expérimentaux ont été développés, utilisant un miroir parabolique qui concentre le rayonnement solaire réfléchi par un héliostat qui suit la course du soleil. Un système de modulation du flux incident permet de faire varier le facteur de concentration. Une source Keithley-2601 associée à un système d'acquisition permet la mesure en temps réel des caractéristiques I-V des cellules PV placées au foyer du système de concentration. Un pyrhéliomètre et un spectro-radiomètre permettent de mesurer respectivement la puissance incidente et le spectre solaire. Des expériences ont été réalisées dans 2 gammes de concentration distinctes: i) moyennes à fortes (X<800 soleils) en utilisant un concentrateur installé à la DGA d'Odeillo, ii) très fortes (X<10000 soleils) en utilisant l'un des concentrateurs du laboratoire. La figure 2-4 montre l'évolution comparée des rendements de conversion de cellules en GaAs et GaInP/GaInAs en fonction du facteur de concentration du rayonnement. Le rendement est évidemment un peu supérieur pour la cellule tandem, la valeur maximale atteinte étant dans ce cas de 32% (contre 26% pour la cellule GaAs).

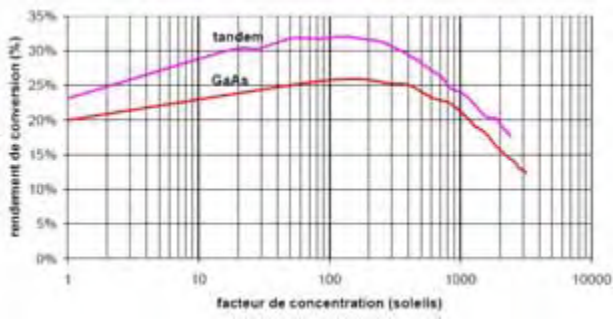


Fig. 2-4 : Evolution du rendement de conversion de cellules en GaAs et GaInP/GaInAs en fonction du facteur de concentration.

Conversion efficiency of GaAs and GaInP/GaInAs cell as a function of concentration ratio

Pour les 2 cellules, on observe que la tension en circuit ouvert et le rendement de conversion varient comme prévu en Ln (X) jusqu'à 200 soleils environ, valeur qui correspond au point de fonctionnement nominal. Au-delà de 500 soleils, le rendement de conversion η diminue fortement en raison des pertes ohmiques et d'une légère élévation de température sous très haut flux (entraînant une diminution de Voc), mais il reste supérieur à sa valeur à 1 soleil jusqu'à X=1000. Lorsque la concentration atteint 3000 soleils, le rendement

of PV cells, especially single junction GaAs cells and GaInP/GaInAs tandem cells, under various sunlight concentration levels. The 2 mm diameter cells, mounted on copper heat spreaders, have been provided by the Fraunhöfer Institute for Solar Energy (ISE) of Freiburg (Germany). Two experimental set-ups have been developed, which use a parabolic mirror concentrating the solar radiation reflected by a heliostat tracking the sun position. An Iris or shutter-based system is used to modulate the concentration of incoming radiation. A Keithley-2601 source-meter coupled to a data-acquisition system was used for the real-time measurement of the I-V characteristics of PV cells placed at the focus of the concentrator. A pyrheliometer and a spectroradiometer were used to measure the incoming power and solar spectrum, respectively. Experiments were performed over two different concentration ranges: i) medium-to-high concentration (X<800 suns) by using a solar concentrator located at the DGA-CEP laboratory at Odeillo, and ii) very high concentration (X<10,000 suns) by using one of the PROMES laboratory's solar furnaces. Figure 2-4 shows a comparison between conversion efficiencies measured on a GaAs cell and on a GaInP/GaInAs cell for various concentration ratios. Not surprisingly, efficiency was slightly higher for the tandem cell, the maximum value measured in this case being 32% (against 26% for the GaAs cell). As expected for both cells, the open-circuit voltage and conversion efficiency vary as Ln(X) up to a concentration ratio of about 200 suns, corresponding to cell nominal operating conditions. Up to X = 500 suns, the conversion efficiency η significantly decreased due to the ohmic losses and a slight increase in temperature under very high flux (inducing a decrease in Voc). Nevertheless, η remained higher than its value at 1 sun up to X = 1,000 (Fig. 2-5) since the current intensity is proportional to the flux received. The current density inside the cell was then about 100 A.cm^{-2}.

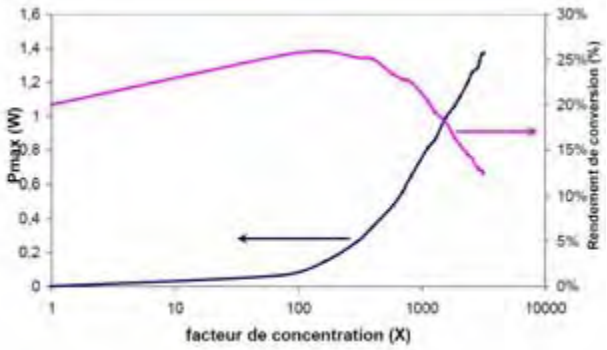


Fig. 2-5 : Rendement de conversion (rose) et puissance délivrée (bleu) par une cellule GaAs en fonction du facteur de concentration.

Conversion efficiency (pink) and power delivered (blue) by a GaAs cell vs concentration ratio.

chute d'environ 50% par rapport à sa valeur maximale, mais la puissance délivrée par la cellule continue d'augmenter avec X (fig. 2-5) car l'intensité de courant est proportionnelle au flux reçu. La densité de courant dans la cellule est alors voisine de 100 $A.cm^{-2}$. La concentration peut donc rester bénéfique jusqu'à des valeurs extrêmement élevées, surtout si l'on parvient à limiter l'échauffement de la cellule. En outre, l'utilisation de cellules à 3 jonctions et plus (à terme) permettrait de limiter encore un peu plus les pertes ohmiques car l'augmentation du nombre de jonctions se traduit par une augmentation de Voc et une diminution de l'intensité de courant.
Nos expériences ont été réalisées jusqu'à présent avec des cellules de petit diamètre exposées au maximum à 4000 soleils. Dans ces conditions, un simple système de refroidissement par circulation d'eau nous a permis de limiter l'échauffement. Des simulations numériques des transferts thermiques ont été effectuées avec le logiciel Comsol afin de calculer la température de la cellule en fonction du facteur de concentration et des caractéristiques du système de refroidissement. Les résultats montrent qu'un système de refroidissement passif (peu coûteux) est capable de refroidir efficacement une cellule de petites dimensions (1 à 2 mm de diamètre) jusqu'à plusieurs milliers de soleils. En revanche, un refroidissement actif très performant devient rapidement nécessaire lorsque l'aire des cellules augmente et que les concentrations atteignent des niveaux très élevés.

Conclusions et Perspectives

Les résultats des tests effectués au laboratoire sur des cellules solaires en GaAs et GaInP/GaInAs soumises à des concentrations élevées suggèrent qu'il est certainement possible d'opérer à des taux de concentration de 3000 ou 4000 soleils avec des dispositifs CPV industriels à condition d'utiliser : i) des cellules résistant aux très hauts flux solaires pendant de longues périodes, ii) des systèmes de refroidissement efficaces pour limiter leur échauffement, iii) des systèmes de concentration performants mais peu onéreux.
Il reste à étudier la tenue au vieillissement de différentes cellules et le comportement de cellules triple jonction à haut rendement en GaInP/GaInAs/Ge sous très forte concentration. Nous envisageons également l'utilisation de systèmes de refroidissement performants pour tester des cellules de plus grandes dimensions sous des flux pouvant atteindre 10000 soleils. Ces travaux seront réalisés dans le cadre du projet FORCO-PV soutenu par le programme Energie du CNRS (impliquant PROMES, LET de Poitiers et IES de Montpellier) et d'une collaboration avec l'Université Ben Gurion du Negev, Israël (équipe de J. Gordon).

We can conclude that concentration could remain beneficial up to very high values provided that cell overheating is prevented. In addition, the use of cells with three or more junctions could (in the future) further limit the ohmic losses since increasing the number of junctions means increasing Voc and decreasing current intensity. To date, our experiments have been carried out on small-diameter cells exposed to a maximum concentration of 4,000 suns. In such conditions, a simple cooling system based on water flow was sufficient. Numerical simulations of heat transfer have been carried out using the Comsol software. The simulations aimed at calculating the cell temperature profile as a function of the concentration ratio and characteristics of the cooling system. The results show that a low-cost passive cooling device is easily capable of cooling a small size solar cell (1 to 2 mm in diameter) operating up to several thousand suns. Conversely, a very efficient active cooling device becomes necessary when the area of the cells increases and the concentrations reach very high levels.

Conclusions and outlook

The results of the tests performed in this work on GaAs and GaInP/GaInAs solar cells exposed to high solar concentrations suggest that such cells can probably operate at concentrations of up to 3,000 -4,000 suns in industrial CPV devices. However, for this to be accomplished, one should use : i) cells resistant to very high solar fluxes over long periods; ii) efficient cooling devices, in order to prevent cell overheating; and iii) efficient but low-cost concentration systems.
Future work will focus on the aging of various solar cells and on the behavior of GaInP/GaInAs/Ge triple-junction cells under very high concentration. We also plan to use efficient cooling devices in order to test larger-size cells under fluxes as high as 10,000 suns. All the above work will be carried out within the framework of the FORCO-PV project (involving PROMES, LET at Poitiers and IES at Montpellier) supported by the "Energy" CNRS program, and also in the framework of a scientific cooperation with Ben Gurion University of the Negev in Israel (J. Gordon's team).

2.3. Etude de procédés PACVD basse pression pour l'élaboration de multi-nanocouches

Objectifs

Cette activité vise à aider au développement de la PACVD basse pression en plasmas froids pour des applications de type thermomécanique, en particulier pour le secteur aéronautique très demandeur de matériaux et procédés d'élaboration innovants pour la protection des alliages. Pour ce type d'application, les films de la famille des carbones amorphes hydrogénés (DLC) présentent un grand intérêt pour des applications nécessitant à la fois dureté élevée, faibles coefficients de frottement et d'usure. Les films DLC "dopés" au Silicium permettent de s'affranchir de plusieurs faiblesses des films de DLC classiques. Ils offrent en particulier de moindres contraintes internes, une meilleure stabilité thermique, une plus grande résistance à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une bonne adhésion au substrat. Dans le but d'une part d'améliorer la tenue de telles protections, le laboratoire développe des solutions de type multicouches nanométriques périodiques, de quelques nanomètres d'épaisseur à quelques centaines de nanomètres, afin de contrôler l'état de contraintes de l'ensemble et augmenter la tenue des couches aux fissurations sous fortes charges mécaniques [Brevet n° WO 2007/085494 A1]. D'autre part, pour les DLC, les procédés PACVD classiquement utilisés dans l'industrie du domaine se heurtent actuellement à de faibles vitesses de dépôts (# 1 µm/h), ce qui limite le potentiel de développement de telles solutions de protections. Du point de vue technologique, cette activité vise à développer et étudier de nouveaux procédés d'élaboration en utilisant plusieurs modes d'excitation du plasma tels que les couplages entre les fréquences microonde (2.45 GHz) et basse fréquence (50-500 KHz) afin d'augmenter les vitesses de traitement (>10 µm/h) et séparer au mieux les paramètres de procédé.

L'objectif scientifique est donc ici une meilleure compréhension des relations entre les paramètres opératoires du procédé plasma (paramètres globaux), la composition de la phase gazeuse (neutres, excités, particules chargées), les phénomènes physico-chimiques intervenant au niveau de la surface en croissance ou traitée (interaction plasma/surface), la microstructure et la composition chimique du matériau (paramètres locaux), et, finalement les propriétés mécaniques fonctionnelles des films pour le cas de plasma utilisant des précurseurs complexes de type organosiliciés. Ces travaux nécessitent la mise en place de moyens de diagnostics spécifiques, in-situ de phases gazeuses et pour l'étude des

2.3. Study of low pressure PACVD processes for multi-nano-layers growth

Objectives

This activity aims to help develop low-pressure PECVD for use in the thermo-mechanical area, especially for aeronautics, and innovative materials for the protection of alloys. For this type of application, films of the hydrogenated amorphous carbon (DLC) family are of great interest for applications requiring both high hardness and low coefficients of friction and wear. Silicon-doped DLC films can be free of several weaknesses of the classical DLC films. They especially offer lower internal stress, higher thermal stability, greater resistance to wear and corrosion and a good adhesion to the substrate. On one hand, in order to improve the reliability of such protections, the laboratory developed nanometric periodic multilayer solutions, from a few nanometers thick at the inner period, to a few hundred nanometers, to monitor the state of stress together with crack resistance under high mechanical loads [Patent No. WO 2007/085494 A1]. On the other hand, for the DLC, PECVD processes classically used in industry lead to low growth rates (~1 µ m/h), which limits the development potential of such protection solutions. From the technological point of view, this activity aims to develop and explore new methods using several modes of excitation plasma, such as linkages between the microwave frequency (2.45 GHz) and low-frequency (50-500 KHz) bands, to increase processing speed (> 10 µ m / h) and conveniently separate process parameters. The scientific objective here is therefore a better understanding of the relationships between the operating parameters of the plasma process (global parameters), the composition of the gas phase (neutral, excited, charged particles), physical phenomena involved in the surface growth or treatment (interaction of plasma with the surface), the microstructure and chemical composition of the material (local variables) and finally the mechanical functional properties of the films for the case of plasma using complex precursors This work requires the establishment of means of specific diagnoses, *in situ* for gaseous phases, for the study of plasma-surface interactions, and *ex situ* characterization of materials (physical chemistry and thermomechanics).

interactions plasma-surface, et ex-situ de caractérisation des matériaux (physico-chimie et thermomécaniques).

Enjeux scientifiques et technologiques

Pour cela un réacteur PACVD pilote a été conçu au laboratoire. Il est constitué d'une enceinte cylindrique, sur laquelle sont connectées 4 sources microondes coaxiales modulaires, incluant un porte-échantillon translatable muni d'un système de chauffage régulé en température et connecté à sa base à un générateur basse fréquence. Du point de vue technologique ce réacteur a pour but de montrer la potentialité d'utilisation de telles sources couplées à une polarisation additionnelle pour réaliser des traitements plasma en réacteur de taille industrielle. Le deuxième enjeu technologique est de réaliser in-situ en un seul « run » toutes les phases de traitements de surface (préparations de surface avant dépôt) et de croissance de multicouches à vocation tribologique. Le but est en particulier de réduire le temps d'élaboration pour un transfert de la technologie vers l'industrie. Au niveau scientifique, les enjeux sont une meilleure compréhension des procédés multifréquences (triodes) en PACVD, la mise en place des corrélations nécessaires à la maîtrise complète de toute la chaîne d'élaboration, l'apport de données sur les interactions plasma/surface lors de la croissance de films minces dans le cas de plasma complexes.

Résultats

La figure 2-6 montre le dispositif expérimental MicroPoL#2 en fonctionnement (excitations microonde + basse fréquence) en conditions de dépôt en mélange Argon / Tétraméthylsilane pour la réalisation de films de type a-SiC:H.
L'excitation microonde permet de dissocier le précurseur gazeux de dépôt alors que la polarisation basse fréquence permet de contrôler l'énergie des ions impactant la surface durant sa croissance. La caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique et par sonde électrostatique a permis d'identifier les natures et concentrations des espèces présentes dans la phase gazeuse. La figure 2-7 donne une idée de ces espèces au travers des radicaux moléculaires ou atomes émettant dans le milieu. Ils sont représentatifs de la dissociation du précurseur initial (H, Si^+, CH traceur des espèces en CH_x), ou image des phénomènes de recombinaisons lorsque le temps de séjour des espèces produites est augmenté dans le réacteur au travers de paramètres tels que la pression, les débits, la distance injecteur-substrat (C_2 traceur des espèces en C_2H_y, H_2 issu de la recombinaison de H).

Scientific and technological issues

For this, a PECVD reactor was designed in the laboratory. It consisted of a cylindrical chamber, to which were connected four coaxial modular microwave sources, including a moveable sample-holder equipped with a controlled-temperature heating system and connected at its base to a low-frequency generator. From a technological point of view, this reactor was intended to show the potential use of such sources when coupled to additional bias to achieve an industrial-sized plasma reactor. The second technological challenge was to achieve, *in situ*, in a single "run", all phases of surface treatments (surface preparations before film growth). The aim was particularly to reduce treatment time for a technology transfer to industry. At the scientific level, the stakes are a better understanding of multi-frequency (triode) PECVD processes and the establishment of linkages that are necessary for a complete control of the entire chain of development, providing data on the plasma-surface interactions during the growth of thin films in the case of a complex plasma.

Results

Figure 2-6 shows the experimental process MicroPoL # 2 in operation when microwave and low frequency excitations are coupled, using an argon-tetramethylsilane gas mixture for depositing a-SiC:H film.

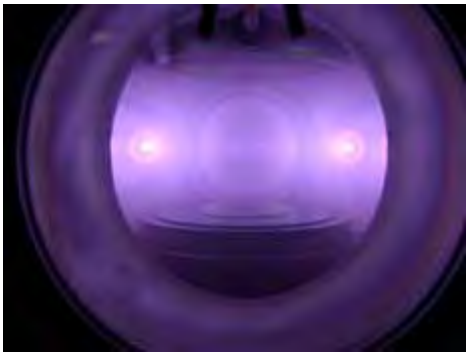


Fig. 2-6 : Vue d'un plasma de dépôt Ar/TMS de couches a-SiC :H.

View of a plasma in Ar/TMS used for a-SiC :H film growth

Microwave excitation helps to dissociate the precursor gas, while the bias, controlled by low-frequency radiation, monitors the energy of ions that impact the surface during growth. The characterization of the plasma by optical-emission

Fig. 2-7 : identification des espèces émissives en plasma Ar/TMS.
Identification of emitting species in Ar/TMS plasma

Espèce suivie	Ar	H_α	Si^+	H_2	C_2	H_β	CH	SiH
Longueur d'onde d'émission (nm)	696.5	656.3	634.7	601.8	516.5	486.1	431.4	414.2

Dans ce type de procédé les sources microondes permettent d'entretenir de fortes concentrations d'électrons dans le volume du plasma, ce qui conduit à de fortes vitesses de dépôt (> 10 µm/h). Les concentrations électroniques sont très élevées, elles atteignent quelques 10^{11} cm^{-3} pour une pression d'utilisation de l'ordre de 0.1 Torr. Le couplage entre les deux fréquences d'excitation conduit (application de la polarisation additionnelle Vdc à la surface des échantillons) à l'apparition de deux populations d'électrons ; l'une (électrons froids majoritaires à $ne_{cold} = 10^{11}$ cm^{-3}, $Te_{cold} < 2$ eV) issue du volume de la décharge créé par le champ micro-onde, l'autre issue directement de l'impact des ions de la décharge sur la surface. L'énergie de ces derniers est contrôlée par le potentiel imposé à la surface par Vdc ($7 < Te_{hot} < 14$ eV dans le domaine de Vdc investigué). Ces électrons (ne_{hot} # 10^{10} cm^{-3}) de forte énergie sont repoussés de la surface vers le volume du plasma, contribuant à leur tour à la dissociation efficace des espèces chimiques produites dans le volume de la décharge (figure 2-8).
Perdant une partie de leur énergie, ils contribuent ensuite au peuplement des électrons froids. Comme l'indique les analyses optiques, l'application d'une polarisation négative à la surface semble conduire à une plus grande fragmentation des espèces émissives détectées. Ainsi, par exemple, on observe la décomposition d'espèces de type C_2H_y au profit d'espèces radicalaires plus simples (CH_x) associées à la bande d'émission CH. De plus, il apparaît que les gradients de concentrations, observés lorsqu'on se rapproche de la surface, diminuent lorsque celle-ci est polarisée. Ceci est en partie attribué, à l'émission d'atomes ou de groupements par la surface du dépôt soumis au bombardement ionique. Ce dernier phénomène permet un contrôle de la nature des liaisons présentes dans le dépôt et donc de sa dureté (figure 2-9). Ainsi, agissant sur les paramètres du procédé, il est possible de réaliser des films multicouches périodiques à fort contraste de dureté (20–30 GPa) et haute tenue à la fissuration sous charge.Certaines architectures multicouches résistent ainsi à plus de 30 Newton sous scratch-test standard (diamant Rockwell sphérique de rayon 200 µm).

spectroscopy and electrostatic probe identified the types and concentrations of species present in the gas phase. Figure 2-7 gives an idea of these species through molecular radicals or emitting atoms in the middle. They are representative of the dissociation of the initial precursor (H, Si^+, CH tracer of species in CH_x), or characteristic of recombination phenomena when the gas residence time is changed in the reactor through parameters such as pressure, flows, injector-substrate distance (C_2 tracer of species in C_2H_y, H_2 from recombinant H).
In this type of process, microwave sources can maintain high electron densities in the volume of the discharge, leading to high deposition rates (> 10 µm/h). The electron concentrations are very high, reaching 10^{11} cm^{-3} for an operating pressure of about 0.1 Torr. The coupling between the two excitation frequencies (application of the additional bias Vdc at the sample surface) leads to the emergence of two electron populations, one (cold electrons, at $ne_{cold} = 10^{11}$ cm^{-3}, $Te_{cold} < 2$ eV) created in the volume by the microwave field, the other directly produced by the impact of the discharge ions onto the surface. The energy of the latter is controlled by the potential imposed on the surface by Vdc ($7 < Te_{hot} < 14$ eV for investigated Vdc values). These high-energy electrons (ne_{hot} # 10^{10} cm^{-3}) are repelled from the surface to the volume of plasma, helping to efficiently dissociate chemical species produced in the volume of the discharge (Figure 2-8).

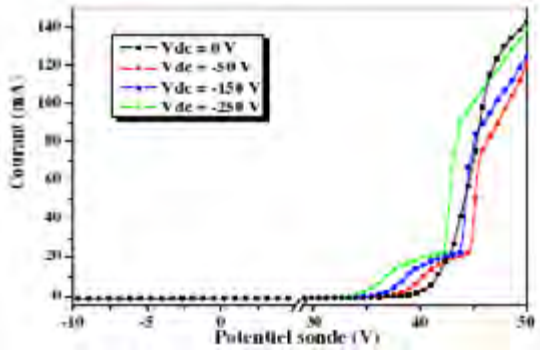


Fig. 2-8 : Identification de deux populations d'électrons en mode plasma couplé (microonde + basse fréquence).

Identification of two electron populations in coupled plasma mode (microwave + low frequency).

Losing a part of their energy, they then contribute to filling the cold-electron population. As indicated by the optical analysis, application of a negative bias to the surface seems to lead to greater fragmentation of the emissive species detected. For example, there was observed a decomposition of C_2H_y species in favor of simpler radical species (CH_x) that are associated with the CH emission band. Moreover, it appears that concentration gradients observed when approaching the surface decrease when biased. This is partly attributed to

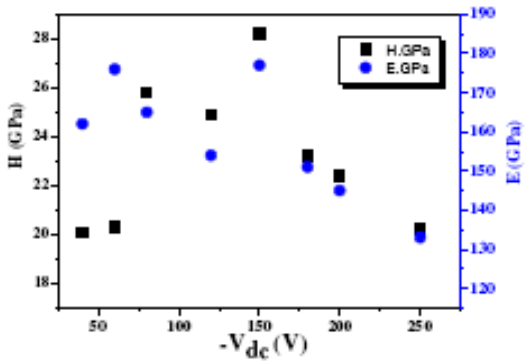


Fig. 2-9 : Effets de la polarisation (Vdc) sur la dureté (H GPa) et le module d'Young (E GPa).
Effets of bias (Vdc) on hardness (H GPa) and Young modulus (E GPa).

Perspectives

Ces travaux font partie intégrante du projet multipartenaires « NANOSCAM », soutenu par le programme MATetPRO de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), dans le cadre de la collaboration EADS-IW / PROMES / Eurocopter / CEA / ACM / SUPMECA. Les perspectives technologiques sont un transfert vers l'industrie du savoir-faire développé au laboratoire (application des films sur pièces hélicoptère) après validation du procédé. Les films développés dans cette communauté seront encore améliorés au travers d'une nouvelle génération de multicouches, passant par l'emploi du couplage PVD/PACVD dans un même réacteur. Finalement, du point de vue plus fondamental, pour l'analyse des interactions plasma/surface qui manque actuellement au laboratoire, l'apport des diagnostics in-situ de surface prévu sous deux ans permettra de compléter les données déjà apportées sur les plasmas de mélanges complexes de précurseurs organosiliciés ou organométalliques.

the etching of atoms or groups from the surface submitted to ion bombardment. This phenomenon can control the nature of bonds in the material and therefore its hardness (Fig. 2-9).

Thus, by adjusting the parameters of the process, it is possible to elaborate periodic multilayered films that present high-contrast hardness (20-30 GPa) and hold high resistance to cracking under mechanical loads. Some architectures can resist over 30 Newtons under standard scratch-testing (diamond Rockwell, spherical radius of 200 µm).

Outlook

These works form an integral part of the "NANOSCAM" project, supported by the MATetPRO program of the National Research Agency (ANR), as part of the EADS-IW / PROMES / Eurocopter / ECA / ACM / SUPMECA. The prospects are a technology transfer of the know-how developed in PROMES to industry (application of films on helicopter parts) after validation of the process. The films developed in this community will be further improved through a new generation of multi-layers, through the coupling of PVD and PECVD in a single reactor. Finally, from the more fundamental point of view, the analysis of plasma/surface interactions, which is currently lacking in the laboratory and the scientific community, will complement the data already obtained on plasma mixtures containing complex organosilicon or organometallic precursors in less than two years via *in situ* surface diagnoses.

2.4. Etude thermomécanique de revêtements dévolus à la limitation des pertes par frottement

Objectif

Cette activité vise à la caractérisation du comportement mécanique et tribologique de couches minces ou épaisses vouées à des applications thermomécaniques. Ce type d'étude est lié à l'optimisation de revêtements dédiés aux secteurs automobile, outils et plus spécifiquement aéronautique et spatial très demandeurs de solutions de protections. Elle a deux objectifs principaux : d'une part, qualifier les revêtements proposés par les partenaires du domaine afin de guider leur choix pour les applications recherchées, d'autre part, aider les élaborateurs en clarifiant la relation entre les comportements mécaniques et

2.4. Thermo-mechanical study of coatings developed for energy loss limitations

Objective

The aim of this activity was the characterization of the mechanical and tribological performance of coatings for thermo-mechanical applications. This investigation is linked to the optimization of coatings for the automobile and tools industry, particularly for the aerospace industry, where the demand for high-technology coatings is quite high. The research had two main objectives. First, to qualify the performance of the proposed coatings for our industrial partners in order to provide supporting data to the relevant applications. Second, to clarify and define the links between the mechanical and tribological performance of the

tribologiques des matériaux et leur microstructure, conduisant ainsi à l'optimisation des paramètres d'élaboration des procédés utilisés pour les élaborer. Différents moyens ont donc été mis en œuvre au laboratoire afin de satisfaire ces objectifs. Il s'agit des techniques :
- de nanoindentation, Berkovich afin de déterminer les paramètres de dureté [H] module d'élasticité [E], Sphérique pour les études spécifiques de fissuration,
- de scratch-test (test de la rayure) permettant d'accéder à l'adhérence et la tenue à la fissuration de films minces
- de tribologie rotative (sous air, sous vide et atmosphère contrôlée) et alternative pour le comportement en frottement des films,
- des microscopies AFM (PROMES) et MEB (dans le cadre du Centre commun de Caractérisation de la Matière) nécessaires à la visualisation des endommagements des revêtements soumis aux charges mécaniques.

Enjeux scientifiques et technologiques

Ces études sont menées en collaboration étroite avec des partenaires du secteur aéronautique et d'autres spécialistes du domaine, qu'ils soient élaborateurs (privés ou issus de laboratoires étatiques (CNRS, CEA)), applicateurs du secteur, ou du domaine de caractérisations mécaniques complémentaires à celles développées à PROMES. Ainsi, les études sont menées actuellement autour de 4 projets de recherche (projets de collaboration directs AIRBUS/PROMES et EADS-PROMES, programmes ANR multipartenaires) ayant pour vocation une application technologique parmi lesquels :
- RAMDAMaéro : ce projet est réalisé en collaboration avec l'Ecole des Mines d'Albi ainsi qu'avec des partenaires industriels (Bodycote, Ratier Figeac. Il a pour but l'optimisation de films composites élaborés par HP-HVOF (High Pressure-High Velocity Oxi-Fuel). Ces films sont constitués de particules de WC incorporées dans une matrice métallique CoCr.
- NanoSCAM : autour des partenaires EADS-IW / CEA / Eurocopter / ACM / SUPMECA/PROMES, ce projet vise à développer des solutions multicouches nanométriques à base de silicium et carbone par PACVD pour applications hélicoptère.

Dans les 2 cas l'enjeu est d'étudier pour les développer de nouveaux revêtements autolubrifiants capables de réduire le frottement et l'usure de pièces soumises à des fortes charges en l'absence de lubrifiants liquides ou pour pallier à toute perte de lubrifiant. L'enjeu scientifique est donc de mettre en place les relations entre conditions d'élaboration, nature du matériau et mécanismes de fissuration et de frottement afin

materials and their relevant microstructure. This will also help in the optimization of the process for coating preparations.
Our laboratory has developed different methods in view of achieving these objectives. They consist of the following techniques:
- nano-indentation with a Berkovitch tip in order to measure hardness and elastic modulus and with a spherical tip for an analysis specific to fracture;
- scratch-testing, allowing the determination of the adhesion of the films and their resistance to fracture
- pin-on-disc tribology (in air, under vacuum or a controlled atmosphere) and tribology with a reciprocating set-up to examine the friction behavior of the films
- microscopy by AFM (PROMES) and MEB (within the common Center of Material Characterization) to inspect the surfaces and indicate damage in coatings subjected to mechanical loads

Scientific and Technological Targets

These studies were carried out in collaboration with partners in the aeronautical industry and other specialists in the area, operating both in the private and public sectors (CNRS, CEA), and in the area of mechanical applications complementary to those developed at PROMES. Among all collaborations, two research projects with direct technological applications as goals are carried out presently:
- RAMDAMaero: this project was realized in collaboration with the Albi Institute Ecole des Mines and with industrial partners, i.e., Bodycote and Ratier Figeac. Its target is the optimization of films of composite materials elaborated by the high-pressure and high-velocity oxy-fuel technique and made of WC particles within a metallic support of CoCr;
- NanoSCAM: This project, with the participation of EADS-IW/CEA/Eurocopter/
ACM/SUPMECA/PROMES, aims to develop multi-nano-layers based on carbon and silicon by PECVD. The relevant application is for helicopter parts.

Both of these projects aim to develop new self-lubricating coatings capable of reducing the friction and wear of components subject to high loads without liquid lubrication or where the chance of their relevant loss cannot be ruled out. The target is therefore the identification and definition of correlations within the process of deposition, the material type and the mechanisms of friction and fracture in order to optimize the parameters for material selection and preparation.

d'optimiser les matériaux par retour aux conditions d'élaboration.

Résultats

Concernant le projet RAMDAMaero, le point de départ pour cette étude sont des composites élaborés par HP-HVOF (High Pressure-High Velocity Oxi-Fuel) et constitués par des particules de WC incorporées dans une matrice métallique. Ces matériaux exhibent une combinaison de haute dureté et de ténacité, couplées avec une très bonne adhésion aux substrats (particulièrement aux substrats métalliques) qui en font d'excellents candidats pour les applications mécaniques. En revanche, leurs hauts coefficients de frottement (μ # 0,5) limitent leur utilisation dans des applications tribologiques. De nouveaux revêtements ont donc été élaborés grâce à l'incorporation dans la matrice métallique de particules de lubrifiants solides qui devront permettre de diminuer le coefficient de frottement ainsi que le taux d'usure. La figure 2-10 montre les variations observées au niveau du coefficient de frottement (μ) vis-à-vis d'un antagoniste à base de WCCoCr pour différents revêtements à CoCr (WC) en fonction du taux de particules lubrifiantes insérées dans la matrice.

Le rôle de PROMES est à la fois d'effectuer la caractérisation mécanique et nanomécanique (tribologie et nanoindentation, atomic force microscopy (AFM) et lateral force microscopy (LFM)) et de relier les propriétés observées à la microstructure des couches. Dans ce contexte la collaboration avec le CEMES/CNRS de Toulouse et le Department « Material Science » de l'Université de Cambridge pour effectuer des analyses par microscopie électronique en transmission (TEM) et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) s'est révélée particulièrement fructueuse. Elle a permis d'analyser la microstructure du 'troisième corps' et de clarifier le processus de frottement, par exemple en permettant de mieux comprendre les conditions sous lesquelles des particules lubrifiantes sont dégagées à l'interface.
Concernant les films multi-nano-couches à base a-SiC :H. Ces dépôts sont réalisés à PROMES par PACVD à couplage d'excitation microonde et basse fréquence (polarisation Vdc). Ce sont des superpositions périodiques de monocouches de faibles épaisseurs et de caractéristiques mécaniques contrastées. La figure 2-11 montre le domaine de variation du rapport H^3/E^2 déterminé par nanoindentation qu'il est possible d'obtenir pour ce type de revêtements.

Results

For RAMDAMaero, the starting point for the study consists of composite materials elaborated by the High-Pressure and High-Velocity Oxy-Fuel technique, composed of WC particles within a metallic support of CoCr. These materials are characterized by both a good hardness and toughness combined with an excellent substrate adherence (particularly to metallic substrates). These properties make them eligible for mechanical applications. However, their high friction coefficients (around 0.5) impose limitations in tribological applications. New coatings have thus been developed through the incorporation into the metallic matrix of lubricating solid particles aiming to reduce the friction coefficient as well as the wear rate. Figure 2-10 shows the variation of friction coefficient on a WCCoCr coating for different concentrations of lubricating particles within the metal matrix.

PROMES play the dual roles of both developing the mechanical and nano-mechanical characterization, i.e., tribology and nano-indentation, atomic force microscopy (AFM) and lateral force microscopy (LFM), and of correlating the identified properties with the microstructures of the samples. Within this context, both the collaboration with Cemes/CNRS of Toulouse and with the Materials Science Department of Cambridge University (UK), implementing wear-debris analysis through transmission electron microscopy (TEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS), has produced quite substantial results. This collaboration achieved the target of analyzing the microstructure of the "third body", leading to a better understanding of the friction process. One outcome consists of, for example, a better understanding of the conditions under which the lubricating particles are released at the interface.

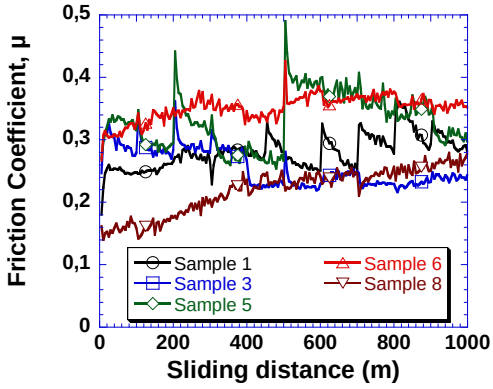


Fig. 2-10. Coefficient de frottement en fonction de la distance pour des couches WC-CoCr contenant différentes quantités de particules lubrifiantes.

Friction coefficient as a function of distance for WCCoCr coatings containing different quantities of lubricating particles

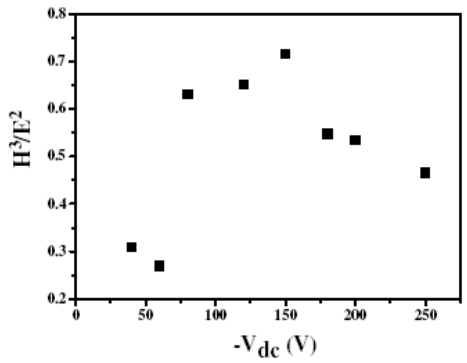


Fig. 2-11 : Effets de la polarisation (Vdc) sur le rapport H^3/E^2

Effect of polarisation (Vdc) on H^3/E^2

Ce rapport est proportionnel à la charge nécessaire pour initier la déformation plastique ou la fissuration. Il représente la capacité du matériau à résister à la pénétration sous charge et à répartir la charge appliquée dans le volume de la couche. Une valeur élevée de ce rapport permet de retarder la déformation plastique lorsqu'elle est possible ou d'éviter de franchir localement la limite élastique conduisant à la rupture du matériau. Nous avons montré que ce paramètre est directement lié aux environnements Csp^3. Ainsi, jouant sur la symétrie de périodicité et l'épaisseur des périodes dans les structures multicouches il est possible de limiter la propagation des fissures sous charge et d'augmenter l'adhérence de ces dernières vis-à-vis de substrats métalliques tels que les bases Titane aéronautiques. La figure 2-12 montre à titre d'exemple le faciès des écaillages obtenus après scratch-test (diamant Rockwell sphérique de rayon 200 µm) de deux films multicouches [a-SiC:H / a-SiC:H] ; l'un (images du haut) possédant 5 périodes symétriques, l'autre (images du bas) possédant 50 périodes asymétriques (épaisseur couche dure / épaisseur couche molle = 1/4) chacun ayant une épaisseur totale de 2.5 µm. On observe pour le film à 5 périodes symétriques que le faciès obtenu pour Lc2 (charge critique cohésive/adhésive) correspond à quelques écaillages en périphérie de trace. Certaines des fissures semblent s'être propagées, du fait de la déformation importante apparaissant en bord de trace (remontée de matière en périphérie sous l'effet de la charge de l'indenteur) jusqu'au substrat, laissant parfois apparaître sa surface. Le dépôt semble néanmoins garder sa cohésion au centre de la trace jusqu'à la fin du test. Le film à 50 période asymétriques quant à lui présente moins d'écailles lorsque Lc2 est atteint traduisant que la propagation des fissures est plus difficile jusqu'au substrat pour cet empilement. En revanche l'apparition définitive du substrat apparaît plus tôt que pour le dépôt précédent. Elle n'est effective que sur la périphérie de la trace de test ce qui semble indiquer que le matériau déposé conserve tout de même toute sa cohésion. Ces deux dépôts sont potentiellement intéressants pour

For NANOSCAM, the a-SiC:H multi-nano-coatings were made at PROMES by the PECVD technique, with micro-wave coupled to low-frequency excitation (bias Vdc). The process consists of cyclic deposition of variable layer thicknesses having different mechanical properties. Figure 2-11 indicates the range of variation of the H^3/E^2 ratio, as determined through nano-indentation, achieved for these types of coatings.

This ratio is proportional to the load necessary for the initiation of plastic deformation or of fracture. It represents the material resistance against the penetration of an indenter and its ability to spread the stresses caused by the applied load within the volume of the coating. A high value of this ratio allows for a delay of plastic deformation when possible or for the avoidance of exceeding the elastic limit, leading to material fracture. The results of these studies demonstrate that this parameter is directly linked to the Csp^3 bonding environments. Equally, by operating on the symmetry of the individual layers and on their thickness in the multi-layer structures, it is possible to limit the propagation of fractures under load and to increase the adherence of the layers to metallic substrates such as titanium (which was employed in the aeronautical applications). For example, Figure 2-12 shows the surfaces of coatings which have undergone a scratch-test (with a diamond Rockwell spherical tip of 200 micron radius) of two multi-nano-coatings (a-SiC:H/a-SiC:H); the one on the upper figure having five symmetric periods; that in the lower figure having 50 antisymmetric periods (with a ratio between the thickness of hard and soft coatings equal to ¼). The total thickness of each is 2.5 microns. For the coating with five symmetric periods, the damage obtained through Lc2 (critical cohesive/adhesive load) corresponds to some flaking off of the material on the outside boundary of the trace. It appears that some cracks have propagated, so that the substantial deformation was localized to the trace boundary down to the substrate, thus revealing its surface in some areas. However the film appeared to retain its cohesive property in the core of the trace for the overall test. The 50-antisymmetric-period film exhibited less flaking off through Lc2, suggesting a more resistance to crack propagation down to the substrate. However, here the substrate surface was revealed earlier than in the previous case. This occurs just along the trace boundary, indicating full cohesion of the material. These two coatings are of potential interest for tribological applications because their friction coefficient in dry conditions against steel is on the order of 0.25.

des applications tribologiques car ils présentent un coefficient de frottement à sec de 0.25 vis-à-vis d'antagonistes acier.

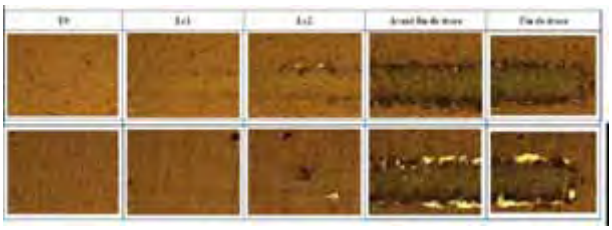


Fig. 2-12 : Faciès de fissuration après scratch-test pour deux dépôts multicouches (5 périodes symétriques (haut) et 50 périodes asymétriques (bas)).

Images of two multi-nano-layers surfaces after scrach-test (5 symmetrical periods (above) and 50 asymmetrical periods (below))

Perspectives

Ce type de caractérisations mécaniques relié aux analyses morphologiques et chimiques des matériaux, permet de mieux comprendre les phénomènes physiques intervenant lors de sollicitations mécaniques, qu'elles soient pseudo-statiques (nano-indentation) ou dynamique (frottement). Elles permettent aussi d'optimiser les paramètres de procédés d'élaboration pour mieux fonctionnaliser les surfaces traitées, et d'envisager de nouvelles solutions de protection. A titre d'exemple, pour les films multicouches à base a-SiC:H, ces études (nano-indentation et scratch-test) montrent la nécessité d'inclure un caractère métallique dans les films céramiques afin de leur conférer une composante plastique nécessaire pour limiter la fissuration sous charge. Ce type de films sera prochainement développé par couplage entre PACVD et PVD. Finalement, du point de vue fondamental, une de nos ambitions dans ce type étude est aussi d'appliquer une approche multi-échelle reliant le comportement tribologique macroscopique avec les phénomènes de nano-tribologie étudiés par LFM. Le but final de ce projet est de clarifier la relation entre le comportement tribologique de ces matériaux et leur microstructure, et de conduire ainsi à l'optimisation des paramètres d'élaboration.

Future Developments

These mechanical studies linked to the chemistry and morphology of materials allow a better understanding of the physical phenomena caused by mechanical stress - both quasi–static, i.e., nano-indentation, and dynamic, i.e., friction. Furthermore, they allow for the optimization of the deposition process parameters, with the aim of achieving a higher functionality of the treated surfaces and for developing new solutions for surface protection. For example, for the multi-layered SiC films, the work carried out on nano-indentation and scratch-testing indicated the need for having a metallic component within the ceramic matrix in order to enhance the plasticity performance and limit the extent of fracture under load. These types of films will be developed during the next work phase through a combination of the PECVD and PVD techniques. Finally, and from a more fundamental point of view, one of our ambitions in our future work consists of the application of a multi-scale approach linking the macro-tribological performance with the nano-tribological phenomena analyzed through the LFM technique. The final purpose will be to establish relationships between the material tribological performance and the relevant microstructure, leading to the optimization of the parameters of the deposition process.

2.5. Modélisation d'un réacteur en lit à jet à haute température pour le dépôt sur particules de combustible de réacteur HTR

Objectifs

Il s'agissait de développer un modèle numérique complet d'un procédé d'enrobage de particules en UO_2 par des couches successives de pyrocarbones et carbure de silicium. Ce modèle permettra de dimensionner le réacteur de dépôt et sélectionner les conditions de fonctionnement optimales. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat de thèse avec le CEA Cadarache et Areva-NP.

2.5. Modelling of a high temperature spouted bed reactor for deposition on HTR fuel particles

Objectives

The main goal of this work was to develop a full numerical model of a process used for coating UO_2 particles with successive layers of pyrocarbons and silicon carbide. This model will be used to scale up the deposition reactor and select optimal operating conditions. The work was carried out in the framework of a Ph.D. thesis contract supported by CEA Cadarache and AREVA-NP.

Enjeux scientifiques et technologiques

Les particules "TRISO" obtenues après enrobage des billes en UO_2 sont utilisées comme combustible HTR. Les réacteurs à lit à jet classiquement utilisés pour synthétiser ces revêtements sont encore mal maîtrisés car les étapes réactionnelles conduisant au dépôt sont nombreuses et les transferts couplés très complexes dans un milieu diphasique à haute température. La mesure directe de certaines grandeurs telles que les vitesses d'écoulement, les champs de température et de concentrations s'avère extrêmement difficile. En revanche, la simulation numérique peut permettre d'étudier assez finement ce type de procédés complexes. Les modèles développés jusqu'à présent pour simuler les réacteurs en lit à jet sont : i) des modèles de type "Génie des Procédés" (simplifiés et utilisant de nombreuses corrélations empiriques), ii) des modèles "à phases séparées" (modèles eulériens basés sur la théorie cinétique des milieux granulaires), iii) des modèles à éléments discrets (modèles lagrangiens pour les particules). L'approche "Génie des Procédés" offre un bon compromis entre qualité des résultats et complexité des calculs, et permet de traiter un grand nombre d'espèces et de réactions.

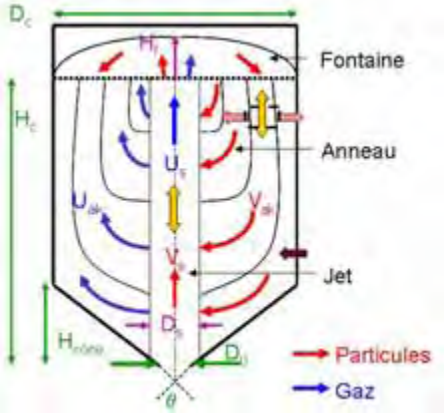


Fig. 2-13. Découpage en différentes régions dans la modélisation 2D à tubes de courant

Various regions considered in the 2D streamtube modeling

Nous avons donc choisi de développer un modèle "à tubes de courant"; qui permet de résoudre les équations de bilans de quantité de mouvement, chaleur et matière dans les 3 grandes zones de l'écoulement: le jet, la fontaine et l'anneau divisé en tubes de courant (fig. 2-13). Cependant, les corrélations empiriques ou semi empiriques nécessaires au développement de ce modèle ne sont pas disponibles, ou du moins les corrélations expérimentales existantes n'ont sont pas été validées dans le domaine des hautes températures. La stratégie adoptée a donc consisté à effectuer en parallèle une modélisation thermique et hydrodynamique 2D de type "phases séparées" à

Scientific and technological issues

The so-called "TRISO particles" are obtained after coating UO_2 kernels used as fuel for the HTR. Spouted-bed reactors typically used for preparing these coatings are still badly controlled, since many different steps are involved in the deposition process and coupled transfers are very complex in the two-phase medium at high temperature. Direct measurement of several quantities such as flow rate, temperature and species concentration fields turns out to be very difficult. Conversely, numerical simulation may allow a detailed study of such a complex process. Models developed so far for simulating spouted-bed reactors are: i) chemical-engineering models (simplified models using numerous empirical correlations) ; ii) two-fluid models (Eulerian models based on the kinetic theory of granular media); and iii) discrete element models (Lagrangian models for particles). The chemical-engineering approach provides a good compromise between the quality of results and calculational complexity, and is well suited for treating a large number of chemical species and reactions.

Our choice was then to develop a streamtube model which was used to solve the momentum, heat and species conservation equations inside the three main areas of the flow: the spout, the fountain and the annulus, which is divided in streamtubes (Fig. 2-13). However, the empirical or semi-empirical correlations required for developing this model are not always available, or at least, existing correlations have not been validated in the high-temperature domain. As a consequence, the adopted strategy consisted of carrying out additional bidimensional heat-transfer and hydrodynamic two-phase simulations using the commercial CFD software FLUENT, to check the validity of the correlations used in the streamtube model for the high-temperature case.

.

Results

The pseudo-2D streamtube model developed considers 1D co-current flows for gas and particles in the spout and fountain regions (acceptable assumptions) and a succession of N streamtubes (plug-flow reactors) for the counter-current flow in the annulus. Taken into account in this model are heat transfer by radiation and conduction at the walls, energy released by the chemical reactions and radiative heat transfer.
The FLUENT-CFD software was then used for carrying out a more rigorous (but also more time-consuming) hydrodynamic and heat-transfer simulation of the two-phase system considered.

l'aide du code FLUENT, qui a permis de tester la validité des corrélations utilisées dans le modèle à tubes de courant pour les hautes températures.

Résultats

Le modèle "pseudo-2D" à tubes de courant que nous avons développé considère en fait des écoulements 1D à co-courant pour le gaz et les particules dans les zones du jet et de la fontaine (hypothèses convenables) et une succession de N tubes de courant (réacteurs piston) pour l'écoulement à contre-courant dans l'anneau. Il tient compte des transferts de chaleur par rayonnement et conduction à la paroi, de l'énergie dégagée par les réactions chimiques et du rayonnement.

Le code CFD FLUENT a ensuite été utilisé pour effectuer une modélisation thermique et hydrodynamique plus rigoureuse (mais aussi plus lourde) de notre système diphasique. La phase solide est traitée comme continue grâce à des modèles physiques issus de la théorie cinétique des milieux granulaires. Le transfert radiatif n'étant pas inclus dans le module diphasique de la version 6.2 de FLUENT, nous avons implémenté un modèle de rayonnement pour pouvoir simuler convenablement le comportement de lits à jet à haute température. Notre modélisation 2D à phases séparées a d'abord été validée sur des résultats expérimentaux de la littérature. La simulation permet notamment de calculer la vitesse minimale de jaillissement, i.e. la vitesse minimale de gaz à partir de laquelle on observe le percement du lit. La validité des corrélations utilisées dans le modèle à tubes de courant a finalement pu être testée, et certaines ont été adaptées au domaine des hautes températures.

Des modèles chimiques ont été élaborés pour les dépôts de Py-C à partir de C_2H_2, C_2H_4 et C_3H_6, et de SiC à partir de methyltrichlorosilane. Pour cela, nous avons d'abord considéré les schémas chimiques et données cinétiques disponibles dans la littérature, puis évalué la dépendance en pression de certaines constantes cinétiques en utilisant la théorie QRRK. Le logiciel CHEMKIN a ensuite été utilisé pour tester et analyser les schémas sélectionnés, par exemple en simulant des résultats de la littérature obtenus en CVD sur substrats plans. Un mécanisme comportant 111 réactions homogènes et 40 réactions hétérogènes a finalement été introduit dans le modèle à tubes de courant. Les résultats de simulation sont en assez bon accord avec les expériences réalisées dans les fours du CEA pour ce qui concerne les profils de température dans le lit ou encore les vitesses de dépôt des différentes couches (figure 2-14). Les simulations montrent que les espèces C_4H_4 et C_4H_2 contribuent de manière prépondérante au dépôt de Py-C, quel que soit le précurseur utilisé. Les espèces CH_3 et $SiCl_2$ sont identifiées comme les

The solid phase was treated as a continuous medium by using physical models derived from the kinetic theory of granular media. Radiation heat transfer not being included in FLUENT v6.2, we implemented a radiation model in order to properly simulate the behavior of spouted beds at high temperatures. Our bidimensional two-phase modeling was first validated by comparing simulation results with experimental results from the literature. the simulation allowed calculation of the minimum spouting velocity, that is, the minimum speed required to initiate spouting in the bed, hence fountain formation. The validity of the correlations used in the streamtube model was finally tested, and some of these correlations were adapted for the high-temperature domain.

Chemical reaction schemes have been worked out for the simulation of Py-C deposition from C_2H_2, C_2H_4 and C_3H_6, as well as for SiC deposition from methyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3). For that purpose, we first considered the reaction schemes and kinetic data available in the literature, then calculated the pressure-dependence of several chemical reactions using QRRK theory. In the next step, the CHEMKIN software was used to check and analyze the selected chemical reaction schemes, for instance by simulating results from the literature obtained for CVD on flat substrates. A mechanism including 111 homogeneous (gas-phase) reactions and 40 heterogeneous reactions was finally introduced in the streamtube model. The simulation results were in rather good agreement with experiments carried out in the CEA furnaces concerning the bed temperature profiles and the deposition rates of the various layers (Figure 2-14)

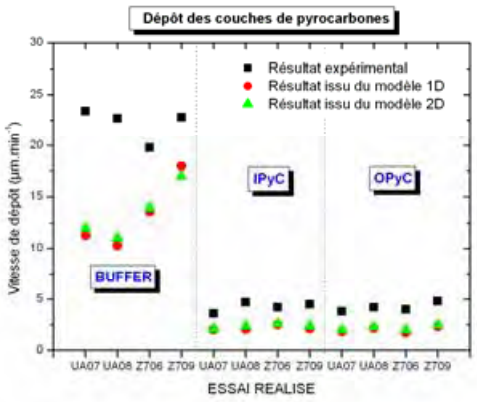


Fig. 2-14: Vitesses de dépôt expérimentales et calculées dans le cas du dépôt de PyC sur des noyaux en UO2 ou ZrO2.

Experimental and calculated deposition rates (arbitrary units) for the deposition of PyC layers on UO2 or ZrO2 kernels

Simulations show that C_4H_4 and C_4H_2 are the species mostly contributing to deposition of Py-C, whatever the precursor gas used. CH3 and SiCl2 species are identified as the main SiC deposition precursors.

principaux précurseurs du dépôt de SiC.

Conclusions et Perspectives

Nous avons réussi à développer un modèle complet de dépôt en lit à jet capable de reproduire convenablement les résultats expérimentaux pour le dépôt de Py-C et SiC sur particules TRISO. La principale amélioration restant à apporter concerne les schémas réactionnels utilisés (la cinétique des réactions de surface est mal connue). Le développement d'un modèle à phases séparées incluant aussi les réactions chimiques permettrait une description plus fine de l'ensemble des transferts couplés dans le lit (notamment de l'hydrodynamique).

Conclusions and outlook

A full model of deposition in a spouted-bed reactor was developed, which can satisfactorily reproduced the experimental results for Py-C and SiC deposition on TRISO particles. The main improvement remaining to consider is related to the chemical reaction schemes used, as the surface-reaction kinetics are poorly known. Development of a two-phase model including surface reactions would allow a more accurate description of all coupled transfer phenomena inside the bed, especially hydrodynamics.

2.6 Etude de la réactivité physico-chimique de matériaux céramiques à haute température

Objectifs

Les composites à matrice céramique (CMC) sont de plus en plus utilisés dans l'aéronautique et l'aérospatiale. Leur introduction dans les moteurs, en remplacement des super alliages permet de diminuer le poids, les rejets en NO_x et d'augmenter les rendements. Pour des applications à hautes températures, haute pression et sous atmosphère corrosive, l'introduction de bore permet de les rendre autocicatrisants ce qui améliore beaucoup leur durée de vie.

Enjeux scientifiques et technologiques

La sensibilité de l'oxyde de bore vis-à-vis de la vapeur d'eau demeure un problème pour des applications de très longue durée en milieu humide. Le travail expérimental et théorique entrepris au laboratoire est destiné à prévoir et optimiser la réactivité de ces matériaux en ambiances corrosives à hautes températures.

Résultats

Ce travail prend en compte les aspects thermodynamique par le calcul et cinétique par des expérimentations de mouillage réactif (goutte posée en parois froides et chaudes).

Le comportement en mouillage réactif des verres borosilicatés formés par oxydation du matériau initial (fig. 2-15) est indicatif de sa capacité à cicatriser la matrice par capillarité.

2.6. Physico-chemical reactivity of composite ceramic materials at high temperature

Objectives

Thanks to their exceptional properties (chemical inertia, refractoriness and low density), ceramic matrix composites (CMC) are increasingly used for aeronautic or aerospace applications. They are aimed at replacing “super alloys” and contribute to weight reduction, lower NO_x formation and thermodynamic efficiency improvement. Self-healing materials are obtained by addition of boron, which can considerably increase component lifetimes.

Scientific and technological issues

Borosilicate glass exhibits self-healing behavior by the filling of matrix cracks. However, it can be corroded by reactive vaporization in the presence water vapor. The present fundamental and experimental work is aimed at understanding the reactivity of borosilicate glasses at high temperature with i) the atmosphere and ii) contacting materials.

Results

Thermodynamic as well as kinetic aspects were studied. The reactivity of the borosilicate glass formed by the oxidation of boron phases (Fig. 2-15) was studied both from theoretical and experimental points of view. Thermodynamic calculations and reactive wetting experiments in cold- or hot-wall reactors were carried out.
Studying the (Ar)-B-H-O-Si system at equilibrium provided further understanding of the reactive vaporization behavior of B_2O_3 and borosilicate glasses regarding the species formed and vaporization domains (Fig. 2-16).
The reactive wetting (measurement of the

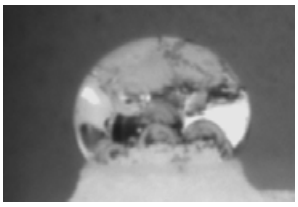


Fig. 2-15: Protection du carbone contre la corrosion par une goutte de B_2O_3 mouillant un substrat de carbone.

Carbon protection against corrosion by $B_2O_{3\,(l)}$ droplet wetting a carbon substrate.

L'étude du système (Ar)-B-H-O-Si à l'équilibre est destinée à caractériser les conditions de vaporisation de B_2O_3 et de borosilicates en fonction des paramètres de fonctionnement et de l'environnement : nature des espèces formées, stabilité thermochimique, vaporisation (fig. 2-16).
Le mouillage réactif de tous les constituants de la matrice (cinétique d'étalement du verre et angle de contact d'équilibre) a été étudié pour une grande variété de conditions expérimentales depuis l'ambiante jusqu'à 1300°C. A titre d'exemple il a ainsi été montré : l'augmentation de l'angle de contact avec la teneur en silice des verres borosilicatés, l'apparition de conditions de démouillage du verre sur carbone à haute température, l'Influence de la structure du verre borosilicaté sur les propriétés de mouillage.

spreading kinetics and contact angle at equilibrium) by borosilicate glasses of the various phases that are part of the matrix, was studied under numerous experimental conditions encountered in various operating conditions, from room temperature to 1,300°C.
These results were used to determine the glass-wetting ability that characterizes the self-healing behavior. Among other results, we have shown that the glass microstructure resulting from its formation conditions influences the wetting ability.

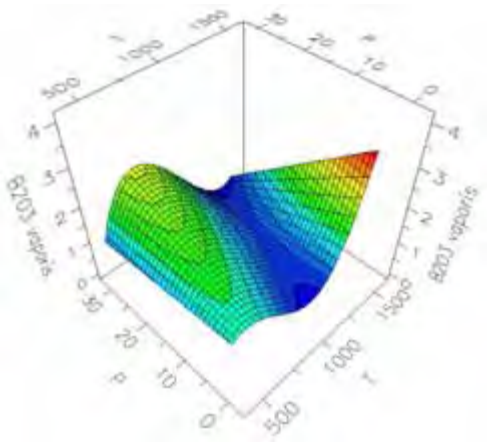
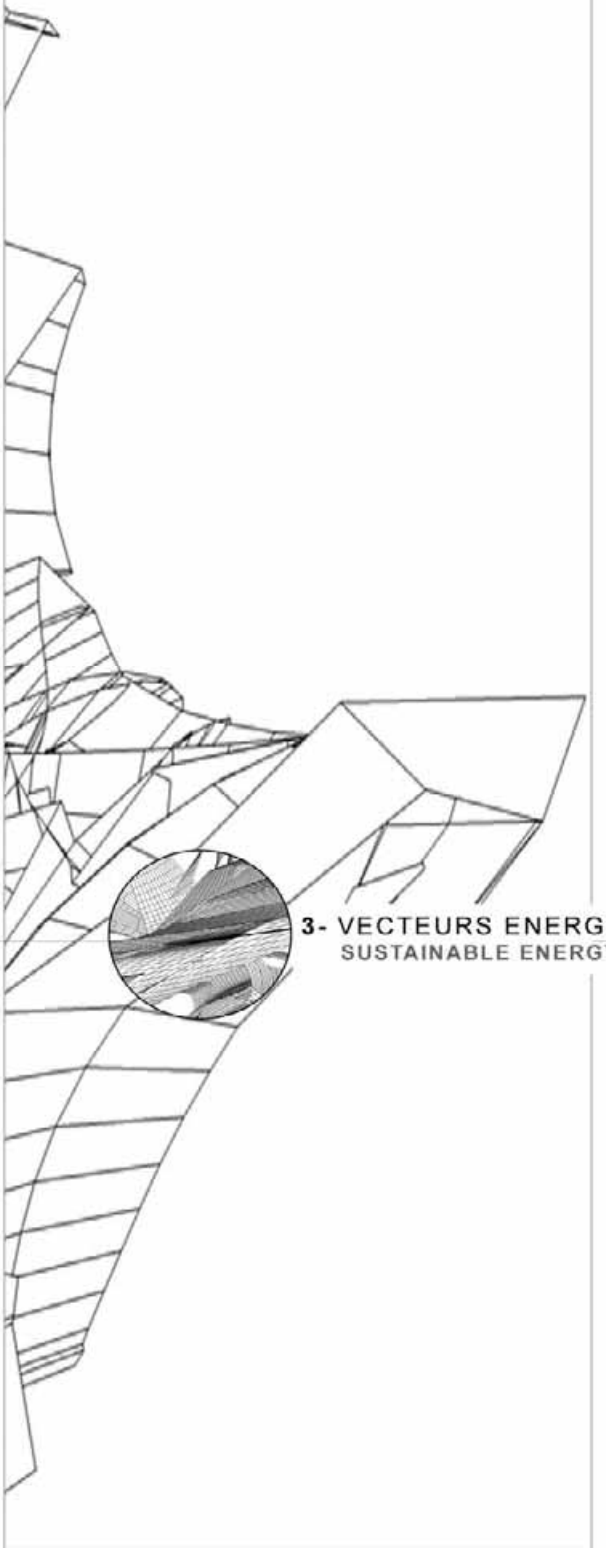


Fig. 2-16. Exemple de surface de réponse montrant la variation du taux de vaporisation de $B_2O_{3\,(c)}$ en fonction de la pression totale et de la température sous atmosphère saturée en vapeur d'eau.

Example of a response surface showing the variations of the $B_2O_{3\,(c)}$ vaporization ratio as a function of total pressure and temperature under saturated water vapour atmosphere.

Axe 1 : Matériaux et Conditions extrêmes Groupe de recherche 2 : TRAITEMENTS DE SURFACE POUR APPLICATIONS THERMOMECANIQUES ET PHOTOVOLTAIQUES		
Participants	2-1	N. Naudé, P. Lecouvreur, S. Pouliquen, J. Larrieu, T. Gaudy, S. Quoizola, F. Massines, L. Thomas, C. Picard
	2-2	A. Vossier, L. Pujol, A. Dollet, A. Perona, S. Grillo
	2-3	A. Soum-Glaude, F. Rebib, M. Joinet, L. Thomas, F. Teyssandier, A. Dollet, C. Chaussavoine, K. Djessas, E. Hernandez, C. Picard, H. Glénat
	2-4	J.F. Palacio, S. Grillo, H. Glénat, M. Nadal
	2-5	A. Mendès, A. Dollet, G. Flamant (Equipe VED)
	2-6	S. Wery, F. Teyssandier
Collaborations	2-1	LAPLACE Toulouse LSP Grenoble
	2-2	IES Montpellier, LET Poitiers Dept of Solar Energy/Jacob Blaustein Institut (Ben Gurion University, Israel)
	2-3	EADS-IW Suresnes, Eurocopter, CEA, ACM, ISMEP
	2-4	Bodycote, Ratier Figeac, EMAC-Albi, EADS-IW Suresnes, Eurocopter, CEA, ACM, ISMEP, AIRBUS
	2-5	CEA-LCU Cadarache, Framatome Areva-NP
	2-6	LCTS Bordeaux, LMT Cachan, MATEIS-GEMPPM Villeurbanne
Contrats	2-1	Contrat Air-Liquide 009149, Contrat ADEME-Air Liquide-CEA "SiNPa", Contrat Region-FUI "Presinol" 0041106, Contrat "Dow-Corning" 033268 Contrat ANR 2009 (blanc) "PREPA"
	2-2	Projet FORCO-PV (PIE 2008 CNRS), Contrat IntegraSun 032688
	2-3	Contrat ANR 2005 (RNMP) "NANOSCAM", Contrat EADS/CCR
	2-4	Contrat ANR 2005 (RNMP) "RAMDAMAERO", Contrat Airbus
	2-5	Contrat CEA-Areva NP 001706
	2-6	Contrat DGA-SNECMA Propulsion Solide Contrat FUI "ARCOCE" 024062, Contrat DGE "ARCOCE"
Publications	Revues	33,71,76,77,90,91,92,101,102,103,116,117,119,120,121,132,145,149,157,159,177,179,181,184,193,198,199,203,210,213,214,215,220,222,226,236,237
	Congrès	302,310,325,337,345,355,366,367,368,371,372,375,376,377,379,380,382,383,391,398,402,408,409,410,411,415,416,417,421,423,427,436

Rapport scientifique des groupes de recherche
Scientific report of the research groups



3- VECTEURS ENERGETIQUES DURABLES
SUSTAINABLE ENERGY CARRIERS

Axe 2 : CONVERSION, STOCKAGE et TRANSPORT de l'ENERGIE

3. Groupe de recherche : VECTEURS ENERGETIQUES DURABLES (VED)

Il ne fait aujourd'hui plus de doute que la lutte contre le changement climatique est un enjeu majeur au plan international. Si la sobriété et l'efficacité énergétiques sont parmi les moyens les plus puissants de cette lutte, le domaine de la production d'énergie doit opérer des mutations et des ruptures importantes pour accroître notamment la part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie primaire. Pour contribuer à relever ce défi, les travaux de l'équipe Vecteurs Energétiques Durables sont consacrés à la recherche de solutions pour convertir le rayonnement solaire en vecteurs énergétiques sans émissions de CO2. La réduction de l'impact environnemental des procédés est un autre enjeu capital, auquel nous essayons de répondre par nos recherches sur la valorisation énergétique des déchets, en vue notamment de maîtriser les émissions de métaux lourds en incinération et en combustion.

Les objectifs scientifiques poursuivis sur la période 2005-2009 portent sur la conception, la modélisation et la qualification de nouveaux composants et systèmes pour la conversion de l'énergie solaire par les voies thermodynamiques et thermochimiques à haute température. Les applications visées sont la production d'électricité centralisée et décentralisée, la production d'hydrogène par craquage thermique d'hydrocarbures ou dissociation de l'eau, et plus généralement la production de carburants de synthèse par voie thermochimique.

Verrous

Les verrous auxquels est confrontée l'équipe VED dans l'accomplissement de ses recherches sont :

- L'intensification des transferts pariétaux, qui sont les principaux modes de chauffage des fluides caloporteurs ou réactifs considérés dans nos travaux sur la conversion.
- La recherche de matériaux résistants à haute température et au cyclage thermique. L'amplitude et la fréquence des variations de température, résultant de l'intermittence de la ressource solaire, entraînent de fortes contraintes thermo-mécaniques sur les matériaux constitutifs des récepteurs et des réacteurs solaires.
- La maîtrise des propriétés optiques des surfaces. Les performances des récepteurs solaires sont étroitement liées à leur capacité à

Axis 2: TRANSFORMATION, STORAGE and TRANPORT of ENERGY

3. Research group : SUSTAINABLE ENERGY CARRIERS (SEC)

It is now established that climate change mitigation is a major international concern. Improving energy efficiency and reducing energy consumption are recognized as powerful means towards achieving this goal. In the field of energy production, major changes and technological breakthroughs must be introduced in order to significantly increase the share of renewables in the primary energy mix. The SEC research group at PROMES contributes to this challenge by investigating new solutions to convert solar radiation into energy carriers with zero CO_2 emissions. Lowering the environmental impact of energy processes is another major issue. We try to provide answers by investigating the energy upgrading of waste materials, aiming in particular at controlling the emission of heavy metals in industrial combustion and incineration processes.

The scientific objectives for the period 2005-2009 focused on the conception, modeling and qualification of new components and systems for the conversion of solar energy using thermodynamic and thermo-chemical routes at high temperature. The targeted applications were centralized and decentralized electricity generation, the production of hydrogen by the cracking of hydrocarbons or by dissociation of water, and more generally the production of synthetic fuels by thermo-chemical routes.

Breakthroughs

The breakthroughs targeted in the research work of the SEC group are,

- To enhance boundary heat transfer, the main modes for heating the heat-transfer fluids or the reactive fluids are considered in our research.
- To search for materials capable of sustaining high temperatures and thermal cycling. The amplitude and frequency of the variations in temperature arising from the intermittency of the solar source results in strong thermo-mechanical constraints on the materials composing the solar receivers and reactors.
- To master the surface optical properties of materials. The performances of solar receivers are strongly dependent on their ability to absorb solar radiation and to reduce the heat losses by radiation (spectral selectivity). The influence of

absorber le rayonnement solaire et à réduire leurs déperditions par rayonnement thermique (sélectivité spectrale). Les relations entre les caractéristiques géométriques des surfaces et les directions privilégiées de l'absorption et de l'émission de rayonnement doivent également être établies et quantifiées.

- La validation expérimentale des simulations numériques s'appuie sur des méthodes de mesure et des techniques d'observation difficiles et sophistiquées, notamment pour estimer des grandeurs caractéristiques des écoulements en couche limite turbulente, des distributions de flux solaire, des températures de fluide ou de paroi dans des endroits difficilement accessibles.
- La conception et la mise en œuvre de réacteurs solaires particule/gaz opérant à plus de 1500°C posent des problèmes difficiles de sélection de matériaux, de choix de protocoles expérimentaux adaptés, de stabilité de régime d'écoulement.

Pour s'attaquer à ces verrous, une approche pluridisciplinaire est nécessaire. L'équipe VED noue et entretient des relations de collaboration avec des partenaires universitaires ou industriels qui maîtrisent des domaines scientifiques et techniques complémentaires: matériaux, dynamique des fluides, métrologie, contrôle de procédés. Une complémentarité de plus en plus forte est observée avec d'autres équipes de recherche du laboratoire PROMES, sur les thèmes du stockage (équipe SHPE), de la métrologie et du vieillissement des matériaux (équipe MHTE2). Cette pluridisciplinarité se manifeste aussi par la participation accrue des chercheurs de l'équipe VED à des projets de recherche collaboratifs nationaux et internationaux : ANR, PIE Energie du CNRS, 6ème et 7ème PCRD européens.

Priorités de recherches futures

Pour la période à venir, les priorités de recherche de l'équipe VED porteront sur les points suivants :
1- Récepteurs solaires à gaz et réacteurs thermochimiques solaires à haute température: intensification des transferts, sélection et évolution physico-chimique des matériaux, changement d'échelle.
2- Analyse des systèmes de conversion de l'énergie solaire en électricité ou combustibles synthétiques: optimisation des procédés, analyse de cycle de vie, étude technico-économique.
3- Caractérisation expérimentale des propriétés et étude du vieillissement des matériaux pour composants de systèmes de conversion: réflecteurs, absorbeurs, stockeurs.

the geometrical features of surfaces in the favored directions of absorption and emission must also be established and quantified.

- To validate numerical simulations with experiments using difficult and sophisticated measurement methods and observation techniques, in particular for estimating the parameters of boundary-layer turbulent flows, solar-flux distribution profiles and fluid- or wall-temperature distributions in hardly accessible zones.
- To design and operate particle/gas solar reactors at temperatures over 1,500°C. The main issues are the selection of materials, the choice of suitable experimental protocols and the control of the stability of the flow regimes.

The scientific approach used to achieve these breakthroughs must cover and extend field of knowledge. For this purpose, the SEC group creates and maintains collaborative relations with academic partners or with industries which offer skills in complementary scientific and technical domains, such as materials science, fluid dynamics, metrology and process control. Strong complementarities emerge and grow with other research groups of PROMES, regarding storage (SHPE group), metrology and aging of materials (MHT2E group). The extension of the scientific field of knowledge also appears through the increased participation of researchers from the SEC group in national and international collaborative research programs: ANR, PIE Energy of CNRS and the European 6th and 7th R&D Framework Programs.

Future research priorities

In the next coming period, the research priorities of the SEC group will be the following:

1. Gas-cooled solar receivers and high-temperature thermochemical solar reactors: heat-transfer enhancement, selection of materials, physico-chemical degradation mechanisms and scale-up.
2. System analysis for the conversion of solar energy into electricity or into synthetic fuels: process optimization, life-cycle analysis and techno-economic analysis.
3. Experimental evaluation of properties of materials and study of aging mechanisms and their effects on the components; application to reflecting, absorbing and storage materials.

3.1 Conversion thermodynamique de l'énergie solaire concentrée

Nous recherchons des concepts innovants pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire concentrée. Nous avons développé des nouvelles approches pour l'analyse des systèmes de captation et de conversion du rayonnement. La mise en œuvre de méthodes de simulation par lancer de rayons a par exemple permis de modéliser les systèmes optiques sophistiqués et d'établir avec précision et rapidité la cartographie de la concentration délivrée à tout instant par un miroir parabolique, ou par un champ d'héliostats focalisant le rayonnement solaire sur une tour. L'évaluation des performances instantanées et annuelles de production d'électricité solaire par voie thermodynamique, couplée ou non à des systèmes de co-génération, permet de conduire une analyse critique de ces systèmes et de proposer des voies nouvelles (thèse de Pierre Garcia, 2004-2007, cofinancée TOTAL-ADEME). Nous disposons aujourd'hui d'outils de simulation de l'exploitation de centrales solaires en régime dynamique sur une base horaire qui permettent d'estimer la production électrique annuelle et les coûts associés, pour une large gamme de technologies, de sites et de stratégies d'exploitation.
La filière hybride solaire-fossile avec cycle combiné est une voie prometteuse pour les centrales solaires du futur. Le rendement solaire-électrique passera de 20% observé aujourd'hui avec les technologies maîtrisées, à 30% avec cette technologie qui s'appuie sur la production d'air chaud à 750 °C et plus dans le récepteur solaire. L'hybridation apporte une solution partielle à l'absence actuelle de solution de stockage à ce niveau de température et de pression, et la mise en œuvre d'une turbine à gaz réduit significativement la consommation en eau par rapport à un cycle à vapeur unique (-50 % à -85%). Cette technologie fait l'objet du projet PEGASE visant à installer sur le site de Thémis et à exploiter expérimentalement un pilote de centrale solaire à tour mettant en œuvre une turbine à gaz à l'échelle 2MW. Ce projet est particulièrement structurant en ce sens qu'il motive de nombreux projets de recherche sur les systèmes concentrateurs avec champ d'héliostats et tour, les récepteurs solaires à gaz, la convection turbulente, les dispositifs de stockage thermique à haute température et l'intégration de ces composants dans un cycle avec turbine à gaz.

Nous avons confronté notre approche de modélisation et d'analyse de systèmes au cas particulier du système parabole-Stirling Eurodish de 10 kW expérimenté à Odeillo depuis 2004 (thèse de François Nepveu, 2005-2008, cofinancée CNRS-EDF-CREED). La simulation de la

3.1 Thermodynamic conversion of concentrated solar energy

We investigated innovative concepts for the thermodynamic conversion of concentrated solar energy. We developed new approaches for the analysis of systems for the collection and conversion of solar radiation. The utilization of ray-tracing techniques in the simulation method permitted us to model sophisticated optical systems and to quickly and precisely predict the distribution of the concentration ratio delivered by a parabolic dish or by a heliostat field focusing on a tower. The evaluation of the instantaneous and average annual performances of solar-electricity generation systems using thermodynamic cycles, sometimes coupled with a co-generation system, enable a peer analysis of these systems and the proposal of new routes (Ph.D. thesis of P. Garcia, 2004-2007, co-funded by TOTAL and ADEME). We created simulation tools capable of modeling the operation of solar power plants on an hourly dynamic mode. These tools provide the estimation of annual electrical production and the related costs for a wide range of technologies, sites and operating strategies.
The hybrid solar gas-turbine (HSGT) technology, using a combined cycle, appears to be a promising technology for the next generation of solar-power plants. The solar-to-electricity conversion efficiency will jump from the 20% observed today with to 30% with mature HSGT technology based on the production of hot air at 750°C and higher in the solar tower receiver. Hybridization brings a partial solution to the issue of the lack of a storage technology at this level of temperature and pressure. The implementation of a gas turbine significantly reduces water consumption compared to a single-steam cycle (-50% to -85%). This technology is proposed in the PEGASE project, which aims at implementing and experimentally operating a solar tower pilot plant using a 2-MW gas turbine. This large project is also a strong framework, offering opportunities and motivations to develop many other research projects in various fields, such as solar concentrating systems using a heliostat field and tower, gas-cooled solar receivers, convection in turbulent flow, thermal storage systems at high temperature and component integration into a gas-turbine cycle.
We have also used this modeling and system-analysis approach in the particular case of the Eurodish 10-kW dish-Stirling system which has been experimentally tested at Odeillo since 2004 (Ph.D. thesis of François Nepveu, 2005-2008, co-funded by CNRS, EDF and CREED). Both a simulation of the flux distribution delivered on the absorber plane (30 cm in diameter) and the measured maps show the extended range of flux (400 to 1,500 kW/m^2 for a standard value of direct normal solar radiation of 900 W/m^2) and also reveal some peaks caused by surface errors of the parabolic mirror facets (Figure

cartographie de flux délivrée sur le plan de l'absorbeur de diamètre 30 cm (Figure 3.1) et les observations effectuées indiquent la dynamique importante (400 à 1500 kW/m2 pour un ensoleillement nominal de 900 W/m2) et révèlent quelques pics dus aux imperfections des facettes du miroir parabolique.

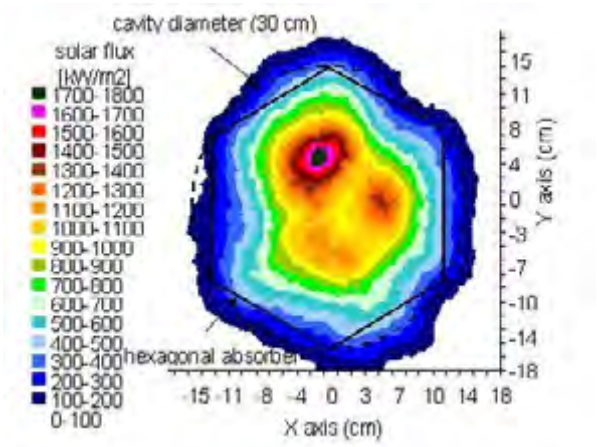


Fig. 3.1 : Distribution du flux solaire concentré sur l'absorbeur

Concentrated solar flux mapping on the absorber plane

Les performances issues des simulations et les observations effectuées s'accordent et montrent que le rendement instantané de conversion solaire-électricité de 22,5 % obtenu dans les conditions standard d'ensoleillement pour une puissance électrique générée de 10,8 kW résulte du bilan suivant (Figure 3.2):

- Pertes optiques de la parabole (réflectivité miroirs, débordement) : 21 %
- Pertes du récepteur solaire (conduction, convection, rayonnement) : 14 %
- Rejets thermiques du cycle moteur (refroidissement) : 38,5 %
- Pertes par dissipations mécaniques (moteur, génératrice), pertes électriques : 3%
- Consommation électrique des auxiliaires : 1 %

En moyenne annuelle dans les conditions d'exploitation de Font-Romeu (ressource solaire directe 1950 kWh/m2.an), le rendement de conversion solaire-électricité s'établit à 18,9 %. Avec près de 3000 heures de production cumulée, ce projet a de plus permis d'identifier les principales pannes du système et d'évaluer la fiabilité des composants. La parabole et le récepteur solaire sont fiables. Le moteur Stirling (SOLO V161) exige un entretien fréquent (remplacement du cylindre chaud toute les 1000 heures). Le système de contrôle et de régulation est le composant le moins fiable, il occasionne plus de la moitié des arrêts (56 %).

Nous étudions plus particulièrement les phénomènes de transfert et de transport qui gouvernent la production de chaleur à haute température dans les récepteurs solaires à gaz en

3.1). The performances issuing from simulation runs and from measurements agreed well, showing that the instantaneous solar-to-electricity conversion efficiency of 22.5% obtained in standard sun conditions, for an electrical outlet power of 10.8 kW, results from the following energy balance (Figure 3.2):

- Optical losses of the parabolic dish mirror (reflectivity, spillage): 21%
- Losses of the solar receiver (conduction, convection, radiation): 14%
- Heat rejection of the motor (cooling cycle): 38.5%
- Losses by friction (engine, generator), electrical losses: 3%
- Parasitics: 1%

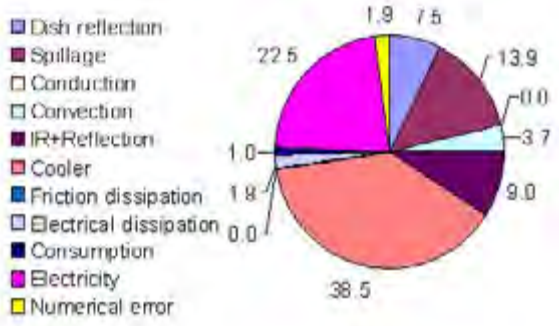


Fig. 3.2 : Répartition des pertes par poste dans les conditions nominales

Optical and thermal losses breakdown in design conditions

In the operating conditions of Font-Romeu (annual direct normal solar irradiation of 1,950 kWh/m^2·y), the typical average annual solar-to-electricity conversion efficiency is 18.9%. In addition, with about 3,000 cumulative hours of production, this project permitted us to identify incident failures of the system and evaluate the reliability of the components. The parabolic dish and the solar receiver are reliable. The Stirling engine (SOLO V161) requires a careful and frequent maintenance (replacement of the hot cylinder after 1,000 hours). The control and regulation system is the least reliable component, causing more than half of the total number of breakdowns (56%).

We investigated in particular the mechanisms of transport and transfer governing the production of heat at high temperature in the gas-cooled solar receivers used for the conversion of solar energy into electricity. In the framework of the RS-PEGASE project funded by ANR (2006-2009), and in collaboration with our partners CEA-LETH, LIMSI-CNRS and Bertin Technologies, our work permitted us to develop methods and tools for simulating heat transfer by convection in turbulent flows at various scales (see next paragraph). These were implemented in the design and manufacturing of pilot-scale solar receivers in the range 10 to 30 kW. Their technologies were validated and their performances were evaluated through experiment

vue de la conversion thermodynamique de l'énergie solaire en électricité. Dans le cadre du projet RS-PEGASE financé par l'ANR Blanc (2006-2009) et en collaboration avec nos partenaires CEA-LETH, LIMSI-CNRS et Bertin Technologies, nos travaux ont permis de développer des méthodes et des outils de simulations des transferts par convection turbulente à différentes échelles (voir paragraphe suivant). Ces travaux se concrétisent par la conception et la fabrication de récepteurs solaires pilotes, de puissances faibles ou modérées (10 à 30 kW). Elles sont représentées sur les figures 3.3 et 3.4.



Fig. 3.3 : Une technologie du CEA pour l'absorbeur solaire.

A technology by CEA for the solar absorber.

Leurs technologies sont validées et leurs performances sont vérifiées par nos travaux expérimentaux effectués au foyer des installations solaires de PROMES à Odeillo. Ainsi deux technologies d'absorbeurs solaires métalliques à air pressurisé, dérivées des technologies d'échangeurs compacts, ont été proposées et ont donné lieu à des campagnes de validation expérimentale (thèse de doctorat de Mathieu Vrinat, 2006-2009, cofinancée CNRS-CEA). Un large domaine de conditions opératoires a été couvert, proches des conditions d'exploitation attendues : température d'entrée d'air de l'ambiante à 400°C, débit de 20 à 45 g/s, flux solaire incident de 100 kW/m2 à 600 kW/m2, pression de travail voisine de 5 bar. Dans ces conditions, l'air a été chauffé jusqu'à 750 °C (élévation de température de 400 °C), avec un coefficient d'échange global de 1300 à 2600 kW/m2.K selon la technologie. Ces travaux nous permettent de mieux maîtriser les transferts locaux dans des mini-canaux ou des tubes fins, et de mieux comprendre l'influence de la répartition de ces canaux sur les performances globales de l'absorbeur. Ils se poursuivront d'une part par l'optimisation des matériaux constitutifs et de la géométrie interne de l'absorbeur, et d'autre part par l'étude de dispositifs de stockage thermique intégrés à l'absorbeur solaire (thèse de David Bellard, 2009-2012, cofinancée CNRS-CEA). A la

performed under realistic solar operating conditions at the PROMES solar furnace in Odeillo. The results are shown in Figures 3.3 and 3.4.

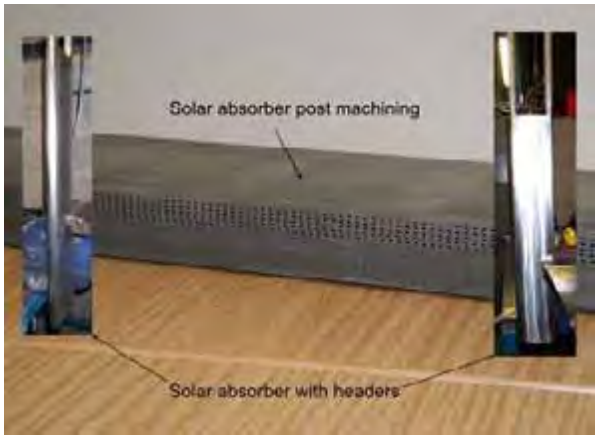


Fig. 3.4: Une technologie Heatric pour l'absorbeur solaire

A technology by Heatric for the solar absorber

To date, two technologies for metallic solar absorbers have been investigated, both derived from compact heat exchanger technology.

The experimental campaigns of validation and evaluation have been completed (Ph.D. thesis of Mathieu Vrinat, 2006-2009, co-funded by CNRS and CEA). An extended field of operating conditions was scanned, covering the expected real-world domain of operation: inlet air temperatures between ambient and 400°C, air mass flow rates from 25 to 45 g/s, incident solar fluxes between 100 and 600 kW/m^2 and working pressures of about 5 bar. In these conditions, the air outlet temperature reached 750°C (a temperature elevation of 400°C), and the global heat exchange coefficient was estimated between 1,300 and 2,600 W/m^2·K according to the technology. With these studies, we better understand local heat transfer in mini-channels or thin tubes and the influence of the distribution of these channels on the global performance of the absorber. This work will continue with the optimization of the materials of construction of the absorber and with the study of thermal storage systems integrated into the solar absorber (Ph.D. thesis of David Bellard, 2009-2012, co-funded by CNRS and CEA).

Following our recent work on air distributors for solar absorbers (post-doctoral study by Yilin Fan, CNRS, 2009), we have started the design of a pilot-scale solar receiver which will be tested at the Themis tower in 2010 (Ph.D. thesis of Benjamin Grange, 2009-2012, CIFRE contract by EDF). To increase the temperature of the air at the outlet of the solar receiver above 750°C (up to 1,000°C and more), we will investigate solutions using ceramic materials. In collaboration with the French company Boostec and with the LML laboratory of the University of Lille (France), we have started an experimental study of

suite de nos études récentes sur les distributeurs (post-doc de Yilin Fan, CNRS, 2009), nous avons entrepris la conception d'un récepteur solaire pilote qui sera expérimenté sur le site de Thémis à partir de 2010 (thèse de Benjamin Grange, 2009-2012, CIFRE EDF). Dans le but d'augmenter la température de l'air en sortie du récepteur solaire au-delà de 750°C (jusqu'à 1000°C et plus), nous recherchons des solutions mettant en œuvre des matériaux céramiques. En collaboration avec la société Boostec et le laboratoire LML de l'Université de Lille nous avons entrepris l'étude expérimentale des transferts pariétaux d'un écoulement d'air sur une paroi en matériau SiC cannelé, par un dispositif de visualisation par PIV en soufflerie en cours de montage à Odeillo (thèse de Xavier Daguenet, 2008-2011). En collaboration avec l'Institute of Electrical Engineering de Pekin, nous étudions les propriétés de transport de gaz (air à pression atmosphérique) et les transferts aux parois dans un réseau de mini-canaux parallèles dans un matériau céramique. Les travaux de validation expérimentale au four solaire portent sur un absorbeur de très faibles dimensions.

3.2 Mécanique des fluides et transferts

Le thème de recherche « Mécanique des fluides et transferts de chaleur » s'inscrit dans le cadre de la production de vecteurs énergétiques compatibles avec le développement durable. Ce thème vise à développer des connaissances sur les écoulements de fluides susceptibles d'intervenir dans la production d'énergie renouvelable. Dans ce but, on utilise des moyens expérimentaux et numériques. Cette activité est pour l'instant essentiellement consacrée aux applications pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire en électricité. Un des éléments clés de cette conversion est le récepteur solaire.
Par exemple, le récepteur solaire du projet de centrale solaire PEGASE est un récepteur à air pressurisé à très haute température (750°C en sortie, 12 bars). Le concept retenu met en œuvre un absorbeur-échangeur surfacique compact, dans lequel les transferts fluide-paroi sont intensifiés. De façon générale, les débits d'air utilisés correspondent à des écoulements turbulents afin d'augmenter les transferts. Comme seul un coté du récepteur est chauffé par le rayonnement solaire concentré, on est en présence de forts gradients de température. Les phénomènes que l'on doit prendre en compte dans ce type de récepteurs sont donc : la turbulence dans des conduits fortement anisothermes, la variation des caractéristiques du fluide avec la température (masse volumique, viscosité et conductivité thermique) et les phénomènes radiatifs.
Afin d'optimiser les récepteurs solaires, les enjeux sont multiples. Il s'agit :

boundary heat transfer from an air stream flowing along a flat SiC plate grooved with channels, using a PIV visualization system in a blower test-bench being implemented in Odeillo (Ph.D. thesis of Xavier Daguenet, 2008-2011). In collaboration with the Institute of Electrical Engineering of Beijing (China), we will study the gas transport properties and the boundary heat transfer of an atmospheric air stream in a network of parallel mini-channels inside a ceramic material. The experimental validation works will be done at the solar furnace using small absorbers.

3.2 Fluid mechanics and heat transfer

The research theme "Fluid mechanics and heat transfer" aims to contribute to the development of sustainable energy-production systems. The goal is to develop knowledge about flows that might intervene in the production of renewable energy. To this end, we use experimental devices and numerical simulations. This activity is now mainly devoted to applications for the thermodynamic conversion of solar energy into electricity. A key element of this conversion is the solar receiver.
For example, the receiver at the PEGASE project solar power plant is a high-temperature and high-pressure air receiver (750°C output, 12 bars). The selected solution implements a compact surface absorber-exchanger in which the fluid-wall transfers are intensified. The air flows used are generally turbulent in order to increase the transfer rates. Since only one side of the receiver is heated by the concentrated solar radiation, strong temperature gradients are created. Thus, the phenomena that must be taken into account in this type of receiver are turbulence in strongly non-isothermal channels, the change of the fluid characteristics with temperature (density, viscosity and thermal conductivity) and the radiative phenomena.

To optimize solar receivers, the stakes are manifold.

- From a relatively academic point of view, the aim is a better understanding of how strong temperature gradients alter the properties of the flow.
- From a more pragmatic point of view, the

- d'un point de vue relativement académique de mieux comprendre comment les forts gradients thermiques modifient les propriétés de l'écoulement,
- de façons plus pragmatiques de prévoir la géométrie et les matériaux qui permettent les meilleurs rendements énergétiques (*i.e.* qui maximisent les échanges thermiques et minimisent les pertes de charge).

A chacun de ces enjeux correspond un niveau de description physique, une stratégie numérique et des moyens de diagnostics expérimentaux. Ainsi, une meilleure compréhension des couplages complexes entre la turbulence et les forts gradients thermiques nécessite des études fines où toutes les échelles de l'écoulement sont explicitement résolues (on parle de simulation numérique directe SND ou DNS). En revanche, pour réfléchir sur la géométrie optimale d'un récepteur, il vaut mieux utiliser des modèles statistiques (RANS pour Reynolds Average Navier-Stokes) moins précis mais numériquement plus économiques. Entre ces deux extrémités de modélisation, il existe un niveau de description intermédiaire particulièrement intéressant qui correspond à la simulation des grandes échelles (SGE ou LES pour Large Eddy Simulation). Ce niveau permet avec un coût numérique relativement faible une représentation explicite fine des phénomènes physiques. Notre démarche consiste à utiliser chacun de ces trois niveaux de description avec notamment pour objectif de proposer des améliorations pour les modèles moyennés en présence de forts gradients thermiques. Pour ce faire, on adopte une stratégie multi échelle où les simulations les plus fines renseignent et servent de validation aux modèles plus complexes. La figure 3.5, où est représentée la température instantanée pour un fort gradient de température pariétal dans le cas d'une géométrie simplifiée de récepteur solaire, illustre différents niveaux de description physique (LES, DNS sous-résolue, DNS) et l'intérêt de la démarche.

Le code de calcul utilisé pour la DNS et la LES est le logiciel parallèle Trio_U développé par le CEA-Grenoble. Il s'agit d'un code modulaire en C++. Ce code permet les trois niveaux de description : DNS, LES et RANS. Cependant, on utilise également pour les simulations RANS des logiciels du commerce tels que Fluent et Comsol. Un exemple de résultat de simulation numérique obtenu avec le logiciel Trio_U est donné sur la figure 3.6. Il représente la température pour un écoulement fluide anisotherme dans un sous-canal de la cavité simplifiée d'un récepteur solaire.

goal consists of defining the geometry and the materials that allow the greatest energy efficiency (*i.e.,* that maximize heat transfer and minimize charge losses).

Each of these issues is studied with a specific level of physical description, a particular numerical strategy and original experimental devices. Indeed, a better understanding of the complex coupling between turbulence and high-temperature gradients requires fine studies where all scales of the flow are explicitly resolved (referring to direct numerical simulation; DNS). However, to comprehend the best receiver geometry, it is better to use statistical models (i.e., Reynolds Average Navier-Stokes ; RANS), which are less precise but computationally more economical. Between these two modeling extremes, large eddy simulations (LES) are a particularly interesting intermediate level of description. This level allows, at a relatively low computational cost, the explicit description of fine physical phenomena. Our approach consists of using each of these three levels of description with, in particular, the objective to propose improvements for the averaged models in the presence of strong temperature gradients. To do this, we adopted a multi-scale methodology where the finest simulations inform and validate the more complex models. Figure 3.5 gives the instantaneous temperature profiles for strong temperature differences in a simplified solar receiver geometry, illustrating various levels of physical description (LES, under-resolved DNS, DNS) of interest in the study.

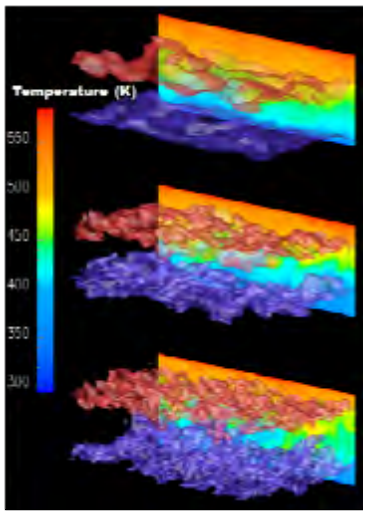


Fig. 3.5 : Température instantanée (LES, 2 DNS).

Instantaneous temperature (LES, 2 DNS).

The computer code used for DNS and LES is the parallel Trio_U software developed by CEA-Grenoble. It is a modular code in C++. This code allows three levels of description: DNS, LES and RANS. However, for the RANS simulations, we also used commercial software such as Fluent or Comsol. An example of a numerical result, obtained with Trio_U, is given in Figure 3.6. It presents the

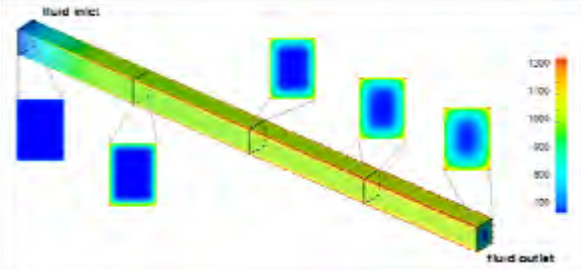


Fig. 3.6 : Température moyenne (RANS).

Mean temperature (RANS).

Pour compléter l'expertise du laboratoire dans ce domaine, un effort important est mené depuis peu pour maîtriser des techniques expérimentales optiques par la mise en œuvre d'une plateforme expérimentale sur le site d'Odeillo. Cette plateforme de diagnostics utilisera les techniques de PIV (particle image velocimetry) et de LIF (laser-induced fluorescence) afin d'obtenir d'une part les profils moyens de vitesse et de température pour valider les simulations numériques, et d'autre part les corrélations vitesse/température pour étudier directement les interactions entre la thermique et la dynamique de l'écoulement. Cette maquette expérimentale est actuellement en cours de réalisation en étroite collaboration avec le Laboratoire de Mécanique de Lille (LML) et la plate-forme nationale de Métrologie Optique de Lille (MéOL). Deux objectifs principaux sont visés dans le cadre de cette collaboration. Le premier est un soutien scientifique et technique à la réalisation de la plateforme de diagnostic optique des écoulements du laboratoire sur le site d'Odeillo. Le second est l'étude conjointe des architectures internes des échangeurs pour maximiser les échanges thermiques tout en maintenant les pertes de charge les plus faibles possibles. Des résultats conjoints de PIV ont déjà été obtenus pour un écoulement en présence de ribblets sur la paroi (figure 3.7).
Les études des écoulements turbulents anisothermes par la simulation numérique et par l'approche expérimentale font l'objet de plusieurs stages et thèses.

3.3 Production d'hydrogène par thermochimie solaire

Les recherches visent à produire de l'hydrogène à partir de procédés thermochimiques solaires sans émission de CO2. Deux voies sont explorées : (1) le craquage de méthane (objectif à moyen terme), (2) le craquage de l'eau par cycles thermochimiques à base d'oxydes métalliques (objectif à long terme).

a. Co-production d'hydrogène et de noir de carbone par craquage du gaz naturel.

temperature for a non-isothermal flow in a sub-channel of a simplified solar receiver case.
To complement the expertise of the laboratory in this area, a major effort was recently carried out to master optical experimental techniques by implementing an experimental platform at the Odeillo site. This platform will use diagnostic techniques such as PIV (particle-image velocimetry) and LIF (laser-induced fluorescence) to obtain mean velocity and temperature profiles to validate numerical simulations, as well as the velocity-temperature correlations to directly study the interactions between the thermal and dynamic phenomena. This experimental platform is currently being designed in close collaboration with the Laboratory of Mechanics of Lille (LML) and the National Platform for Optical Metrology of Lille (MéOL). Two main objectives are covered under this collaboration. The first is a scientific and technical support to the implementation of the optical diagnostic platform at the Odeillo site ; the second is the joint study of internal exchanger architectures to maximize heat transfer while keeping charge losses as low as possible. Results of joint research on PIV have already been obtained for a flow with surface texturing (ridges) on the wall (Figure 3.7).
These numerical and experimental studies of non-isothermal turbulent flows are the subject of several training courses and theses.

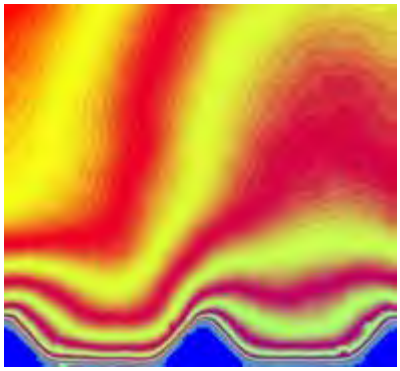


Fig. 3.7 : Profil de vitesse (PIV)

Velocity profile (PIV)

3.3 Hydrogen production from solar thermal energy

Our research addresses the production of hydrogen using novel solar thermochemical processes without greenhouse gas emission. Two different hydrogen production pathways are currently being investigated: (1) cracking of light hydrocarbons (e.g., methane) as a mid-term objective, and (2) water-splitting cycles, in particular in the temperature range of 1,200°C–1,700°C, as a long-term objective.

a. Co-production of hydrogen and carbon black from natural gas cracking

Objectifs

Cette étude a pour objectif le développement d'un procédé solaire non conventionnel permettant d'assurer la transition des énergies fossiles au vecteur hydrogène sans émission de CO2. La voie proposée concerne la dissociation thermique du gaz naturel pour la co-production d'hydrogène et de noirs de carbone (NC), nanomatériaux valorisables. Cette méthode évite la consommation d'énergie et les émissions de polluants associées à la production séparée de H2 et de NC par les méthodes classiques. Le craquage solaire du gaz naturel est étudié dans le cadre du projet européen SOLHYCARB (6ème PCRD, 2006-2010, 10 partenaires) coordonné par PROMES.
Les recherches visent à concevoir, construire, expérimenter et modéliser des réacteurs solaires innovants à différentes échelles (10 kW et 50 kW) opérant entre 1400°C et 1800°C. Les résultats ciblés sont : une conversion du méthane supérieure à 80%, un rendement en H2 supérieur à 75%, et des NC ayant des propriétés d'usages équivalentes à celles des produits industriels. Les capacités de production attendues à l'échelle 50 kWth sont 3 sm3/h H2 et 1 kg/h de NC. Les principaux défis scientifiques et techniques sont : la conception et mise en oeuvre de réacteurs solaires à haute température contenant des particules nanométriques, la co-synthèse de deux produits valorisables (H2 et NC) dans le même réacteur, l'extrapolation du réacteur à partir de travaux de modélisation et validation expérimentale. Concernant les produits, les paramètres clés sont la quantité d'hydrogène dans le gaz et la qualité des NC. Ils sont mesurés en ligne (concentration H2) ou par des méthodes spécifiques développées par les industriels (NC). Les propriétés des NC doivent être évaluées pour déterminer leur valeur ajoutée par rapport à la production standard.

Résultats

Un réacteur solaire multi-tubulaire (SR10, prototype de 10 kW) a été conçu, construit et expérimenté par CNRS-PROMES (Fig. 3.8).

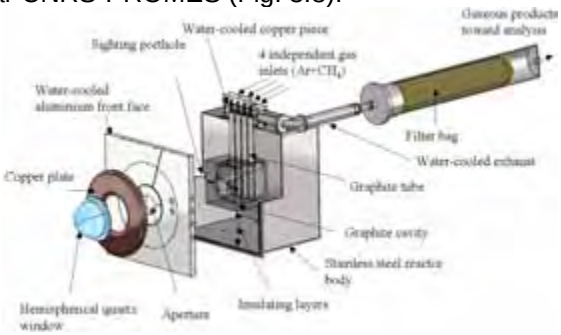


Fig. 3.8: Schéma du réacteur solaire prototype de 10 kW.

Scheme of the 10 kW solar reactor prototype.

Objectives

The purpose of this study is the development of a non-conventional route for solar hydrogen production, helping to make the transition from fossil fuel to renewable hydrogen-based energy systems. The method involves the solar thermal decomposition of natural gas for the co-production of hydrogen and Carbon Black (CB) as a high-value nano-material with the bonus of zero CO_2 emissions. This solar route avoids the usual energy consumption and pollution associated with both H_2 and CB production by classical methods. The study was performed in the framework of the EC project SOLHYCARB (FP6, 2006-2010, 10 partners) coordinated by PROMES.
The research aimed at designing, constructing, and testing innovative solar reactors at various scales (10 kW and 50 kW) operating between 1,400°C and 1,800°C. A CH_4 conversion of over 80%, an H_2 yield in the off-gas of over 75% and CB properties equivalent to industrial products are the targeted results; 3 sm^3/h H_2 and 1 kg/h CB are expected at the 50 kW_{th} scale. Three main scientific and technical challenges arose: design and operation of high-temperature solar chemical reactors containing nano-size particulates, production of two valuable products (hydrogen and CB) in the same reactor and solar reactor scaling-up based on reactor modeling and experimental validation.
Concerning the products, the key issues are the hydrogen content in the off-gas and the CB quality. They were measured either in-line (hydrogen content) or by industrial testing methods (CB). The characteristics of CB produced must be measured to determine its value in comparison to the industrial product.

Results

A multi-tubular solar reactor prototype (SR10, 10-kW scale) was designed, constructed and tested by CNRS-PROMES (Fig. 3.8). A 50-kW pilot solar reactor will be tested during summer and autumn of 2009. The SR10 reactor features a cavity-type receiver (20 cm on each side), i.e., a well-insulated enclosure with a small opening, with the aperture (9 cm-diameter), closed by a transparent quartz window to admit concentrated solar radiation. The four reaction zones are each composed of two concentric graphite tubes situated vertically inside the cavity. A reactive gas mixture (CH_4+Ar) flows inside each tube and dissociates at high temperature. The absorbed solar power is transferred to the flow of reactant at a temperature that allows dissociation (about 1,500°C). The reactor configuration is based on the indirect heating concept, which means that the stream of

Un pilote de 50 kW doit être testé durant l'été et l'automne 2009.

Le réacteur SR10 est composé d'un récepteur de type cavité (20 cm de coté) correspondant à une enceinte en graphite thermiquement isolée et munie d'une ouverture (9 cm de diamètre). La cavité est fermée par une fenêtre transparente en quartz afin de laisser entrer le rayonnement concentré. Les quatre zones de réaction sont chacune constituées de deux tubes concentriques en graphite placés verticalement dans la cavité. Un mélange gazeux réactif (CH4+Ar) circule dans chaque tube et se dissocie à haute température. L'énergie solaire absorbée est transférée aux réactifs gazeux à une température permettant leur dissociation (environ 1500°C). Ce réacteur est basé sur le concept de chauffage indirect car le courant gazeux est séparé de la zone recevant le rayonnement solaire, ce qui permet d'éviter le dépôt de particules sur la fenêtre. Un système de filtration sépare les particules de NC en sortie (Fig. 3.9) et la composition du gaz est mesurée en ligne par des analyseurs spécifiques.

Ce réacteur solaire a fait l'objet d'une étude expérimentale au foyer du four solaire de 1 MW d'Odeillo en 2008. La composition du gaz de sortie, la conversion chimique, et l'efficacité thermochimique du réacteur ont été déterminées en fonction de la température, des débits gazeux, et de la composition du gaz injecté. La conversion chimique augmente avec la température et le temps de séjour du gaz. Une conversion de CH4 supérieure à 90% et un rendement en H2 d'environ 75% ont été mesurés durant la 1ère campagne d'essais à 1500°C avec 4 NL/min de CH4 injecté (20% dans le gaz d'entrée et temps de séjour de 18 ms). La seconde campagne d'essais a été effectuée avec des températures variant de 1550°C à 1750°C. Une conversion complète de CH4 est obtenue quelle que soit la quantité de CH4 en entrée (jusqu'à 30%), des rendements en H2 supérieurs à 90% sont atteints, et l'efficacité thermochimique du réacteur varie dans le domaine 5-10%. L'acétylène est l'espèce secondaire majeure avec une fraction molaire pouvant atteindre 7% (Fig. 3.10).

Le réacteur a été modélisé à l'aide d'une approche diphasique couplant les phénomènes de transferts et la réaction chimique. Le modèle permet de prévoir les performances du réacteur, en particulier, les distributions de température et de concentrations des espèces, et le taux de conversion en sortie. Les simulations thermiques montrent une température homogène à l'intérieur de la cavité réceptrice du réacteur confirmant un chauffage uniforme des zones réactives. Une étude locale a été développée afin de quantifier l'influence des transferts radiatifs (dans le gaz seul) en milieu absorbant non gris sur le chauffage d'un écoulement laminaire Ar/CH4, ceci implique

reacting gas is separated from the zone receiving the solar irradiation and thus, particle deposition on the optical window cannot occur. A filtering system separates the CB particles at the reactor outlet (Fig. 3.9) and the off-gas composition is monitored online by specifically devoted analyzers.

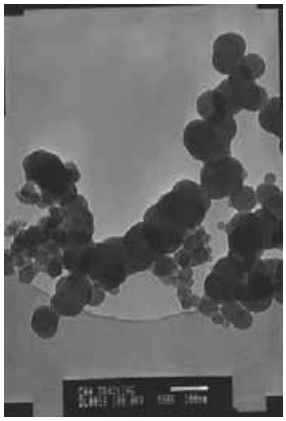


Fig. 3.9: Image TEM d'agrégats de noir de carbone collectés dans le filtre.

TEM image of carbon black aggregates collected in the filter.

The solar reactor was tested experimentally in 2008. The gas composition at the reactor outlet, the chemical conversion of CH_4 to H_2, and the reactor thermal efficiency were determined with respect to reaction temperature, gas flow-rates and feed-gas composition. Chemical conversion increased with temperature and gas residence time. A chemical conversion of over 90% and an H_2 yield of about 75% were measured during the first test campaign at 1,500°C with 4 NL/min of CH_4 injected (20% in the feed gas and residence time of 18 ms). The second test campaign was performed at a temperature ranging from 1,550°C to 1,700°C. Complete chemical conversion of CH_4 was achieved whatever the amount of CH_4 in the feed (up to 30%), H_2 yields of over 90% were reached and thermochemical efficiency was in the range of 5-10%. Acetylene was the most important by-product, with a mole fraction of up to about 7% (Fig. 3.10).

l'utilisation des propriétés radiatives du méthane à haute température. Les résultats montrent que l'absorption du rayonnement IR par le méthane modifie le champ de température de façon significative (Fig. 3.11).

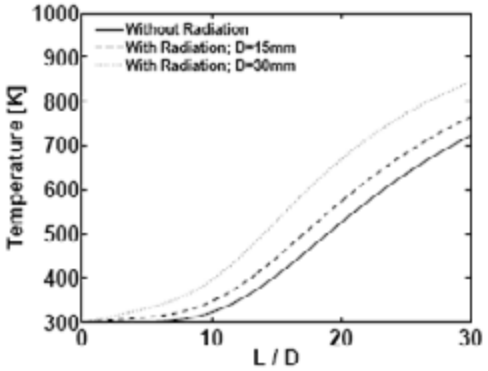


Fig. 3.11 : Comparaison des profils de température dans un écoulement CH4/Ar (mélange à 50% molaire) au centre de tubes en graphite de diamètre D à 1000K.

Comparison of temperature profiles in CH4/Ar (50% methane) flows along the centerline of graphite tubes (diameter D) at 1000K.

Perspectives

Un réacteur solaire pilote de 50 kW sera développé et testé pendant la seconde phase du projet SOLHYCARB (2008-2010). Un modèle de réacteur complet sera proposé afin d'interpréter les résultats expérimentaux et identifier les paramètres cinétiques. Le couplage des transferts radiatifs et de la réaction hétérogène de dissociation permettra de prendre en compte le rôle des particules de carbone dans l'absorption du rayonnement. Ainsi, leurs propriétés radiatives et les phénomènes de nucléation, croissance, et agrégation seront inclus dans le modèle. Un facteur économique clé du procédé est la valeur ajoutée du NC formé. Le marché mondial des NC est environ 7.9 Mt/an et le prix de vente dépend de la nanostructure du produit. Il varie entre 0,6 €/kg pour les NC standards et 3 €/kg pour les NC spéciaux conducteurs. Les propriétés des NC seront donc évaluées pour des applications dans le domaine des batteries et polymères.

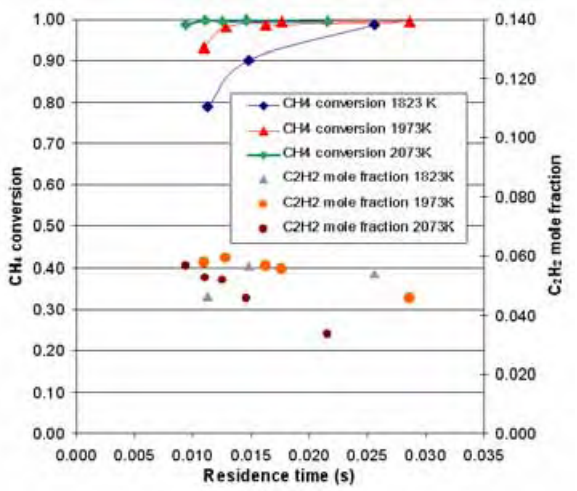


Fig. 3.10 : Variation de la conversion du méthane et de la fraction molaire d'acétylène en fonction du temps de séjour et de la température.

Temperature dependence of CH4 conversion and C2H2 off-gas mole fraction versus residence time (CH4 mole fraction in the feed: 20%).

The solar reactor was modeled by means of a two-phase flow formulation that coupled transport mechanisms to chemical kinetics. Simulations were performed to predict the reactor performance including temperature distributions, species concentration profiles and conversion rate of methane at the reactor outlet. Thermal simulations showed a homogeneous temperature distribution inside the cavity receiver of the reactor. The influence of the non-gray thermal radiation on the heating of an Ar/CH_4 laminar flow was also specifically investigated. The results (Fig. 3.11) show that the temperature field is influenced markedly by radiation due to the participation of methane.

Outlook

A 50-kW pilot scale reactor will be tested in the second half of the SOLHYCARB project (2009-2010). Experimental tests will be carried out to determine reactor performance as a function of operating conditions. A model of the complete reactor will be developed and the kinetic parameters will be estimated. The coupling between radiative heat transfer and the thermal CH_4 dissociation will be studied. CB particles will participate in radiation, so their radiative properties as well as their nucleation, growth and aggregation will be included in the model. A key point of the cracking process economics is the added value of the CB produced. The global world market for CB is 7.9 Mt/yr and the selling price depends on the product nano-structure. It may vary from 0.6 €/kg for standard CB to 3 €/kg for high-grade conductive CB. Thus, CB properties will be determined for applications to batteries and polymers.

b. Production d'hydrogène par cycles thermochimiques solaires de décomposition de l'eau.

Objectifs

L'eau constitue la source idéale d'hydrogène en raison de son abondance, faible coût, et l'absence d'émission de CO2 lors de sa dissociation en hydrogène et oxygène. La dissociation thermique directe de l'eau, H2O → H2 + ½O2, n'est pas favorable sur le plan thermodynamique et de très hautes températures (> 2500°C) sont requises pour obtenir un taux de dissociation significatif. De plus, les produits O2 et H2 doivent être trempés pour empêcher leur recombinaison et une étape de séparation coûteuse faisant appel à un procédé membranaire est nécessaire. Pour ces raisons, les perspectives de viabilité sont minces pour ce procédé.

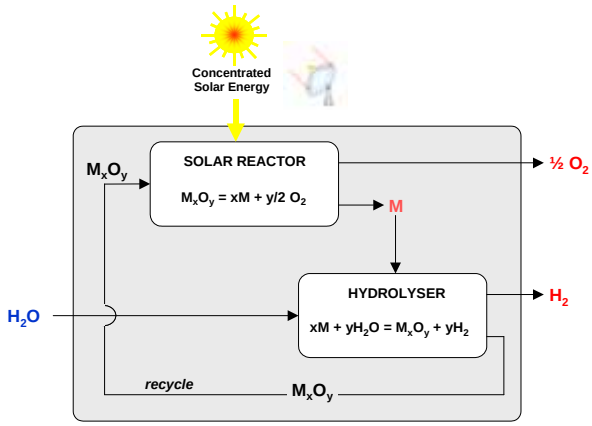


Fig. 3.12 : Schéma de principe d'un cycle thermochimique de production d'hydrogène à partir d'oxydes

Schematic of the two-step water-splitting cycle based on the metal oxide systems

Les cycles thermochimiques courts (2/3 étapes) couplés à une source solaire permettent d'éviter ces inconvénients. Les cycles prometteurs sont généralement basés sur les paires redox d'oxydes métalliques (MxOy/MxOy-1). Ils comportent une étape de génération d'hydrogène par dissociation de l'eau associée à une étape de réduction endothermique réalisée avec apport d'énergie solaire concentrée (Fig. 3.12). Cette étape solaire nécessite le développement et l'évaluation de concepts de réacteurs solaires appropriés. Les objectifs de l'étude sont la sélection et la caractérisation expérimentale de cycles producteurs d'hydrogène, ainsi que la conception et l'ingénierie des réacteurs et l'analyse de l'efficacité énergétique des procédés. Un rendement global de conversion énergie solaire-hydrogène supérieur à 20 % est visé pour concurrencer l'électrolyse (conversion chaleur-électricité solaire 25% × rendement électrolyse 80%).

b. Hydrogen production from solar thermochemical cycles

Objectives

The ideal long-term raw material for hydrogen production is water, due to its abundance, low cost and the absence of CO_2 emission during its dissociation to hydrogen and oxygen (water-splitting). Although conceptually simple, the single-step thermal dissociation of water, $H_2O \rightarrow H_2 + ½O_2$, is a thermodynamically unfavorable reaction and extremely high temperatures (> 2,500°C) are required for obtaining a significant degree of dissociation. Moreover, the products must be quenched to prevent recombination of hydrogen and oxygen during cooling. The process requires an energy-intensive high-temperature O_2/H_2 separation coupled with expensive membrane technology and therefore is considered to have little chance for technical and economic viability in the near future.
These drawbacks are fully avoided by considering short water-splitting thermochemical cycles (two or three steps) driven by solar energy. The most promising cycles are generally based on metal-oxide redox pairs (MxOy/MxOy-1). In addition to the H_2 generation step (water-splitting), the metal oxide cycles always involve an endothermic reduction reaction in the first step which must be carried out in a high temperature solar reactor (Fig. 3.12). This solar step requires the development and the performance assessment of solar reactor concepts suitable for metal-oxide processing. The objectives of this study are the selection and experimental evaluation of promising multi-step cycles for hydrogen production. Reactor engineering and energy efficiency analysis of the solar chemical processes will complete the research. Overall energy efficiencies above 20% are expected to compete with the electrolysis process (solar heat to electricity conversion 25% × electrolysis efficiency 80%).

Results

Innovative two-step cycles operating below 1,700°C and based on either volatile or non-volatile systems have been investigated. For volatile systems (ZnO/Zn and SnO_2/SnO), the thermal reduction step produces vapor species (Zn or SnO) at temperatures between 1,500°C and 1,700°C that subsequently condense as nanoparticles. The water-splitting step employs the reduced species, which react efficiently with water in the range of 450-600°C (Fig. 3.13).

Résultats

Des cycles à 2 étapes innovants basés sur des systèmes volatils ou non volatils et opérant en dessous de 1700°C ont été proposés. Dans le cas des systèmes volatils (ZnO/Zn et SnO_2/SnO), les produits réduits de la réaction haute température sont en phase gazeuse (Zn ou SnO) entre 1500°C et 1700°C et se condensent sous forme de nanoparticules. Ces dernières réagissent avec l'eau dans le domaine 450-600°C (Fig. 3.13). Cette réaction presque totale produit H2 et l'oxyde de départ qui peut être recyclé dans l'étape solaire. La productivité de ces cycles est dans la gamme 6-12 mmolH2/g_{oxyde}.
Un réacteur solaire de laboratoire (Fig. 3.14) a été conçu pour effectuer la réduction thermique des oxydes.

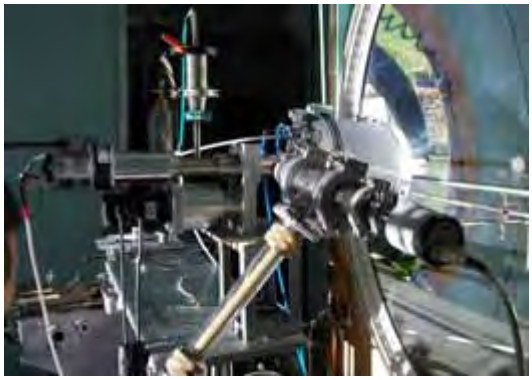


Fig. 3.14 : Réacteur rotatif mis au point pour réduire les oxydes en atmosphère contrôlée et pression réduite

Rotary cavity-type solar reactor for thermal reduction of metal oxides under controlled atmosphere and reduced pressure

Il permet l'injection continue des particules et la récupération des produits réduits en sortie pour leur hydrolyse ultérieure. Le récepteur est une cavité rotative en céramique dans laquelle les particules sont injectées sous atmosphère inerte. Un modèle de réacteur prenant en compte l'écoulement solide-gaz par une approche lagrangienne a été développé. Ce modèle prévoit le comportement thermique et le taux de conversion dans le cas de la dissociation de ZnO pour laquelle les données cinétiques sont disponibles. Les particules jouent à la fois le rôle de réactif et d'absorbeurs volumiques du rayonnement. Le taux de dissociation final dépend de la température des particules et de leur diamètre initial. Les particules de ZnO sont totalement consommées pour une température de 2200 K et un diamètre initial de 1 μm. Les premiers résultats expérimentaux sont en accord avec ces simulations.
D'autre part, des cycles à 3 étapes impliquant des hydroxydes alcalins ont été conçus et les rendements et cinétiques chimiques évalués en fonction des conditions opératoires. Les cycles à

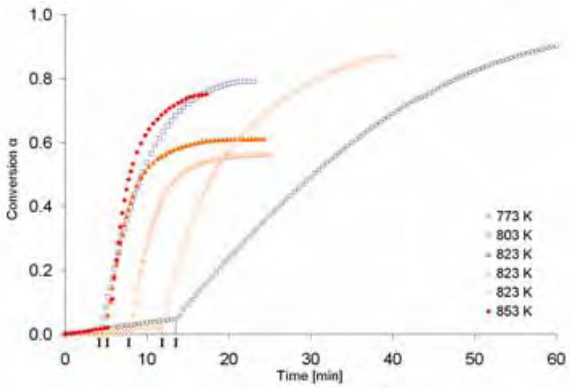


Fig. 3.13 : Hydrolyse de nanopoudres de SnO produites par réduction au four solaire de SnO2 (l'injection de vapeur d'eau commence au temps I)

Hydrolysis of solar-produced SnO powders (with steam injections starting at times I)

This hydrolysis reaction reaches near-completion due to the use of nanoparticles and the recovered oxide can then be recycled into the first solar step, which closes the cycle. The cyclic productivity is in the range of 6-12 mmol H_2/g_{oxide}.
A laboratory-scale solar reactor (Fig. 3.14) was designed for the thermal reduction of metal oxides involved in thermochemical cycles. It allowed for continuous operation with injection of oxide particles and recovery of the volatile products at the outlet for subsequent hydrolysis. This reactor features a rotating ceramic-cavity receiver into which solid particles are fed. It can operate under a controlled atmosphere. A computational model was developed at the reactor scale and the reactive particle-laden flow was simulated, based on a discrete-phase model (Lagrangian approach). The kinetics of the chemical reaction was considered in the specific case of ZnO dissociation because reliable kinetic data are available. The performed simulation gave trends about the reactor thermal behavior and the reaction extent. The particles injected in the cavity serve simultaneously as reactant species for the solid-gas decomposition reaction and as radiation absorbers, allowing homogeneous gas heating. The reaction extent was highly dependent on the particle temperature, and the conversion increased sharply for a slight particle temperature increase. Similarly, conversion increased when the initial diameter of the fed particles decreased. As a result, reaction completion was predicted when particle temperature exceeds 2,200 K for a 1 μm initial particle diameter. The initial experimental results validated these simulation results.

In addition, three-step metal oxide cycles involving alkali hydroxides were experimentally studied for determining operating conditions, chemical conversions and kinetic rates. The three-step iron=oxide cycles produced H_2 whereas Co_3O_4/CoO and Mn_2O_3/MnO cycles did not. Concerning the Fe_2O_3/Fe_3O_4 cycle, magnetite was prepared easily

base d'oxydes de fer produisent H2 à l'inverse des cycles Co_3O_4/CoO et Mn_2O_3/MnO. Concernant le cycle Fe_2O_3/Fe_3O_4, la magnétite, obtenue à 1300°C par voie solaire sous air, réagit avec NaOH pour produire H2 avec un taux de conversion d'environ 70% après 7 minutes à 400°C. La conversion finale ne dépend pas de la taille des particules et la réaction est totale avec KOH (Fig. 3.15). Une troisième réaction d'hydrolyse totale à 100°C permet de régénérer les réactifs initiaux. Les avantages de ce cycle sont les cinétiques rapides, les conversions chimiques élevées, une étape de broyage évitée, et une faible température de réduction (1300°C sous air pour Fe_3O_4 au lieu de 1600°C sous atmosphère inerte pour FeO). Des cycles à 3 étapes basés sur des oxydes mixtes ont également été démontrés. La synthèse d'oxydes mixtes de Ce(III) ($Ce_2Ti_2O_7$, $CeFeO_3$, $CeVO_4$, $CeNbO_4$) a été effectuée dans un réacteur solaire en dessous de 1400°C. La réaction d'activation avec NaOH ou KOH produit jusqu'à 1,74 mmolH_2/g dans le domaine 500-600°C.

Perspectives

Les recherches concernant les systèmes aux oxydes volatils porteront sur l'étude des cinétiques de réaction et des conditions permettant de réduire la recombinaison des produits avec O2 lors de leur refroidissement. Des concepts de réacteurs solaires seront testés afin d'évaluer et comparer leurs performances. Les systèmes aux oxydes non volatils sont une alternative permettant de réaliser les réactions de réduction en phase solide. L'emploi d'oxydes mixtes comme les ferrites (MxFe3-xO4) ou la cérine dopée (CeO2-MOx) permet de diminuer la température de réduction en dessous de 1400°C. Cependant, la réactivité de l'oxyde réduit avec l'eau doit être conservée pour produire H2 dans le domaine de température 500-1000°C. Les recherches comprendront la synthèse de différentes compositions d'oxydes mixtes sous forme de nanomatériaux actifs, la caractérisation de leur réactivité sur plusieurs cycles, et leur imprégnation dans des supports inertes absorbant le rayonnement qui peuvent être intégrés dans un réacteur solaire. Quand la vapeur d'eau passe à travers le réacteur solaire, le matériau redox décompose l'eau en captant l'oxygène et laissant s'échapper l'hydrogène pur dans l'effluent. Dans une étape ultérieure, le matériau capturant

with concentrated solar energy under air at 1,300°C. NaOH activation reaction (producing H_2) reached a chemical conversion of about 70% after 7 minutes at 400°C, and final conversion was not dependent on particle size. Reaction was complete when KOH was employed (Fig. 3.15).

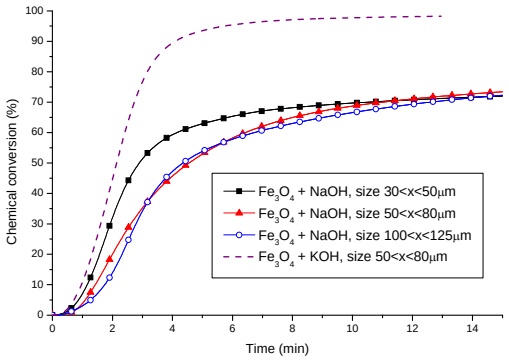


Fig. 3.15 : Evolution de la conversion de Fe3O4 par réaction avec NaOH et KOH (étape de production d'hydrogène)

Evolution of conversion rates for NaOH and KOH activation reaction with Fe3O4 (hydrogen production step)

Moreover, the hydrolysis of the mixed oxide synthesized in the reaction with NaOH was complete for a temperature of 100°C, which closed the cycle. Advantages of this cycle lie in the rapid kinetics, high chemical conversion, no grinding and lower reduction temperature than for wustite (1,300°C under air for Fe_3O_4 instead of 1,600°C under an inert atmosphere for FeO). Similarly, three-step cycles based on reduced mixed compounds were also demonstrated. The high-temperature synthesis of reduced cerium-based mixed oxides ($Ce_2Ti_2O_7$, $CeFeO_3$, $CeVO_4$, $CeNbO_4$) was performed in a lab-scale solar reactor below 1,400°C. The activation reaction with NaOH or KOH produced up to 1.74 mmol H_2/g in the range 500-600°C.

Outlook

Concerning volatile systems, the research will focus on determining the reaction kinetics and the conditions that minimize product recombination in the cooling stage of the solar reactor. Experimental tests of small-scale reactor concepts (including the rotary-cavity reactor) will be achieved for performance assessment and comparison.
One alternative to avoid the release of the reaction product with oxygen is the use of non-volatile metal oxide systems. The use of mixed metal oxides such as ferrites (M_xFe_3-xO_4) or doped ceria (CeO_2-MO_x) allows operation at a decreased temperature for the solar reduction step, to below 1,400°C. However, the water-splitting activity of the reduced oxide must be maintained for achieving H_2 production in the temperature range of 500-1,000°C. The work will include the synthesis of active redox nanopowders, the study of their chemical reactivity upon cycling and their reactivity when coated on porous solar

l'oxygène est régénéré en augmentant la quantité d'énergie solaire absorbée par le réacteur et ainsi un processus cyclique est établi. Plus généralement des nouveaux projets de recherche débute afin de produire simultanément H2 et CO à partir de H2O et CO2 afin d'ouvrir la voie vers les combustibles liquides produit à partir de l'énergie solaire.

absorbers, which can be incorporated into a dedicated solar receiver/reactor. The water steam flowing inside the ceramic structure oxidizes the reduced activated material, producing pure hydrogen. Then, the material must be regenerated by increasing the solar receiver temperature, liberating some of the oxygen from its lattice and allowing a cyclical operation in a single reactor.
More generally, new projects are in progress in order to produce both H_2 and CO from H_2O and CO_2 as a route to liquid solar fuels.

3.4 Valorisation énergétique des déchets : maîtrise des émissions de métaux en incinération et en combustion

Objectifs

Les objectifs des études sont :
- Définir les mécanismes de formation des polluants chargés en métaux lourds dans les chaudières et incinérateurs, en particulier en lit fluidisé.
- Comprendre l'influence des conditions locales sur la formation des polluants.
- Déterminer les cinétiques de vaporisation des métaux.
- Améliorer le piégeage des métaux lourds contenus dans les fumées des incinérateurs par adsorption sur des solides.
- Déterminer les cinétiques de combustion des boues urbaines.

Pour cela, on simule théoriquement et expérimentalement les conditions de combustion de déchets modèles chargés en métaux lourds (Cd, Pb, Zn) et on caractérise les fumées; on développe une méthode inverse de détermination des cinétiques de vaporisation ; on étudie les cinétiques de traitement thermique des boues on étudie l'adsorption de CdCl2 sur une sélection d'hydroxyapatites .
Enjeux scientifiques et technologiques
Dans le contexte énergétique et environnemental actuel, la valorisation thermique des ordures ménagères et des boues urbaines est une voie primordiale, à la condition que le risque d'émission de métaux lourds dans les fumées soit réduit au maximum. Les enjeux sont donc majeurs.
Résultats

Vaporisation des métaux lourds lors de l'incinération de déchets ménagers et de boues urbaines

La dynamique de vaporisation de métaux lourds contenus dans des déchets modèles (matrices minérales et organiques de composition proche de celle des déchets réels et imprégnées de sels métalliques) a été étudiée dans un réacteur à lit fluidisé de laboratoire, dans le cadre d'un travail

3.4 Energy from waste: control of pollutant emission in combustion and incineration

Objectives

The objectives of the studies are:
- To understand the formation mechanisms of heavy-metal-loaded pollutants in boilers and incinerators, especially in a fluidized bed.
- To understand the influence of local conditions on pollutant formation.
- To determine the metal vaporization kinetics.
- To improve heavy-metal scavenging from the incinerator outlet gases by adsorption onto solids.
- To determine the combustion kinetics of sewage sludge.
-

For this purpose, we theoretically and experimentally simulated the conditions of combustion of metal-spiked (Cd, Pb, Zn) model wastes and we characterized the fumes, we developed an inverse method to determine the vaporization kinetics; we studied the kinetics of the thermal treatment of sludge and we studied the adsorption of $CdCl_2$ onto selected hydroxyapatites.

Scientific and technological stakes
In the present energy and environmental context, the thermal valorization of municipal waste and of sewage sludge is a paramount method, as long as the risk of heavy metal emission in the exhaust gases is reduced as much as possible. Therefore, the stakes are of prime importance.
Results

Heavy-metal vaporization during municipal waste and sludge incineration

The dynamics of heavy-metal vaporization from model wastes (mineral and organic matrices, with compositions similar to that of real wastes, impregnated with metallic salts) was studied in a lab-scale fluidized–bed reactor, in the framework of a research program supported by ADEME and the Ministry of Research. We measured the vaporization

soutenu par l'ADEME et par le Ministère chargé de la Recherche (ACI-ECD). Nous avons mesuré les taux de vaporisation de 3 métaux représentatifs (Cd, Pb et Zn) pour différentes températures, par analyse en ligne du gaz en sortie, grâce à une adaptation de la détection par ICP-OES. Des modèles directs et inverses de réacteur, développés en régime permanent, ont été extrapolés en transitoire. La vitesse de vaporisation du métal peut être déterminée par méthode inverse en couplant ces modèles avec l'analyse en ligne, après la mise au point d'une méthode d'étalonnage du spectromètre pour les analyses de gaz (Fig 3.16). La méthodologie a été validée dans le cas de Cd, d'abord avec une matrice minérale puis avec un déchet modèle réaliste (matrice mixte).

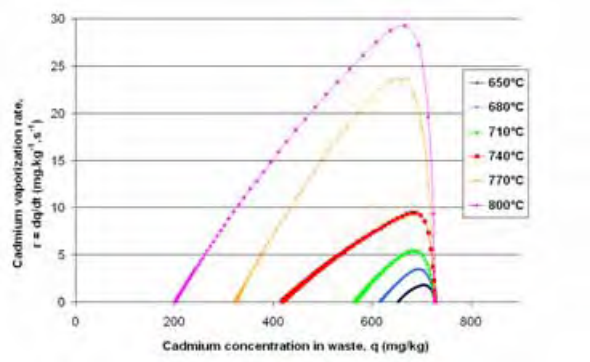


Fig. 3.16 : Cinétiques de vaporisation du cadmium à partir de déchets solides

Kinetics of cadmium emission from solid waste

Des lois cinétiques ont été obtenues pour Cd, Pb et Zn. Elles ont été validées pour d'autres températures et concentrations métalliques, puis utilisées dans le modèle d'incinérateur en développement au laboratoire LSG2M de Nancy. Nous avons aussi montré que la présence simultanée des 3 métaux n'influence pas leur vaporisation.

Dans le cadre de la collaboration avec l'Université Nationale de La Plata (Argentine), nous avons modélisé la combustion à l'échelle de la particule de déchet contenant des métaux lourds. La caractérisation a montré qu'il faut travailler avec un modèle intermédiaire entre le modèle à cœur rétrécissant et le modèle de conversion uniforme. Le modèle de combustion asymptotique de Szekely et al. est très bien adapté. Les résultats de simulation montrent, par exemple, que la position relative des fronts de vaporisation et de combustion dépend de la température (Fig. 3.17). Ce résultat nous a permis d'interpréter de façon cohérente les résultats expérimentaux.

Nous avons également développé un modèle cinétique d'incinération de boues urbaines basé sur une étude thermogravimétrique en bon accord avec les résultats expérimentaux (Fig 3.18), et

rate of three representative metals (Cd, Pb and Zn) at several temperatures, by outlet gas analysis involving customized ICP spectrometry. Direct and inverse reactor models, developed first for steady state, were extrapolated to transient conditions. The metal vaporization rates were obtained through an inverse method by coupling these models with the in-line analysis, after a calibration method of the spectrometer for gas analysis was developed. The method was validated for Cd, first in the case of a mineral matrix then in the case of a realistic model waste (intermediate matrix). Kinetic laws were obtained for Cd, Pb and Zn (Fig. 3.16). They were validated at other temperatures and metallic concentrations, then injected into the incinerator model under development in the LSG2M lab in Nancy. We also determined that the vaporization of each metal is unchanged when the when metals are present simultaneously.

In the framework of the collaboration with the National University of La Plata (Argentina), we developed a combustion model at the waste-particle level, including heavy metal vaporization. The particle characterization evidenced the use of a model that was intermediate between the shrinking-core model and the uniform-conversion model. The asymptotic combustion model of Szekely et al. is well adapted to this system. For example, simulation results indicated that the relative positions of the combustion and vaporization fronts depend on temperature (Fig. 3.17). This result permits a coherent interpretation of the experimental data.

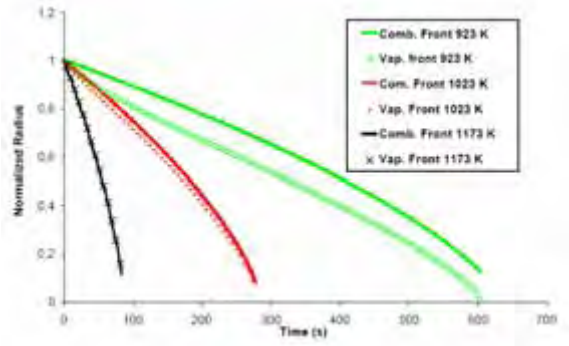


Fig. 3.17: Comparaison de la position des fronts de combustion et *de vaporization en function du temps et de la température*
Comparison between combustion and vaporization front as a function of time and temperature

We also developed a kinetic model of municipal sludge incineration, based on a thermogravimetric study, fitting well the experimental results, and we studied the kinetics of the heavy metal vaporization (Fig 3.18).

nous nous sommes intéressés à la cinétique de vaporisation des métaux lourds.

Adsorption de métaux lourds par des hydroxyapatites

L'étude, soutenue par l'ADEME et la société SOLVAY, concerne l'amélioration de l'adsorption des métaux lourds émis dans les fumées d'UIOM et leur stabilisation par addition d'un adsorbant (hydroxyapatite -HAP-) à la chaux utilisée pour le traitement des fumées. Les HAP synthétisées à partir de nitrate de calcium sont les plus prometteuses. Elles ont une surface spécifique supérieure à 150 m2g-1, qui diminue d'environ 25% après 15 mois. Les essais de laboratoire ont été développés dans le cas de CdCl2 entraîné par un gaz humide simulant l'émission d'un incinérateur (Fig 3.19). Ils ont montré que l'HAP maintenue à 200°C permet de fixer plus de 80% du cadmium initialement présent, et les mécanismes mis en jeu ont été précisés par caractérisation des solides.



Fig. 3.19 : Montage experimental d'adsorption de métaux lourds vaporisés

Experimental set-up for adsorbing vaporized heavy metals

Perspectives

La problématique du comportement des métaux lourds concerne un large domaine de procédés de combustion ou gazéification, nous nous intéresserons dans l'avenir à ce type de procédé en particulier ceux lié aux traitements thermiques de la biomasse ou à la co-combustion biomasse-déchets.

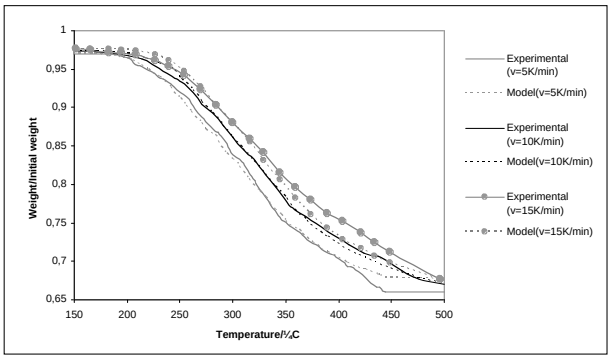


Fig. 3.18 : Comparaison entre les pertes de masse calculée et expérimentale pour la pyrolyse de boues à différentes vitesses de chauffe

Comparison between the experimental and the calculated weight loss for sludge pyrolysis at different heating rates.

Adsorption of heavy metals onto hydroxyapatites

This study, supported by ADEME and the SOLVAY company, deals with the improvement of the adsorption of heavy metals when emitted in fumes from MSW incinerators and their stabilization by the addition of an adsorbant (hydroxyapatites -HAP-) to the lime used for gas treatment, HAP synthesized from calcium nitrate being the most promising. Their specific areas are greater than 150 m^2 g^{-1}, and decrease by about 25% after 15 months. Laboratory experiments were developed on $CdCl_2$ carried by a humid gas simulating an incinerator emission (Fig. 3.19).

It was shown that the HAP maintained at 200°C was able to fix more than 80% of the cadmium present, and the mechanisms that are involved were elucidated by characterizing the solids.

Outlook

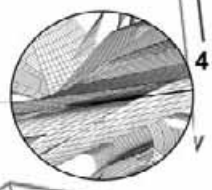
Heavy metal issues are common among a large numb of combustion and gasification processes. In the futu we will address this type of thermal processes, particular the thermal treatment of biomass or c combustion of wastes and biomass.

Axe 2 : CONVERSION, STOCKAGE et TRANSPORT de l'ENERGIE

Groupe de recherche 3 : VECTEURS ENERGETIQUES DURABLES

Participants	3-1	Permanents : A. Ferrière, G. Flamant, C. Caliot, G. Olalde, A. Perez Non permanents : P. Garcia, F. Nepveu, B. Grange , M. Vrinat, Y. Fan, L. Qi, Z. Wu, R. Albert, A. Pruvost
	3-2	Permanents : F. Daumas-Bataille, G. Olalde, A. Toutant, J-Y Peroy Non permanents : D. Baalbaki, X. Daguenet, S. Serra
	3-3	Permanents : S. Abanades, C. Caliot, G. Flamant, J-Y Peroy Non permanents : P. Charvin, M. Chambon, A. Le Gal, S. Rodat, A. Cordier, O. Prevost
	3-4	Permanents : D. Gauthier, G. Flamant, S. Abanades, J-Y Peroy Non permanents : Q. Falcoz , J. Liu
Collaborations	3-1	- P. Mercier, P. Tochon, B. Thonon (LETH-CEA, Grenoble) - C. Boutonnet (Labo APC-IN2P3, Paris) - M. El Hafi, J-J Bezian (Rapsodée-EMAC, Albi) - P. Chavel (Inst Opt. Saclay) - L. Luo (LOCIE, Chambery) - P. Stouffs (LaTeP, Pau)
	3-2	- F. Plourde (LET, Poitiers) - Y. Zhou (LLNL, USA) - A. Sergent et L. Mathelin (LIMSI, Orsay) - S. Coudert et J-M. Foulcault (LML Lille) - F. Ducros (CEA) - M. Daumas et D. Defour (Eliaus, Perpignan) - J-C. Dubacq (LIPN, Paris) - V. Danjean (LIG, Grenoble)
	3-3	- A. Julbe (IEM, Montpellier) - A. Steinfeld (ETH-PSI, Suisse) - C. Sattler (DLR, Allemagne)
	3-4	- F. Patisson (LSG2M, Nancy) - A Nzihou (Rapsodée-EMAC, Albi) - J Liu (SKLCC, Wuhan, Chine) - G. Mazza (Univ Neuqen, Argentine)
Contrats	3-1	- EDF, TOTAL, VEOLIA - ADEME - Région LR - EPRI (USA) - ANR RS-PEGASE - ANR Tacsol - CNRS Prog. Energie : CONSOL et SOLINTENSE
	3-2	- Contrat IRSN – Turbulence diphasique - Contrat IRSN – LES Thermique - ANR blanc - RS-Pegase - Contrat Total - GDR Ameth
	3-3	- Projet Européen SOLZINC - Projet européen SOLHYCARB - CNRS Programme Energie : CYCHYSOL et DISCO2 - ANR jeune chercheur : CO2FUEL (2009)
	3-4	- ADEME : cinétique de vaporisation de métaux lourds - ADEME-ARMINES : Adsorption ML sur apatites - ACI MESR Vadismelo
Publications	Revues	1-2-8-12-19-20-22-23-24-40-41-42-49-50-54-55-56-57-60-61-62-64-65-68-74-79-80-81-87-88-93-95-96-98-104-110-122-124-125-126-127-128-131-133-134-135-136-137-138-139-142-143-144-152-153-155-157-166-167-168-171-174-176-180-183-185-188-191-192-194-196-197-200-204-207-208-212-216-223-224-225-227-230-232-233-235-239-240-241
	Congrès	251-253-254-257-260-263-264-265-268-269-270-271-274-275-276-277-278-279-280-282-286-287-288-292-293-294-301-305-308-312-322-327-328-329-331-332-336-338-339-342-344-346-347-348-358-359-360-364-375-378-384-386-387-388-391-392-397-403-406-407-414-419-420-425-430-431-434-438-439-441-448-449-451-452-456-457-458-475-476-479-482-485-487-488-489-490-501-509

Rapport scientifique des groupes de recherche
Scientific report of the research groups



4- THERMODYNAMIQUE, ENERGETIQUE ET SYSTEMES REACTIFS
THERMODYNAMICS, ENERGETICS and REACTIVE SYSTEMS

4- Groupe de recherche : THERMODYNAMIQUE, ENERGETIQUE ET SYSTEMES REACTIFS

4-1 Modélisation dynamique multi-échelle, analyse exergétique et optimisation thermodynamique

Le caractère intrinsèquement variable de tout procédé solaire impose une étude dynamique, afin d'évaluer ses performances et d'optimiser son dimensionnement, au cours d'un cycle de fonctionnement, journalier, saisonnier ou annuel. Il est donc nécessaire de développer des outils de simulation dynamique, qui rendent compte précisément des effets instationnaires sur les performances du procédé. Plusieurs échelles sont concernées : de l'intégration d'un matériaux réactif dans un réacteur, jusqu'à l'intégration du procédé par rapport aux sources et puits de chaleur disponibles sur le site d'installation. Aux différentes échelles correspondent différentes méthodes de modélisation dont le principe et les objectifs sont présentés ci-dessous.
À ces modélisations sont également associés des outils d'analyse thermodynamique qui permettent de quantifier l'impact d'un processus élémentaire (transfert de chaleur, de masse, cinétique,…) ou d'un composant unitaire (réacteur, échangeur,…) sur les performances énergétiques du procédé. On peut ainsi identifier rapidement quels sont les verrous sur lesquels il faut prioritairement agir pour l'optimisation du système. De telles analyses reposent sur l'évaluation de la production d'entropie des systèmes étudiés (ou de la destruction d'exergie) que l'on s'attachera à minimiser lors de la conception.

A/ À l'échelle du composant (systèmes distribués)

A.1/ Modèle à deux fronts raides pour réacteur solide / gaz monovariant

Le modèle à deux fronts raides est un outil simple et relativement précis servant au dimensionnement des réacteurs solide/gaz monovariants (de type $S_0 + nG \leftrightarrow S_1$) dans le cas où les transferts de chaleur et de masse sont à co-courant et monodirectionnels. Il estime la puissance thermique dégagée ou consommée par le réacteur et le débit molaire de gaz correspondant en fonction du taux de réaction X, des paramètres de mise en œuvre du réactif (composite de sel et de graphite naturel expansé GNE), des contraintes thermodynamiques (température T_c et pression P_c) et mécaniques appliquées par ou sur le réactif. La principale hypothèse simplificatrice est que les transferts de chaleur et de masse sont les seules étapes

4- Research group: THERMODYNAMICS, ENERGETICS and REACTIVE SYSTEMS

4-1 Multi-scale dynamics modelling, exergetics analysis and thermodynamics optimisation

The transient feature of all solar processes requires a time dependant study, aimed to assess performances during a cycling period. Daily, seasonally or yearly numerical simulation methods should be developed, taking into account transient effects on process effectiveness. Several scales are concerned: from the reactor level (several cm) to the whole process and its interaction between the available thermal sources (several tens of meter). For these different scales, several modeling methods are investigated and described below.
These modeling activities are completed by exergy analysis. The objective is to detect which processus (heat or mass transfer, kinetics,…) or unitary component (reactor, heat exchanger) is mainly responsible of the process global efficiency degradation when compared to the ideal efficiency. Key-holes are then clearly displayed and R&D can focus on these latter and acts in a very efficient way. These analyses are based on entropy production (or exergy destruction) evaluation, and used as optimisation criteria.

A/ Reactor scale (distributed systems)

A.1/ Two sharp fronts model for monovariant solid / gas reactor

The model with two sharp fronts is a simple and relatively accurate tool being used for dimensioning monovariant solid /gas reactor (of type $S_0 + nG \leftrightarrow S_1$) if the heat and mass transfers are in co-current and monodirectionnel. It evaluates the thermal power released or consumed by the reactor and the corresponding molar output of gas according to the rate of reaction X, of the implementation parameters of the reagent (composite of salt and expanded natural graphite ENG), of the thermodynamical constraints (temperature T_c and pressure P_c) and of the mechanical constraints applied by or on the reactive layer. The main simplifying hypothesis is that the heat and mass transfers are the only limiting steps. There are then two sharp fronts of reaction (with X = 0 or 1 on both sides of every

limitantes. Il existe alors deux fronts raides de réaction (avec X= 0 ou 1 de part et d'autre de chaque front) au niveau desquels deux équilibres thermodynamiques (T,P) distincts sont imposés par la réaction. Ces deux fronts, initialement situés au niveau de l'échangeur (à T_c) et du diffuseur (à P_c), se déplacent l'un vers l'autre jusqu'à se rejoindre en fin de réaction.

Les densités de flux de chaleur et de masse sont fonction d'une part des gradients de température et de pression qui évoluent avec le déplacement des deux fronts et d'autre part de coefficients caractérisant ces transferts, repérés par les indices 0 ou 1 selon le taux de réaction (X=0 ou X=1), à savoir :

- les conductivités effectives, λ_0 et λ_1, et les coefficients d'échange à l'interface réactif / paroi de l'échangeur, h_{sw0} et h_{sw1} ;
- les perméabilités, k_0 et k_1, et les coefficients de Klinkenberg, b_0 et b_1.

Ces coefficients dépendent de la mise en œuvre initiale du composite réactif (taux de sel anhydre, densité du GNE, technique de mélange,…) et de l'évolution de la texture de ce milieu (porosité, tortuosité,…) avec la réaction qui induit un gonflement (pour la synthèse $S_0 \rightarrow S_1$) ou une rétractation ($S_1 \rightarrow S_0$) du volume occupé par les grains de sel. Cette évolution de la texture est elle-même fonction des contraintes mécaniques exercées ou absorbées par les parois, éventuellement mobiles, servant au confinement du milieu réactif.

Un montage expérimental (Figure 4.1) a été réalisé afin de déterminer pour un même composite :

- les vitesses de réaction en fonction de T_c, P_c, X et de l'épaisseur du composite dans le but de valider le modèle à deux fronts raides ;
- les huit coefficients de transfert (λ_0, λ_1, h_{sw0} et h_{sw1} en régime permanent, k_0, k_1, b_0 et b_1 en transitoire) dans le but d'établir des corrélations entre ces coefficients, la mise en œuvre et les contraintes mécaniques ;
- les relations contraintes / déformations du milieu poreux composite en cours de réaction.

Ce montage est adapté pour la vapeur d'eau à basse pression comme gaz réactif tel que cela est envisagé pour un des projets de rafraîchissement solaire. Pour une réaction sel/H_2O et des contraintes données (T_c, P_c, raideur du diffuseur élastique), l'optimisation du réacteur consiste, grâce au modèle à deux fronts raides, à déterminer le bon compromis entre la densité énergétique et la puissance du réacteur.

A.2/ Approche constructale

L'approche constructale tente de répondre au

front) where two different thermodynamical equilibriums (T, P) are imposed by the reaction. These two fronts, initially located at the wall of the heat exchanger (at T_c) and on the diffuser (at P_c), move the one towards the other one until join at the end of reaction.

The flux densities of heat and mass depend on temperature and pressure gradients which change with the displacement of both fronts, and other factors characterizing these transfers, identified by the indices 0 or 1 as reaction rates (X = 0 or X = 1), namely:

- effective conductivities λ_0 and λ_1, and heat exchange coefficients at the interface reagent / exchanger, h_{sw0} and h_{sw1};
- permeabilities, k_0 and k_1, and Klinkenberg's coefficients, b_0 and b_1.

These factors depend on the initial implementation of the reactive composite (rate of anhydrous salt, density of ENG, technique of mixing,…) and on the textural modification of the porous medium with the reaction that induced swelling (for the synthesis $S_0 \rightarrow S_1$) or a retraction ($S_1 \rightarrow S_0$) of the volume occupied by grains of salt. This evolution of the texture itself is based on mechanical constraints applied or absorbed by the walls, possibly mobile, used for the confinement of reactive medium.

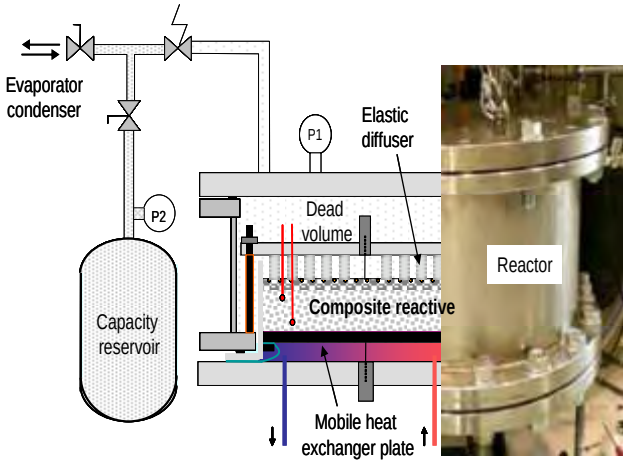


Fig. 4.1 : Montage pour la caractérisation de la cinétique des réactions solide/gaz à basse pression, des coefficients de transferts de chaleur et de masse et des contraintes mécaniques en cours de réaction.

Apparatus for the characterization of solid/gas kinetics at low pressure, coefficients of heat and mass transfers and mechanical constraints during reaction.

An experimental bench (Figure 4.1) was performed to determine for the same composite:

- the kinetics function of T_c, P_c, X and of the thickness of composite in the aim to validate the two sharp fronts model;
- the eight transfer coefficients (λ_0, λ_1, h_{sw0} and h_{sw1} in steady state, k_0, k_1, b_0 and b_1 transient) in order to establish correlations between these factors, implementation parameters and mechanical

problème récurrent de distribution des flux (de matière, d'énergie…) d'impact fortement négatif sur les performances des procédés. Cette approche vise à définir de manière optimale les réseaux arborescents de transferts des flux d'extensités au sein d'un procédé ou d'un système. C'est une méthode d'optimisation multi-échelle, analysant un volume élémentaire du système, puis, par assemblages successifs, des volumes de taille croissante jusqu'au système global. Chaque étape fait l'objet d'une optimisation de sa géométrie, basée sur un critère à définir selon les flux en jeu : ce critère peut ainsi être thermique, thermodynamique, technique, économique… L'originalité de notre démarche est l'élargissement de cette approche aux problèmes de transferts couplés (chaleur sous différentes formes, matière), aux systèmes réactifs (milieu poreux réactif), et au régime dynamique. Il s'agit maintenant d'aborder des récepteurs ou réacteurs thermochimiques solaires, domaine d'expertise de PROMES Perpignan/Odeillo (pour le stockage de chaleur, la thermochimie solaire, la production de H_2 par cycles thermochimiques, etc.) et plus généralement les systèmes de conversion et de stockage de l'énergie solaire.

Dans un réacteur thermochimique solaire, il s'agit d'optimiser les flux de chaleur et de masse entre une surface (la surface focale pour le flux thermique et la surface d'entrée du gaz) et un volume (le milieu réactif). L'objectif est de maximiser l'accès entre ces surfaces et tout point du réactif afin d'accroître l'efficacité du système. Pour cela, la géométrie externe et la structure interne du réacteur doivent être optimisées. Cette optimisation a été abordée au cours de précédents travaux pour des transferts de masse et de chaleur couplés par la minimisation de la production d'entropie. L'objectif est maintenant d'étendre cette méthodologie aux réacteurs thermochimiques solaires en introduisant les transferts radiatifs. Une première étape en régime statique a été abordée. La réaction chimique étant représentée par un simple puits thermique uniforme et constant. Les transferts radiatifs sont pris en compte dans les parties 'vide' du réacteur et la conduction dans le milieu réactionnel. Une solution analytique est recherchée, selon la démarche constructale. Elle nécessite de fortes hypothèses: corps noir, radiation isotrope, conduction unidirectionnelle. Une simulation type CFD (utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics®) est utilisée pour quantifier l'impact de ces hypothèses et les confirmer. La géométrie optimale est celle qui maximise le puits thermique, pour une température en tout point du milieu supérieure à la minimale requise pour la réaction. La comparaison entre un réacteur cylindrique, une cavité et une structure nid d'abeille, à même volume de réacteur et de réactif est la première

constraints.

This bench is suitable for water vapor at low gas pressure as reactive as envisaged project for a solar refreshing. For a reaction sel/H_2O and constraints data (T_c, P_c, stiffness of the elastic gas diffuser), optimization of the reactor, thanks to the two sharp fronts model, consists of determine the better compromise between the energetic density and thermal power of reactor.

A.2/ Constructal approach

The constructal approach tries to answer to the well known problem of flow distribution that can strongly reduce the performances of a system.

This approach aims to define an optimal network for the transfer of flows of mass, energy… occurring within a process or a system. This multiscale optimization method analyses first an elemental volume of the system. Then, by successive assembling, it defines larger and larger volumes until the final system volume. At each step, the geometry of the volume is optimized thanks to a criterion that is defined according to the flow involved: this criterion can be a thermal, thermodynamical, technical or economical one.

The original part of our work is the extension of this approach to optimize systems that involve the coupling of several transfers (conductive or radiative heat transfer, mass transfer), chemical reactions, or dynamic working.

Now, we focus on solar thermochemical reactor or receptors, which are widely developed at PROMES Perpignan/Odeillo for application such as heat storage, solar thermochemical cycles for hydrogen production ... and generally speaking for conversion and storage of solar energy. The aim, for a thermochemical solar reactor, is to optimize the heat and mass flows from a surface (the gas inlet surface and the focal surface for the heat flow) towards a volume (i.e. the reactive material). The access between these surfaces and any point of the volume has to be maximized in order to increase the effectiveness of the reactor. Thus, both the external geometry and the internal structure of the reactor have to be optimized. This optimization method has been previously developed for conductive heat transfers and mass transfer by means of the minimization of the entropy production. The aim now is to extend this method to solar reactors by including radiative heat transfer. The first step deals with the stationary working where a simple uniform and constant heat sink represents the chemical reaction. Radiative heat transfer are taking into account in the empty part of the reactor and the conductive heat transfer in the reactive material. An analytical solution is searched, as usual for constructal approaches. It requires strong assumptions (blackbody, isotropic radiation, one-direction conduction …). A CFD simulation (using

étape en cours pour établir cette méthodologie. L'objectif est, au terme de la thèse en cours, d'optimiser la géométrie de réacteurs thermochimiques pour la production d'hydrogène.

A.3/ AirCondMed

Ce projet européen porte sur l'optimisation et le développement d'un procédé de production de froid solaire, associant capteurs à optimiser et une machine à éjecteur développée par l'Université de Nottingham (coordinateur) pour des applications en région méditerranéenne. PROMES n'intervient que dans la partie captation solaire du projet, qui comporte deux volets. Le premier est lié à des analyses de performances de capteurs solaires, dans le cadre du centre d'essai en cours de développement à l'UMS-Cartech jouxtant le laboratoire PROMES (figure 4.2a).. Le second porte sur l'optimisation de tubes de capteurs sous vide. Il s'agit de modéliser et d'analyser les transferts de chaleur au sein d'un tube sous vide de capteur, tube collecteur qu'il faudra optimiser en fonction des caractéristiques optiques de ses composants, de leur géométrie (avec ou sans réflecteur, avec ou sans traitement de surface,…), et des conditions météorologiques spécifiques de l'application (Maghreb). La modélisation 2D d'un capteur sous vide a donc été développée par éléments finis (Comsol®), parallèlement à l'implantation d'un banc d'essai de capteurs conformes à la norme européennes EN12975. Ce banc a permis de valider le modèle 2D. Une fois cette modélisation acquise, une étude de sensibilité sur les paramètres optiques des composants du capteur ainsi que sur l'utilisation d'huile silicone comme fluide caloporteur a pu être menée. La figure 4.2b montre les résultats expérimentaux et simulés pour l'eau, ainsi que les résultats simulés pour l'huile silicone.

<u>B/ À l'échelle du procédé (systèmes localisés)</u>

Avant d'entreprendre une modélisation "fine" du réacteur, il est nécessaire de connaître approximativement la taille de celui-ci et d'estimer les différents flux de matière et de chaleur qu'il faudra lui apporter ou lui extraire. La modélisation du procédé a pour objectif de préciser les conditions thermodynamiques pour le fonctionnement (température des sources, cycle à mettre en œuvre) afin de construire le schéma du procédé qui conduira aux performances optimales. Cette étape permet en particulier de déterminer les débits de fluide, les puissances thermiques mises en jeu et les quantités de réactifs à mettre en œuvre. Le modèle obtenu peut également servir de base pour le contrôle optimal de l'installation et la définition des capteurs et actionneurs à mettre en place.

COMSOL Multiphysics® software) allows estimating and validating these assumptions. The optimal geometry has to maximize the heat sink and ensures that the temperature in any part of the reactive material is higher than the minimal value required by the reaction. The comparison between a full-cylinder reactor, a cavity reactor and a honeycomb reactor, involving the same volume of reactive material, is the first framework to establish this method. We aim to go on with the optimisation of thermochemical reactor for hydrogen production.

A.3/ AirCondMed

This European project (FP6) concerns a novel solar cooling process, coupling an optimized solar field with a cooling ejector system designed for Mediterranean climate and developed by university of Nottingham. PROMES is only involved in the solar part of the process. Two main tasks are devoted to PROMES : experimental test of existing collectors and optimization of vacuum collector through modeling and simulation. Concerning the first task, a test bench has been erected in the UMS-Cartech (figure 4.2a). This test bench allows testing collectors according to the European standard EN12975. It has also permitted to validate the model resulting from the second task. 2D modeling (including radiative, convective and conductive heat transfer) with finite elements method (comsol® software) have been performed in order to study vacuum collectors performances with several parameters: optical properties, heat transfer fluid properties and flow rate, meteo data. Optimization routes have been then proposed after validation of the model thanks to the test bench. Figure 4.2b presents experimental and simulated efficiency obtained for Cortec® collectors operating with water/glycol of silicon oil.



a)

B.1/ Système équivalent de Gibbs

L'expérience en modélisation dynamique des procédés de l'équipe TES a conduit au développement d'une méthodologie rigoureuse et générale pour la modélisation des procédés, issue de la thermodynamique des processus irréversibles. À chaque composant est associé un système équivalent à pression, température et éventuellement composition uniformes. Pour un tel système, l'équation de Gibbs s'applique et permet d'exprimer la production d'entropie par une combinaison bilinéaire du type flux x force, pour tous les processus apparaissant dans le composant. On en déduit alors des lois phénoménologiques linaires du type flux = L x force, le coefficient phénoménologique L étant déterminé sur une point de fonctionnement particulier. La méthode consiste à intégrer numériquement les bilans de masse, d'énergie et d'entropie au cours du temps, et de déduire de l'état extensif (M, U, S) ainsi obtenu l'état intensif du système équivalent (T, p, X) permettant d'exprimer à chaque instant les flux de chaleur, de matière, et la cinétique chimique au travers des lois phénoménologiques.
L'avantage de cette approche porte tout d'abord sur son caractère général : la définition du système équivalent de Gibbs est déduite d'une analyse de la variance. De plus, les réponses du modèle sont obligatoirement compatibles avec le 2nd principe puisque celui-ci apparaît explicitement dans le modèle. La précision de l'analyse thermodynamique des réponses couplant le 1er et le 2nd principe s'en trouve grandement améliorée, notamment pour des systèmes subissant des variations très rapides dans le temps. Enfin, il a été montré que l'on a toujours une équation redondante pour la détermination des conditions T, p, X, ce qui peut être très utile lorsque les équations d'état des réactifs utilisés sont fortement non linéaires.
Cette méthodologie de modélisation a été appliquée à plusieurs types de procédé en cours de développement dans l'équipe TES et détaillés dans les paragraphes suivants : procédés thermochimiques (Climsol, figure 4.3), et procédés thermohydrauliques (CHV3T et CAPILI). Elle a également permis de simuler un procédé thermochimique de production d'hydrogène (cycle Zn/ZnO) développé par l'équipe VED. À titre d'exemple, la figure 4.4 présente la production de Zinc simulée d'après les données météo de deux journées types, l'une correspondant à une journée ensoleillée, l'autre à une journée perturbée.

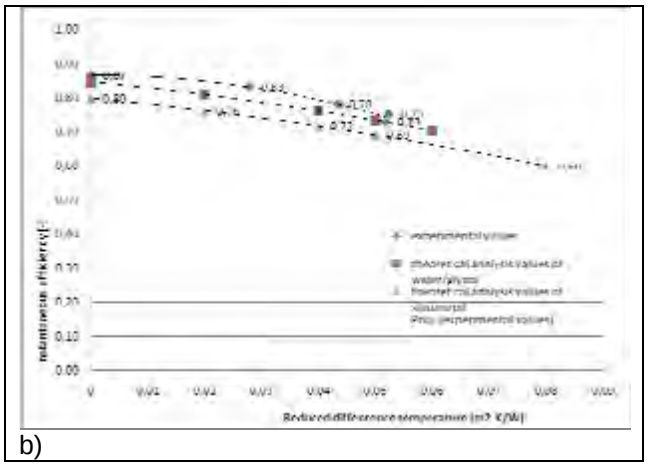

b)

Fig. 4.2 : *a*) Banc de test de capteurs solaires conforme à la norme *EN12975* b) Rendement vs T capteur sous vide

a) Solar collector test bench consistent with European standard EN12975. b) Simulated and experimental efficiency curves for vacuum solar collector.

B/ At the process scale

Before undertaking a "fine" modeling of a reactor, it is necessary to roughly know its size and to estimate the various flows of matter and heat exchanged with its surrounding. The process modeling aims to specify the thermodynamic operating conditions (temperature of the sources, cycles to implement) in order to build the flow sheet of the process which will lead to the optimal performances. In particular, fluid flows, thermal powers and quantities of reagents to be implemented are the key parameters to be evaluated. The model is also an efficient tool for optimal control of the process and the definition of the sensors and actuators to be set up.

B.1/ Equivalent Gibbs system

Former investigations dealing with dynamic process modeling lead us to propose a general and rigorous methodology, based on the thermodynamics of irreversible processes. For each unitary component of the process, an equivalent system is defined, assuming uniform temperature, pressure and composition. For such a system, the equation of Gibbs applies. That makes it possible to express the entropy production by a bilinear combination (flow x forces) for all the irreversible processes occurring in the component. Linear phenomenological laws are then deduces for each flux j (j = L x force). The phenomenological coefficient L is determined on a particular design point. The method consists in numerically integrating the mass, energy and entropy transient balances in the course of time. Intensive state of the equivalent system (T, p, X), required to evaluate heat flows, mass flows and kinetics rate, is obtained

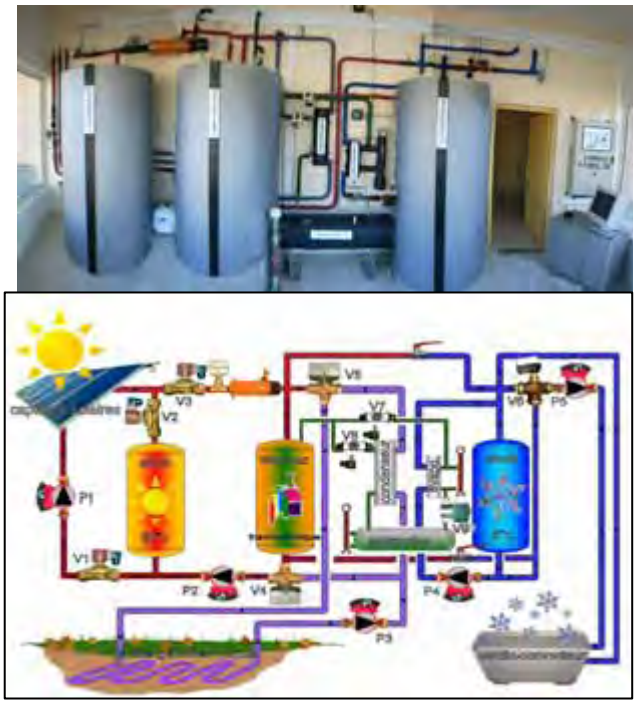


Fig. 4.3 : Pilote de demonstration de rafraichissement solaire CLIMSOL

CLIMSOL pilot plant for solar air-conditioning demonstration

B.2/ Systèmes nodaux

Chaque composant du procédé est supposé à pression et température uniformes, et est impliqué dans des échanges de matière et/ou chaleur avec des éléments internes ou externes au procédé. Le fonctionnement cyclique de l'ensemble impose une modélisation dynamique. La méthodologie est présentée ici dans le cas d'un procédé de transport de froid à distance basé sur un cycle cascade.

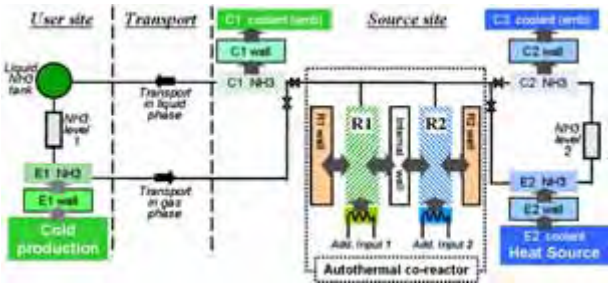


Fig. 4.5 : Composants du cycle cascade de transport de froid à distance pris en compte dans le modèle nodal.

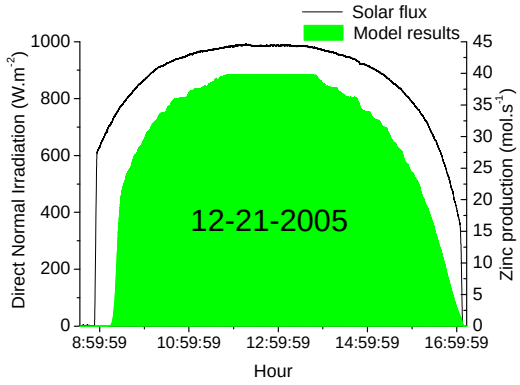
Components of the cascade cycle for cold transportation over long distance. Each component is a node of the modelling.

Seul l'évaporateur E1 (Fig. 4.5), réalisant la production de froid utile, est localisé sur le site utilisateur. Le reste du système (réacteurs R1, R2, condenseurs C1, C2, et E2) sont sur le site

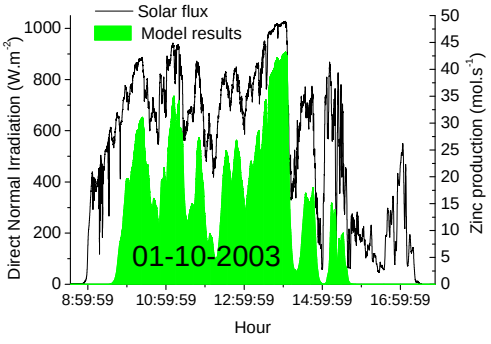
from the extensive state (M, U, S) at each time step.

The advantages of this method relate first to its general character: the definition of the equivalent system of Gibbs is deduced from an analysis of the variance. Moreover, the solution is always compatible with the 2nd Law of thermodynamics since this one appears explicitly in the model. Accuracy for the combined first and second law analysis are largely improved, in particular for systems undergoing of the very fast variations in time. Lastly, it was shown that a redundant equation always exists, whatever is the system, for the determination of the conditions T, p, X. It can be very useful when the equations of state of the reagents used are strongly nonlinear.

This methodology for modeling has been applied to several innovative processes currently developed by TES team and detailed in the following sections: thermochemical processes (Climsol, figure 4.3), et thermohydraulic processes (CHV3T et CAPILI) . It has also been successfully applied for the dynamic simulation of solar hydrogen production process (Zn/ZnO cycle) developed by VED team. As an example, Figure 4.4 displays the reduction rate of Zn0 to Zn simulated from meteo data in two cases: sunny day and cloudy day.



a)



b)

Fig. 4.4 : Production de Zinc (en mole/s) au cours deux journées types : a) fort ensoleillement, 21 décembre 2005, b) ensoleillement perturbé, 10 janv 2003.

Zinc production (mol/s) for two typical days: a) sunny day (December, 21,2005), b) cloudy day (Jan, 10 2003).

source. Le gaz est transporté entre les 2 sites. L'interaction dynamique entre les systèmes se fait au sein d'un "co-réacteur" associant thermiquement 2 réacteurs solide/gaz pendant *toutes les phases du cycle.* L'ensemble fonctionne, dans le cas idéal, de façon autotherme (c-a-d globalement adiabatique). La difficulté est due au fonctionnement cyclique de cet élément. Dans les phases intermédiaires, l'un des réacteurs doit débuter sa réaction afin de fournir/ évacuer l'énergie nécessaire au changement de T et p opératoires dans les deux réacteurs, puis celle requise par la réaction dans l'autre réacteur. La simulation de cet élément nécessite donc une très bonne connaissance des cinétiques de chaque réaction et de leurs variations avec les conditions opératoires, ainsi que les caractéristiques d'échange entre les deux réacteurs et leurs évolutions selon leurs avancements de réaction respectifs. Cet outil est en cours de validation sur la base d'expérimentations. Il sera utilisé en premier lieu pour analyser le comportement dynamique de cet élément original, puis pour optimiser son dimensionnement afin de réduire l'écart à l'autothermicité observé expérimentalement, et ainsi estimer les performances que l'on pourrait atteindre avec un tel procédé cascade de transport d'énergie thermique à longue distance.

B.2/ Nodal model

Each component of the system is supposed to be at uniform temperature and pressure, and it is involved in heat and mass exchanges with other components, inside or outside the system. Due to the cyclic working of the whole system, a dynamic simulation is required. The methodology is presented here for a cold transportation system involving a cascade cycle.

Evaporator 1 (see fig 4.5), performing to the cold production, is the only element on the user site. Reactor 1, condenser 1 and the whole system 2 are located on the source site. The gas is transported between the cycles. The dynamic connection between systems 1 and 2 is achieved by a "co-reactor" which ensures a thermal exchange between the 2 solid/gas reactors all over *all the phases* of the working cycle. Ideally, the two coupled reactors are supposed to work in an autothermal way (i.e. the co-reactor is adiabatic). The key problem is the autothermal cyclic working of the co-reactor: during the intermediate phase, one of its reactors has to carry on its reaction in order to supply (resp. absorb) the energy required to heat and pressurize (resp. cool and depressurize) both reactors. Then, it has to supply the energy needed by the reaction.

The simulation of such co-reactor calls for a very good knowledge of the kinetics of each reaction and their evolutions vs. T and P, and of the heat exchange parameters between reactors and their variation vs. the reaction advancement. This numerical toll is being validated using experimental results. It will be used first to analyse the dynamic behaviour of this original element, then to optimize its sizing in order to lower the deviation from the ideal autothermal working which has been highlighted by the experiments. Thus, we'll be able to estimate the performances that could reach such a cascade process for the thermal energy transportation over long distances.

4.2 Procédés de conversion et de transport de l'énergie

A/ Procédés thermochimiques : chauffage et rafraîchissement solaires

Les transformateurs thermochimiques étudiés ici associent deux équilibres monovariants :

- une réaction solide/gaz : <S.mG> + n(G)↔<S.(m+n)G>
- un équilibre liquide/vapeur : [G] ↔ (G)

Le solide S est un sel, le gaz G est H_2O ou NH_3.

Ces procédés trithermes (chaleur prélevée à T_b et T_h, restituée à T_m avec $T_b<T_m<T_h$) constituent une alternative aux systèmes bivariants à ab- ou adsorption (type NH_3/H_2O, H_2O/LiBr ou H_2O/zéolithe) pour le chauffage à T_m ou le

4.2 Processes for conversion and transport of energy

A/ Thermochemical processes : solar heating and refreshing

Thermochemical transformers studied here combine two monovariant equilibriums:

- a solid/gas reaction : <S.mG> + n(G)↔<S.(m+n)G>
- a liquid/vapour equilibrium : [G] ↔ (G)

The solid S is a salt, the gas G is H_2O or NH_3.

These trithermal processes (heat taken at T_b and T_h, recovered to T_m with $T_b < T_m < T_h$) constitute an alternative to bivariant systems as ab- or adsorption processes (type NH_3/H_2O, H_2O/LiBr or H_2O/zeolite) for house heating at T_m or refreshing at T_b with solar

rafraîchissement à T_b de l'habitat avec des capteurs solaires comme source de chaleur à T_h.

Deux couples réactifs sont particulièrement étudiés dans le cadre de deux projets ANR-Prebat (Clipcool et Orasol) : <$SrBr_2$.1-6H_2O>/(H_2O) et <$BaCl_2$.0-8NH_3>/(NH_3). Ils présentent des avantages et inconvénients complémentaires : H_2O est non toxique mais implique de faibles pressions dans le réacteur solide/gaz et donc *a priori* de fortes limitations en transfert de masse tandis que NH_3, toxique, permet du froid négatif (Figure 4.6). Dans les deux cas la source de chaleur à T_h (<80°C) est apportée par des capteurs solaires plans.

A.1 CLIPCOOL : chauffage et rafraîchissement avec le couple $SrBr_2/H_2O$

Le projet CLIPCOOL (2006-09, ANR) fait suite à une première réalisation d'un prototype de chauffage / rafraîchissement solaire financé par l'UE (2001-05, 5ème PCRDT). La réaction <$SrBr_2$.1-6H_2O> a été retenue car elle est compatible avec l'usage de capteurs solaires plans et avec les autres contraintes en température de l'application (Fig. 4.6) : chauffage à 35°C en demi-saison (avec $T_{ext} \geq 7$°C) et rafraîchissement à 18°C en été (avec $T_{ext} \leq 35$°C) par le plancher de l'habitation.

Pour la fonction chauffage, l'avantage essentiel de ce procédé thermochimique réside dans la possibilité de stocker sans perte une chaleur solaire excédentaire certains jours, pendant la phase de déshydratation / condensation, puis de la restituer d'autres jours pendant la phase d'évaporation/hydratation ; ceci limite l'usage coûteux et polluant de la source d'énergie auxiliaire.

Pour le rafraîchissement qui est la fonction principale visée dans ce projet, il n'y a pas de stockage, le système est dédoublé et fonctionne en opposition de phase : tandis qu'un 1er ensemble évaporateur/réacteur assure la production frigorifique, un 2ème ensemble réacteur / condenseur est en phase de régénération par les capteurs solaires. La puissance frigorifique visée est de 3 kW avec un volume de 0,4m^3 par réacteur incluant son condenseur/évaporateur. Par ailleurs le prototype sera conçu de façon à simplifier son industrialisation future par la société CLIPSOL (coordinateur du projet et fabricant français de capteurs solaires et planchers chauffants).

Le dimensionnement du réacteur, utilisant le modèle à deux fronts raides, vise à maximiser la capacité de stockage Es du réacteur, pour les puissance et volume fixés, en jouant sur divers paramètres de mise en œuvre qui conditionnent *in fine* la densité énergétique du composite D_{ec}, tels

collectors as a source of heat at T_h.

Two couples of reagents are studied in two projects ANR-Prebat (Clipcool and Orasol): <SrBr2.1-6H2O> / (H2O) and <BaCl2.0-8NH3> / (NH3). They have advantages and disadvantages: H_2O is non-toxic but involves low pressure in the solid / gas reactor and therefore *a priori* severe limitations on mass transfer while NH_3, toxic, permits cooling at negative temperature (Figure 4.6) . In both cases the source of heat at T_h (<80 ° C) is provided by flat solar collectors.

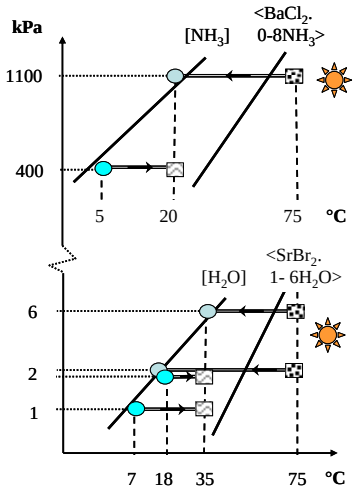


Fig. 4.6 : Conditions opératoires des transformateurs thermochimiques avec les couples $SrBr_2/H_2O$ et $BaCl_2/NH_3$.

Operative conditions of thermochemical transformers with $SrBr_2/H_2O$ and $BaCl_2/NH_3$ couples.

A.1 CLIPCOOL : heating and cooling with $SrBr_2/H_2O$ couple

The project CLIPCOOL (2006-09, ANR) follows a first realization of a prototype for solar heating / refreshing funded by the EU (2001-05, 5th FP). The reaction <SrBr2.1-6H2O> was chosen because it is compatible with the use of flat solar collectors and other temperature constraints of the application (Fig. 4.6): heating to 35 °C in mid-season (with Text ≥ 7 °C) and refreshing at 18 °C in summer (with Text ≤ 35 ° C) on the floor of the house.

For the heating function, the main advantage of this thermochemical process is the ability to store without losing a surplus of solar heat on some sunny days, during dehydration / condensation step, and recover it another cloudy day during the evaporation / hydration step. It limits the expensive and polluting use of the auxiliary power.

For refreshing, which is the main function of this project, there is no storage, the system is split and operates out of phase: a first whole of evaporator / reactor makes the cooling production, while a second whole of reactor / condenser is regenerated by solar collectors. The aimed cooling power is 3 kW with a volume of 0.4 m^3 per reactor, including its condenser / evaporator. Moreover, the prototype will

que la densité et la proportion de GNE dans le composite réactif, les épaisseurs du diffuseur Z_d, de l'échangeur et surtout de la couche de réactif Z_s (Figure 4.7).

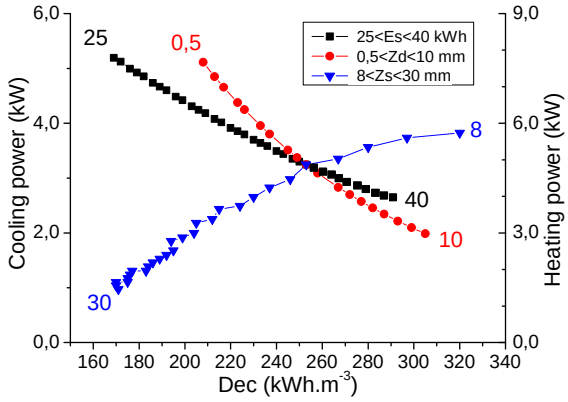


Fig. 4.7 : Puissances, frigorifique à 13°C à l'évaporateur ou calorifique à 35°C au réacteur, simulées par le modèle à deux fronts raides en fonction de la densité énergétique du composite réactif. Influence de divers paramètres autour du cas de référence où (D_{ec}, E_s, Z_d, Z_s, h_{sw}) = (253 kWh.m^{-3},38 kWh, 5 mm, 12 mm, 200 W.m^{-2}.K^{-1}).

Cooling and heating powers (13°C at the evaporator or 35°C at the reactor), simulated by the two sharp fronts model, function of the energetic density of the reactive composite. Influence of various parameters around the reference case.

A.2/ CLIMSOL : climatisation avec le couple $BaCl_2/NH_3$

Ce programme de recherche, précédemment soutenu par INTERREG IIIA et par l'ADEME, est actuellement financé dans le cadre de l'ANR-PREBAT (2006-09, ORASOL). Il s'inscrit dans un objectif de valorisation de l'énergie solaire thermique. Le projet CLIMSOL vise à étudier les performances d'un pilote, représentatif pour l'habitat, de rafraîchissement solaire par un procédé thermochimique solide/gaz couplé à des capteurs thermiques plans classiquement utilisés pour la production d'eau chaude sanitaire à 60°C ou le chauffage l'hiver.

Le procédé thermochimique repose sur le couplage d'un processus de changement d'état liquide/gaz d'un réfrigérant (NH_3) et d'une réaction chimique entre un solide réactif ($BaCl_2$) et ce gaz. Son fonctionnement est intrinsèquement discontinue car cyclique et donc bien adapté à la fonction stockage/transformation de l'énergie solaire. Le procédé comporte classiquement deux phases réactives principales (jour/nuit) réalisées sous des contraintes thermodynamiques différentes (Fig. 4.6) : une phase diurne de régénération (ou plus spécifiquement de stockage de la production d'énergie) suivie de la phase nocturne de production de froid. Au cours de la

be designed to simplify its future industrialization by the company CLIPSOL (project coordinator and french manufacturer of solar heating collectors and floors).

The design of the reactor, using the two fronts model, aims to maximize storage capacity E_s of reactor, for given power and volume, playing on various implementation parameters as the density and proportion of ENG in the reactive composite, the thickness Z_d of the gas diffuser, and especially the thickness Z_s of the reactive layer. These parameters fix *in fine* the energetic density of the composite D_{ec} (Figure 4.7).

A.2/ CLIMSOL : climatisation avec le couple $BaCl_2/NH_3$

This research program which has previously been supported by an european contract INTERREG IIIA is currently funded in the framework of the ORASOL (ANR-PREBAT project) and by ADEME agency. This research topics falls under an objective that aims at seeking solutions that promote and upgrade thermal solar energy. The project CLIMSOL focuses on studying the performances of a solar air-conditioning pilot plant representative for the habitat, based on a solid/gaz thermochemical sorption process driven by flat plate solar collector, classically used for the production of domestic hot water at 60°C.

The thermochemical sorption process rests on the coupling of the liquid/gas phase change of a refrigerant (NH_3) and a chemical reaction between a reactive solid ($BaCl_2$) and this refrigerant. Its functionning mode is intrinsically discontinuous and cyclic and is thus well adapted to the storage/transformation function of solar energy. The process classically comprises two main reactive phases that are carried out under different thermodynamic constraints (Fig. 4.6) : a diurnal regeneration phase followed by the useful production of cold during the night phase. During the first phase, the heat supplied to the reactor in the range of 50 to 75°C by the flat plate solar collectors enable the decomposition reaction of the reactive salt which releases the reactive gas that condenses in a condenser and accumulated at ambiant temperature of a geothermal sink (20°C). When there is a surplus of solar energy, this one can be stored at 80°C by melting a phase change material (waxe) for either enabling a faster heating of the reactor during the morning, or for domestic hot water production The night phase of cold production consists in cooling the reactor which reabsorbs chemically the reactive gas that evaporates in the evaporator and thus producing the cold. The produced cold at 0°C is stored in an other PCM that solidifies below 4°C, in order to be delivered according to the cooling demand all along the day by ventilo-convectors.

phase diurne de régénération, l'énergie thermique délivrée par les capteurs à 50-75°C est utilisée pour chauffer le réacteur puis décomposer le réactif solide qui libère le gaz réfrigérant se condensant dans le condenseur à la température ambiante d'un puits géothermique (20°C). Lorsque qu'il y a surplus d'énergie solaire, celle-ci peut être stockée à 80°C dans un matériau à changement de phase (paraffine) pour soit favoriser un chauffage plus rapide des réacteurs le matin, soit pour la production d'eau chaude sanitaire. La phase nocturne de production de froid consiste à refroidir le réacteur qui réabsorbe chimiquement le gaz réfrigérant s'évaporant dans l'évaporateur produisant ainsi le froid. Le froid produit à 0°C est stocké dans un matériau à changement de phase à 5°C pour être délivré selon la demande tout au long de la journée par des ventilo-convecteurs.

Une analyse des résultats expérimentaux acquis sur une période d'été conduit à un rendement de captation de 50% pour les capteurs solaires et un COP du procédé de 30 à 40% en production de froid à 4°C. La Figure 4.8 montre une productivité frigorifique de 800 à 1200 Wh froid/m²capteur/jour : environ 20% de l'énergie solaire incidente est transformé en froid.

The analysis of the experimental results carried out on the summer period leads to an efficiency of 50% for the solar collectors and a process COP ranging from 30% to 40% in cold production at 4°C. Figure 4.8 shows a specific daily cooling capacity of the pilot of 800 to 1200 Wh of produced cold per m² of flat plate solar collector : about 20% of the solar energy is converted daily in cold.

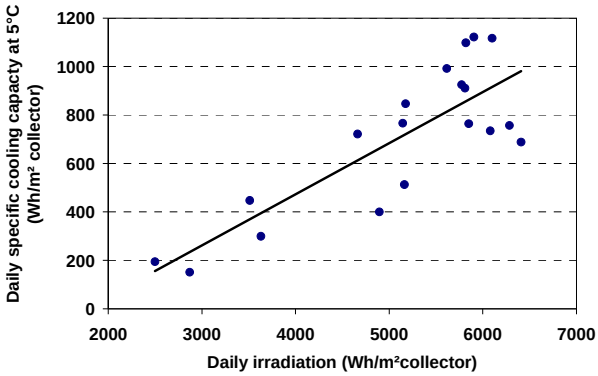


Fig. 4.8 : Productivité frigorifique solaire à 5°C de l'installation expérimental en fonction de l'ensoleillement journalier.

Specific solar cooling capacity at 5°C of the pilot as a function of the daily solar irradiation.

B/ Procédés de transport

Dans cette application innovante des cycles thermochimiques, le transport d'énergie thermique est assuré par le biais d'un transport de gaz réactif associé à des processus respectivement endo- ou exothermique sur site source ou utilisateur. La pertinence de tels procédés a été démontrée pour le transport d'énergie thermique sur des distances supérieures à 10 km (Figure 4.9).

Le concept de cycle cascade associant plusieurs cycles thermochimiques est particulièrement intéressant car il est permet une fonctionnalité innovante et à fort potentiel d'application: la revalorisation de chaleur. Ces cycles cascade sont plus complexes car ils impliquent le couplage thermique de deux réacteurs en un "co-réacteur" globalement autotherme car fonctionnant sans source externe (idéalement).

La gestion de cet élément autotherme, jamais étudié en lit fixe, constitue un problème scientifique très original, et est un point crucial dans ce procédé cyclique. Nous avons démontré que le fonctionnement réel impliquait un écart à l'autothermicité inévitable. En effet, il existe une dissymétrie des énergies en jeu entre les deux phases du cycle, essentiellement due au fait que le solide n'étant pas au même taux d'avancement, la chaleur sensible du gaz adsorbé diffère d'une phase à l'autre. Cette énergie, habituellement négligée, induit un écart à l'autothermicité qui se cumule au cours des cycles. D'autres facteurs

B/ Transport processes

In this innovative application of thermochemical processes, the transportation of heat is implemented by means of the transportation of a gas involved in endo or exothermal processes, respectively on source and user sites. The relevance of heat transportation systems by means of sorption systems has been demonstrated for source/user distances over a minimal value (~10 km, Figure 4.9).

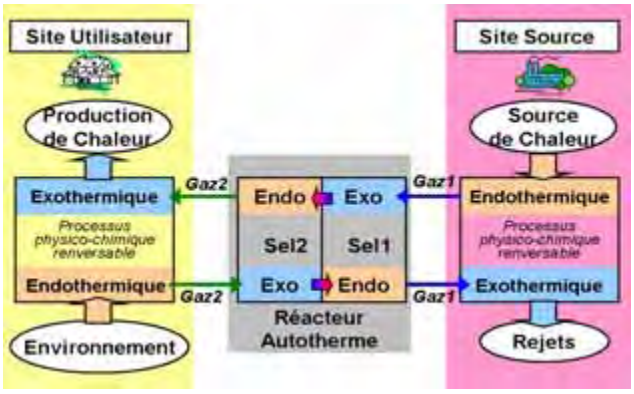


Fig. 4-9 : Cycle cascade. Les 2 réacteurs du co-réacteur autotherme sont connectés sur l'ensemble du cycle, chacun étant successivement le siège d'une synthèse exothermique puis d'une décomposition endothermique séparées par des phases intermédiaires non-réactives.

Cascade cycle : the 2 reactors of the autothermal co-reactor are connected all over the cycle. An exothermal synthesis then an endothermal decomposition occurs in each of them. An intermediate phase is required between these two reactive phases.

(pertes, chaleurs sensibles réacteurs..) peuvent accroître cet écart à l'autothermicité.

Un prototype de co-réacteur autotherme (Figure 4.10), de conception simple (réacteurs imbriqués) a été expérimenté en 2007 afin d'analyser le fonctionnement cyclique de cet élément clé.

Cette expérimentation a démontré un fonctionnement cyclique des deux éléments du co-réacteur très satisfaisant, en particulier des phases intermédiaires très courtes. Cependant, l'écart à l'autothermicité expérimental (donc l'appoint) est nettement supérieur à la valeur calculée (~24% au lieu de 7%). Ceci est dû à des temps de réaction nettement plus importants que prévus, amplifiant l'impact des pertes thermiques (en noir ci-dessous) sur l'écart à l'autothermicité.

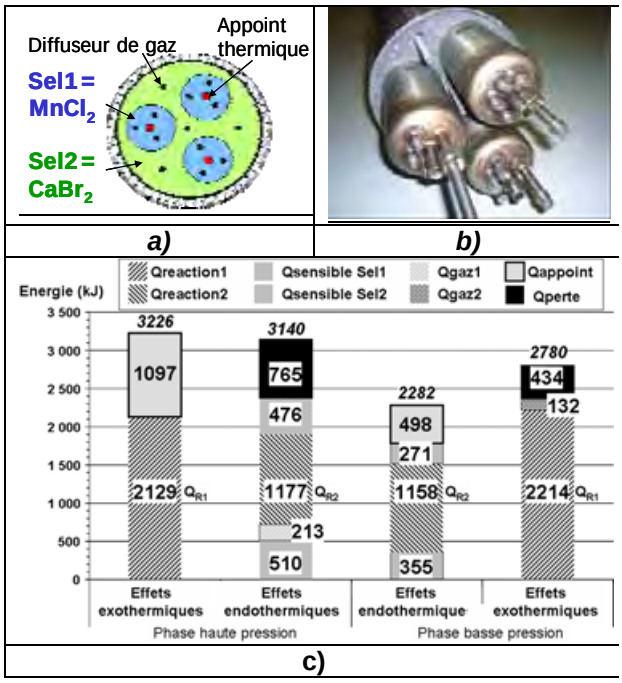


Fig. 4.10 : a) coupe du co-reacteur
b) Prototype avec tubes-réacteur $MnCl_2$ fermés et réacteur $CaBr_2$
c)Energies en jeu au cours d'un cycle de fonctionnement du réacteur autotherme

Prototype of an autothermal co-reactor
a) & b) experimental co-reactor ($MnCl_2$ tubes are closed in b)
c) Energies involved during one cycle of autothermal reactor working

Ces résultats mettent en évidence l'impact de la cinétique de réaction sur les performances énergétiques du co-réacteur. Il est donc impératif d'améliorer la conception du co-réacteur afin de minimiser la limitation des transferts de matière et de chaleur sur la cinétique des réactions.

Dans cet objectif, une conception de type constructal d'un tel co-réacteur autotherme a été proposée. Il est composé de modules élémentaires, déterminant la durée de cycle, associé en parallèle en un co-réacteur constructal, modulable selon la puissance totale requise. Sa

The original concept of cascade cycles that couples several processes in a thermal cascade allows the upgrading of low-grade heat. It is very interesting with regards to the huge potential of waste heat that could be recovered. Such cascade cycles are more complex as they involve the thermal coupling of two reactors in "a co-reactor". This co-reactor working is autothermal as it does not require any external heat source (in ideal working mode). Moreover, it has to work in such autothermal mode in both phases of the cyclic working of the process. Such fixed bed co-reactor has never been investigated and it is a very original scientific problem.

We have demonstrated that the real working deviates from the ideal autothermal working because of the differences in the energies involved in each phase of the cycle: the sensible heat of the reactive material differs from one phase to the other as the reaction advancement and therefore the mass of gas included in the solid material also differ. From cycle to cycle, this effect increases the deviation from ideal autothermal working. Moreover, some others at transfers (losses, thermal mass of the reactor..) can increase this deviation.

A co-reactor prototype (Figure 4.10), based on two integrated reactors, has been experimented in 2007 in order to analyse the working of this key component. Thus, this work demonstrated a very satisfactory cyclic working of the co-reactor, involving very short intermediate phases. However, the deviation from autothermicity is significantly higher than predicted by simulations (~24% instead of 7%). These results from reaction times that were strongly longer as foreseen, and thus the thermal losses to the ambient (black part, fig.4.10) were much higher than foreseen.

These results highlight the effect of the kinetics on the energy efficiency of the co-reactor. Thus, we have to strongly improve the design of the co-reactor in order to reduce the heat and mass transfer limitation and to enhance the overall reaction rate.

In that aim, a constructal design of the co-reactor was proposed. It includes several elemental components that define the duration of the cycle. These components are link in parallel way to form the co-reactor. The number of components defines the total power. The construction of such constructal solid -gas reactor (similar to a plate exchanger) is still challenging.
An efficient design should allow to lower the deviation from autothermicity (<10%), and, furthermore, some heat recoveries within the process (between hot inlet and cold outlet gas) should reduce this gap.

Therefore, such co-reactor can be managed with an acceptable additional energy use.

Previous works have demonstrated that the reactants are the bottleneck of such processes.

réalisation (type échangeur à plaque) n'est technologiquement pas encore résolue.

Une telle conception permettrait d'atteindre un écart à l'autothermicité modéré (<10%), et de plus, minimisable par des récupérations de chaleur internes. Ce co-réacteur semble donc gérable à un coût énergétique acceptable.

Les travaux antérieurs ont démontré le verrou constitué par les réactifs. Avant d'approfondir ce point, il est nécessaire d'affiner l'analyse de la pertinence de ces procédés selon les processus en jeu, les utilités (froid, chaleur), les températures de ces utilités et des sources, les distances de transport, et de les confronter aux procédés classiques de transport d'énergie (réseau électrique couplé à une pompe à chaleur, transport par chaleur sensible ou latente…). C'est l'objet du projet VALOTHERM du PI ENERGIE-2 CNRS (07-10) 'Evaluation comparative des technologies de transport d'énergie à longue distance pour la revalorisation de rejets thermiques basse température'.

Une méthodologie générale d'évaluation des procédés de transport de chaleur/froid est en cours de développement. Elle est basée sur une analyse thermodynamique approfondie, permettant d'évaluer les performances des procédés de transport d'énergie envisagés, tous sur le même critère et quelle que soit la forme de l'énergie transportée (chimique, mécanique…). Ensuite, on abordera une analyse plus concrète par des études de cas. Il devra émerger des conclusions sur la pertinence de chaque procédé dans l'objectif du transport d'énergie à longue distance et selon les classes de sources/besoins ciblées. Ces conclusions orienteront les décisions sur l'évolution de ce thème de recherche.

C/ Procédés thermo-hydrauliques

Il s'agit de nouvelles machines dithermes, motrices ou réceptrices et de leurs associations en cascade thermique ou en couplage mécanique ou hydraulique. Les fluides de travail sont des corps purs ou mélanges azéotropiques (hydrocarbures, HFC, H_2O, …) qui décrivent des cycles proches, voire confondus avec le cycle de Carnot (moteur ou récepteur). À la différence des cycles à gaz (Stirling par exemple), les étapes d'échange de chaleur avec l'environnement se font avec changement d'état liquide / vapeur du fluide de travail, comme pour le cycle de Rankine, et donc avec de hauts coefficients de transfert. La difficulté technique de l'échange de travail avec l'environnement pendant les étapes de compression et de détente isentropiques des mélanges biphasiques liquide / vapeur du fluide de travail est contournée en passant par

Before deeply investigating such topic, we decided to refine the analysis of the relevance of such heat transportation systems according to the process, the utilities (cold, heat..) , the temperatures required by the users and the sources, and the transportation distance… Moreover, such processes have to be compared with classical ways of transporting energy for similar applications (electric network coupled with a heat pump, transportation by latent or sensible heat,…). It's the aim of the project supported by the CNRS program ENERGIE-2 (07-10) VALOTHERM 'Comparative assessment of systems for the energy transportation over long distances for the recovery of low grade waste heat'

A general method for the assessment of processes for heat/cold transportation is being developed. A thorough thermodynamic analysis allows evaluating the performances of all the energy transportation systems on the same criteria whatever is the kind of energy (chemical, mechanical..). Then, we'll carry on a practical analysis based on case study. We'll try to conclude about the relevance of each system of long distance energy transportation according to the range of sources/demands. Such conclusions will allow making a decision about the further work directions of this research topic.

C/ Thermo-hydraulic processes

They are new 2-thermal machines, motor or receiver and their associations such thermal cascade or mechanical or hydraulic coupling. The working fluids are pure or azeotropic mixtures (hydrocarbons, HFC, H_2O,…) that describe cycles very close or even confused with Carnot's cycle (engine or receiver). Unlike the gas cycles (Stirling, for example), steps of heat exchange with the environment imply liquid / vapour phase changes of the working fluid, as in the Rankine's cycle, and therefore with very good transfer coefficients. The technical difficulty of exchanging work with the environment during the stages of isentropic compression and volumic expansion of biphasic liquid / vapor mixtures of the working fluid is circumvented by passing through a fluid transfer, which plays the role a piston fluid. Two patents were deposited on these processes, the first about the more versatile (CAPILI) and the second on a variant of trithermal association (CHV3T).

C.1/ CHV3T: trithermal hydraulic compression of vapour.

This process consists to transfer work by an original way between a power machine (noted M) operating between the temperatures T_h and T_{mM} (necessarily $T_h > T_{mM}$) and a receiver machine (noted R) operating between the temperatures T_b and T_{mR} (with $T_{mR} > T_b$). This quadri- or tri-thermal

l'intermédiaire d'un liquide de transfert qui joue le rôle d'un piston fluide. Deux demandes de brevet sont déposées, l'une sur le procédé le plus polyvalent (CAPILI) et l'autre sur une variante d'association tritherme (CHV3T).

C.1/ CHV3T : Compression hydraulique de vapeur tritherme.

Ce procédé consiste à transférer de façon originale le travail entre une machine motrice (notée M) fonctionnant entre les températures T_h et T_{mM} (avec nécessairement $T_h > T_{mM}$) et une machine réceptrice (notée R) fonctionnant entre les températures T_b et T_{mR} (avec $T_{mR} > T_b$). Ce système quadri- ou tri-therme (si $T_{mM} = T_{mR} = T_m$) délivre du froid à T_b ou de la chaleur à T_m avec amplification (COA>1) en ne consommant que de la chaleur à "haute" température T_h, éventuellement fournie par des capteurs solaires.

Chaque machine (M ou R) est constituée d'éléments classiques, condenseur, évaporateur, bouteille séparatrice, mais aussi d'au moins un cylindre dit "de transfert" CT rempli, en proportion variable au cours du cycle, par le fluide de travail (G_M ou G_R) à l'état gazeux en partie supérieure et par un liquide également dit "de transfert" LT en partie inférieure (Figure 4.11 a). Des électrovannes contrôlent la communication entre ces différents éléments. G_M et G_R sont insolubles dans LT qui par ailleurs a une faible tension de vapeur. Le fluide LT en se déplaçant tel un piston liquide permet un transfert de travail à pression constante (P_h puis P_b) entre les machines M et R pendant les phases isothermes des deux cycles (Figure 4.11 ab).

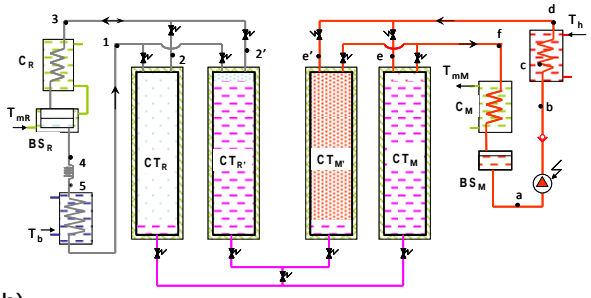
Il existe plusieurs variantes du système CHV3T selon que la récupération d'énergie pendant les phases de pressurisation / dépressurisation des cycles est plus ou moins importante. Ces récupérations se font par mise en communication des cylindres de transfert à pressions différentes soit à l'intérieur de chaque machine via la phase gazeuse (variante WG), soit entre machines via le fluide LT (variante WL), les deux variantes pouvant se combiner (WLG). Plus ces récupérations internes sont efficaces plus les COP et COA du système CHV3T se rapprochent de ceux de la machine de Carnot tritherme. Toutefois et de façon analogue avec les récupérations internes de chaleur dans les cycles Stirling, les récupérations d'énergie ne peuvent pas être totales avec ce procédé.

La variante CHV3T-WL décrite dans les figures 4.11 a et b semble être le meilleur compromis coût/efficacité. Pour valider ce nouveau concept un prototype destiné au rafraîchissement solaire pour l'habitat doit être réalisé dans le cadre d'un contrat industriel. Une simulation en dynamique du system (if $T_{mM} = T_{mR} = T_m$) gives cold at T_b or heat at T_m with amplification (COA > 1) by consuming only heat at "high" temperature T_h, which may be provided by solar collectors.

Each machine (M or R) is composed of classic elements, condenser, evaporator, separating bottle, but at least one vessel called "transfer cylinder" CT which is filled, in various proportions during the cycle, with the working fluid (G_M or G_R) at a gaseous state in upper part and a liquid also called "liquid of transfer" LT at the bottom (Figure 4.11 a). The valves control the communication between these different elements. G_M and G_R are insoluble in LT and this last one has a low saturated vapor pressure. The fluid LT by moving like a liquid piston allows a transfer of work at constant pressure (P_h then P_b) between machines M and R during the isothermal phases of two cycles (Figure 4.11 ab).

There are several versions of the system CHV3T depending on the more or less important energy recovery during the pressurization / depressurization steps of cycles. These recoveries are made by connecting the transfer cylinders at different pressures either inside each machine *via* the gas phase (variant WG), or between machines *via* the fluid LT (variant WL). The two variants may be combined (WLG). The more efficient are these internal recoveries, the closer are COP or COA of the CHV3T system referring to those of the trithermal Carnot's machine. However, similarly with internal heat recovery in Stirling's cycles, energy recovery cannot be total with this process.
The variant CHV3T-WL described in figures 4.11 a and b seems to be the best compromise cost-effectiveness. To validate this new concept a prototype of house solar refreshing must be made under a contract industry.

a)



b)

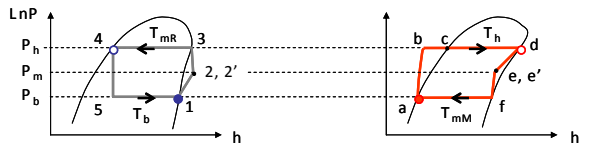


Fig 4.11 : a) Schéma de principe du système CHV3T, variante WL.
b) Représentation des cycles moteur (abcdef) et récepteur (12345) dans le diagramme LnP *vs* h.

a) Fundamental schema of the system CHV3T- WL .
b) Drawing of motor cycle (abcdef) and receiver cycle (12345) in the diagram LnP vs h

système par le modèle de Gibbs équivalent permet de dimensionner précisément le prototype et d'estimer ses performances futures. Par exemple dans la figure 4.12 en retenant le cyclobutane (G_M) et l'isobutane (G_R) comme fluides de travail (des HFC non inflammables sont à l'étude), un régime permanent s'établit en moins d'une minute et, pour une production frigorifique moyenne de 5,5 kW à 13°C, la puissance que doit délivrer les capteurs solaires est de 14 kW à 64°C. Cela correspond à un COP moyen du système de 39%, soit 42% du COP tritherme de Carnot (avec T_m = 37°C) et nécessite 20m^2 de capteurs solaires plans (Vaillant VFK990).

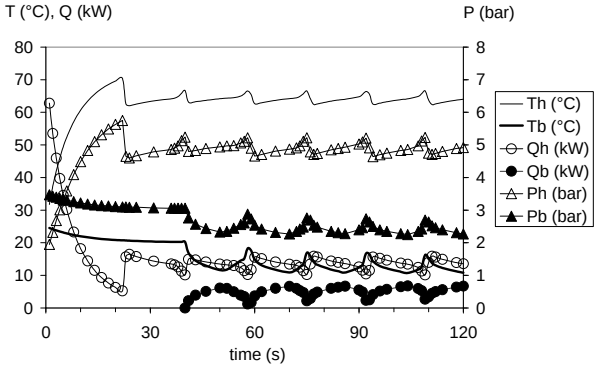


Fig 4.12 : Simulation en dynamique du système CHV3T. Températures, pressions et puissances thermiques échangées dans les évaporateurs moteurs (indice h) et récepteur (indice b).

Simulations of the system CHV3T versus time. Temperatures, pressures and heat power exchanged in evaporators of the motor (subscript h) and receiver (subscript b).

A dynamic simulation of the system by the Gibbs's equivalent model allows to an accurate dimensioning of the prototype and an estimating of its future performances.

For example in Figure 4.12 retaining the cyclobutane (G_M) and isobutane (G_R) as working fluids (non-flammable HFCs are under study), quasi-steady state is reached with less than one minute and, for a mean cooling production of 5.5 kW to 13 °C, the required power of solar collectors is 14 kW at 64 °C. This corresponds to an average COP system of 39% or 42% of trithermal Carnot's COP (T_m = 37 °C) and requires 20m^2 of flat solar collectors (Vaillant VFK990).

C.2/ CAPILI : Carnot à piston liquide

La machine ditherme CAPILI reprend l'idée principale du système CHV3T, à savoir l'échange de travail par l'intermédiaire d'un liquide de transfert. Pour l'essentiel cet échange intervient avec l'environnement par l'intermédiaire d'un convertisseur hydraulique/mécanique et/ou électrique. Le schéma de principe d'un Capili moteur avec un moteur hydraulique MH couplé à un alternateur ALT est donné à la figure 4.13.

Ce procédé est plus polyvalent et potentiellement plus performant que le procédé CHV3T. Il peut fonctionner en modes moteur (cogénération électricité et chaleur possible) ou récepteur (pompe à chaleur). Des associations en cascade thermique (c'est-à-dire échange de chaleur entre le condenseur d'une machine et l'évaporateur d'une autre) permettent d'obtenir des grandes amplitudes de température entre les sources et puits de chaleur tout en ayant des amplitudes de pression raisonnables à l'intérieur de chaque machine. Enfin le couplage mécanique (et non hydraulique comme avec le CHV3T) associant une machine CAPILI motrice et une

C.2/ CAPILI: Carnot's machine with liquid piston

The dithermal machine CAPILI has the same main novelty of the CHV3T system, namely the exchange of working through a liquid transfer. This exchange with the environment occurs by a hydraulic / mechanical and/or electric converter. The schematic diagram of a CAPILI engine with a hydraulic motor MH coupled with an alternator ALT is shown in Figure 4.13.

This process is more versatile and potentially more efficient than the process CHV3T. It can operate in modes engine (cogeneration of electricity and heat possible) or receiver (heat pump). Some associations as thermal cascading (ie heat exchange between the condenser of a machine and the evaporator of another) can obtain large amplitudes of temperature between heat sources and sinks while with reasonable amplitudes of pressure inside each machine. Finally, the mechanical coupling (and not hydraulic as with the CHV3T) involving a power CAPILI and a receiver CAPILI serves as heating (with amplification) and refreshing from a heat source, including solar. This possible trigeneration (electricity, heat and/or cold) has been studied in an exploratory project

machine CAPILI réceptrice assure les fonctions de chauffage (avec amplification) et rafraîchissement à partir d'une source de chaleur, solaire notamment. Cette possibilité de trigénération (électricité, chaleur et/ou froid) a fait l'objet d'un projet exploratoire (TrigéBât, 2007) dans le cadre du programme énergie du CNRS.

La machine CAPILI (motrice ou réceptrice) présente deux variantes principales, qualifiées de 1er ou 2ème type. Les machines de 2ème type sont très proches, voire confondues avec les machines de Carnot motrice ou réceptrice, c'est-à-dire que le fluide de travail décrit idéalement deux isothermes et deux isentropes. Les machines de 1er type sont plus simples techniquement mais au détriment de l'efficacité ; par exemple pour le cycle moteur (Figure 4.13) il y a pressurisation du liquide saturé (étape a→b) et non d'un mélange biphasique ce qui induit une irréversibilité due à l'introduction d'un liquide sous-refroidi dans le générateur de vapeur (étape b →b_l).

Les performances de quelques machines ou associations de machines CAPILI ont été évaluées sur la base de bilans enthalpiques en quasi-statique. Rapportées aux machines de Carnot correspondantes (à mêmes températures extrêmes des fluides de travail) les efficacités de ces différentes machines CAPILI, c'est-à-dire les rapports de rendements, COP ou COA selon l'utilité visée, sont très bonnes : entre 77 et 100%.

Toutefois ces efficacités ne rendent compte que du travail délivré par le liquide de transfert. La transformation de cette énergie « hydraulique » en énergie utilisable sous forme « mécanique » pour une autre machine réceptrice ou sous forme « électrique » se fera avec un rendement inférieur à 1. Différents convertisseurs sont envisageables : générateur électrique linéaire intégré dans la canalisation reliant les cylindres de transfert CT et CT', moteur hydraulique raccordé à un alternateur (comme dans la figure 4.13), vérin double effet avec une articulation bielle/manivelle, etc...

Une maquette de laboratoire d'un moteur CAPILI de 1er type de faible puissance (100 W) est en cours de réalisation. Elle fonctionnera entre les températures T_h de 90°C et T_b de 30°C avec le n-butane comme fluide moteur. Le rendement hydraulique/thermique devrait atteindre 12,9% soit 78% de celui de la machine de Carnot. Toutefois, le rendement de la chaîne de conversion hydraulique/mécanique/électrique ne sera que de 45%. Avec la même technologie mais avec une température T_h supérieure (140°C) compatible avec des capteurs solaires sous vide, et donc avec des écarts de pression (P_h – P_b) plus importants, on peut obtenir un rendement global (électrique/thermique) de 14% soit tout à fait concurrentiel avec la filière photovoltaïque.

(TrigéBât, 2007) of the Energy Program of the CNRS.

The machine CAPILI (power engine or receiver) presents two main variants, called the 1st or 2nd type. The 2nd type machines are very close, even confused with corresponding Carnot's machines, ie the working fluid describes ideally two isotherms and two isentrops. The 1st type machines are more technically simple but less efficient ; for example (Figure 4.13) in the cycle engine the pressurization of a saturated liquid and not a biphasic mixture (step a → b) induces an irreversibility due to the introduction of a under-cooled liquid in the steam generator (step b → b_l).

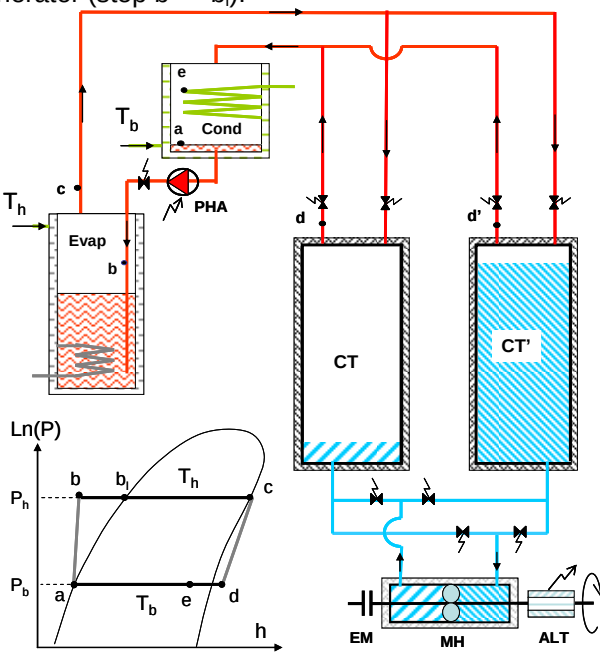


Fig 4.13 : Schéma de principe du moteur CAPILI de 1er type et cycle suivi par le fluide de travail dans le diagramme de Mollier.

Fundamental schema of the CAPILI motor of 1st type and the cycle of the working fluid in the Mollier's diagram.

The performances of some machines CAPILI or their associations were evaluated by energy balance in steady state. By referring to the corresponding Carnot's machines (same extreme temperatures of working fluids) the efficiencies of these different machines CAPILI, ie ratios of yields, or COP or COA according to the utility, are very good : between 77 and 100%.

However, these efficiencies reflect only the work issued by the fluid transfer LT. The transformation of this "hydraulic" energy in usable energy under "mechanical" form for another receiver or under "electric" form will take place with a yield lower than 1. Different converters are possible: electric linear generator integrated into the pipe between the transfer cylinders CT and CT ', hydraulic motor connected to a generator (as in the figure 2.3.13), cylinder with a double effect articulation rod / crank, etc. ...

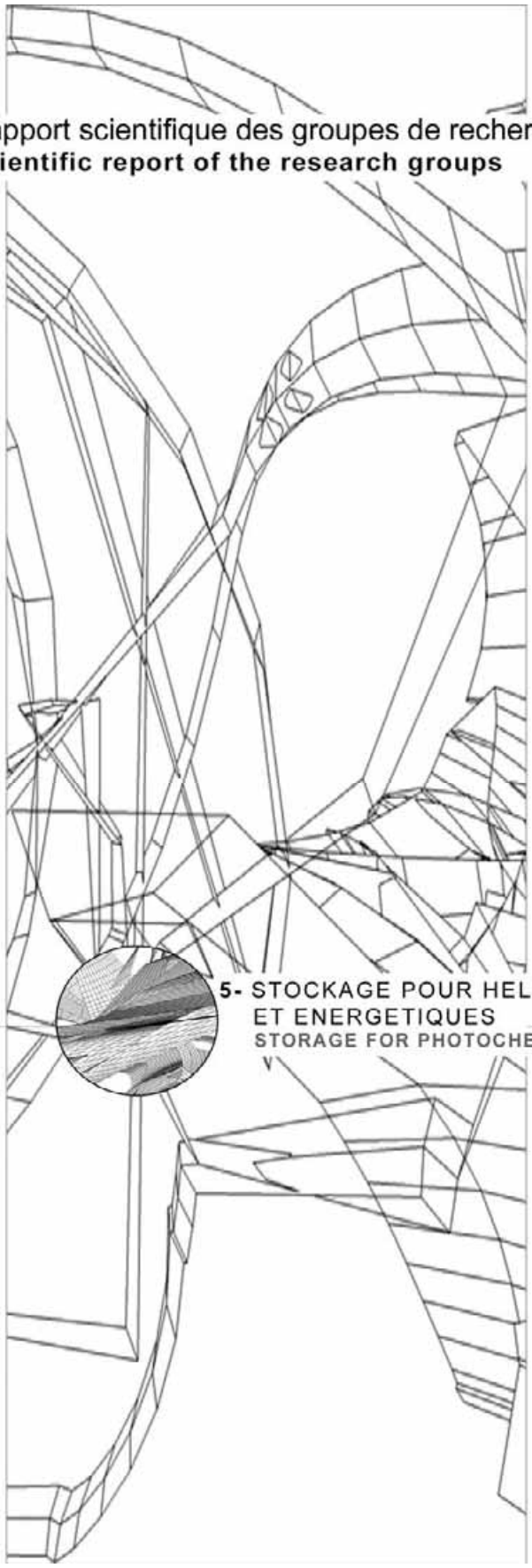
A laboratory bench of an engine CAPILI 1st type of low power (100 W) is underway. It will operate between the temperatures T_h of 90 °C and T_b of 30 °C with n-butane as a working fluid. The yield of expected thermal/ hydraulic conversion will reach 12.9%, i.e. 78% of the Carnot's machine. However, the performance of the chain of conversion hydraulic / mechanical / electrical will be only 45%. With the same technology but with a higher temperature T_h (140 °C) compatible with solar collectors at vacuum tubes, and therefore with pressure gaps (P_h - P_b) most important, you can get a total efficiency (electrical / thermal) of 14% which is quite competitive with the photovoltaic conversion efficiency.

Axe 2 : CONVERSION, STOCKAGE et TRANSPORT de l'ENERGIE

Groupe de recherche 4 : THERMODYNAMIQUE, ENERGETIQUE ET SYSTEMES REACTIFS

Participants	4-1	*Permanents* : S. Mauran, N. Mazet, P. Neveu, D. Stitou. *Doctorants* : Y. Azoumah, J. Berthiaud, N. Le Pierrès, M. Martins, S. Tescari.
	4-2	*Permanents* : S. Mauran, N. Mazet, P. Neveu, D. Stitou ; G. Hernandez (1/2) *Doctorants* : J. Berthiaud, H. Lahmidi, N. Le Pierrès, M. Martins, G. Rambaud.
Collaborations	4-1	- M.Sorin (Canmet, Canada) - A. Lallemand (CETHIL) - D.Tondeur (LSGC) - M. Feidt (LEMTA) - L. Luo, N. Le Pierres (LOCIE) - Michel Pons (LIMSI) - A. Bejan (Duke University, USA) -Yao AZOUMAH (2IE, Ouagadougou) - D.Menard (Veolia)
	4-2	- K. Hassouni (LIMHP, Villetaneuse) - Ph. Marty (LEGI, Grenoble) - F. Cuevas, M.Latroche (LCMTR, Thiais) - F. Penot, D.Lemonier (LET – ENSMA) - F.Monchoux, B.Lartigue (PHASE, Toulouse) - J.L Joly, S.Dutour (LE,Toulouse) - F. Lanzetta (Satie . Belfort) - M.Prévond (CNAM. Paris) - S. Riffat (University of Nottingham, UK) - S. Varga (IDMEC, Porto) - C. Bouden (ENIT Tunis) - F. Lucas (LPBS, St-Pierre La Réunion) - J.Castaing (Latep, Pau) - D. Chèze (Clipsol. Aix les bains) - P. Papillon (INES-CEA. Chambéry) - A.Dominguez (Dominguez Energie) - R.Z. WANG, Yong LI (SJTU Shanghai)
Contrats	4-1 & 4-2	- Froid Solaire (PIEnergie1 CNRS) 2002-05 - Production de Froid rapide (TECHNICE) 2004-2005 - Rafraichissement de batiments (FBI-ICO) 2005-2006 - HYMET (AC Energie CNRS-MRNT) 2003-05 - H2-THERM (AC Energie CNRS-MRNT) 2003-05 - Froid basse temperature (Ademe-Technice) 2003-05 - Transport de froid (AC Energie CNRS-MRNT) 2003 - 06 - Transport de froid/chaleur (EDF R&D) 2004-07 - Climsol (Ademe) 2005 -08 - Trigé-Bât (PIEnergie CNRS) 2007 - PRI CARNOT (PIE1, PIE2 CNRS et AC Energie CNRS-MRNT) depuis 2002 - ARCUS Chine-Languedoc Roussillon (MAEE) 2006-10 - Orasol (ANR-Prébat) 2006-10 - Clipcool (ANR-Prébat) 2006-10 - Valotherm (PIEnergie CNRS) 2007-10 - MedAirCond (EC - 6th FP - Contract INCO) 2007-10 - CHV3T (Industriel : Vaillant) 2007-10 - DEEP-Blue (Ademe) 2009-11 - CO2FUEL (ANR-JCJC) 2009-12 - Solaire DUO (OSEO) 2009-2012 - ESSI (ANR-StockE) 2009-13
Publications	Revues	15, 29, 34, 25, 35, 36, 37,42, 44, 63, 83, 106, 107,108, 114, 138, 151, 156, 190, 211, 228, 229, 231.
	Congrès	258, 266, 272, 273, 283, 284, 290, 295, 311, 328, 330, 335, 361, 373, 374, 385, 386, 390, 396, 403, 422, 426, 466, 467, 469, 474, 477, 484, 496, 497, 502
	Brevets	243, 244, 245, 249, 250.

Rapport scientifique des groupes de recherche
Scientific report of the research groups



5- STOCKAGE POUR HELIOPROCEDES PHOTOCHIMIQUES ET ENERGETIQUES

STORAGE FOR PHOTOCHEMICAL AND ENERGY PROCESSES

5. Groupe de recherche : STOCKAGE POUR HELIOPROCEDES PHOTOCHIMIQUES ET ENERGETIQUES

5.1 Matériaux

A Matériaux pour l'Héliocatalyse

Le principe de la photocatalyse consiste à photoexciter un oxyde métallique (semi-conducteur) sous rayonnement ultraviolet, en initiant en surface des réactions d'oxydoréductions de types radicalaires. Les radicaux extrêmement réactifs sont les moteurs des réactions de dégradations des molécules de polluants. L'oxyde de titane (TiO_2) est le catalyseur solide actuellement le plus étudié en raison de ses bonnes performances et de son faible coût. Son état pulvérulent est cependant incompatible avec une utilisation dans un procédé de photocatalyse industrielle. Pour pallier ce problème, une voie possible consiste à le fixer sur un support tout en conservant son efficacité.

Objectifs

L'élaboration de TiO_2 supporté doit répondre à plusieurs impératifs :

- Assurer la photoexcitation la plus efficace du TiO_2, développer une interface molécules-catalyseur optimale et permettre une bonne accessibilité des molécules à cette interface ;
- Eviter l'entraînement du catalyseur par l'effluent liquide à traiter ;
- Assurer une fonctionnalité de stockage qui permette à terme de gérer la discontinuité et l'intermittence de la ressource dans le cas des applications solaires (Fig. 5.1).

La maitrise de l'association TiO_2/support nécessite le développement de méthodes d'élaboration avec comme objectif de contrôler les propriétés du revêtement en TiO_2 : méthode sol-gel pour des supports comme le verre ou les fibres de verre ; imprégnation pour les supports poreux ; utilisation d'un liant mécanique. Les critères de qualité sont le taux de recouvrement et la stabilité, l'accessibilité des sites photosensibles et les propriétés du dépôt (cristallinité, taille des nanocristaux). La fonctionnalité de stockage des molécules de polluants est recherchée par association de TiO_2 avec un support adsorbant de type carbone activé. L'utilisation d'une phase carbonée qui développe de forte capacité d'adsorption permet en outre d'augmenter sensiblement la concentration volumique du polluant au voisinage du TiO_2.

Enjeux scientifiques et technologiques

Il s'agit de comprendre et d'établir des corrélations entre les propriétés des matériaux et leur efficacité

5. Research group: STORAGE FOR PHOTOCHEMICAL AND ENERGY PROCESSES

5.1 Materials

A Materials for Heliocatalysis

The principle of the photocatalysis is to excite a metal oxide (semiconductor) under ultraviolet radiation, in order to initiate surface radical reactions. The radicals are extremely reactive species and can be used to initiate reactions for the destruction of pollutant molecules. Titanium oxide (TiO_2) is currently the most studied solid catalyst because of its good performance and low cost. However, while it is commercially available in a powdered form, this form is incompatible for direct use in industrial photocatalytic processes. To overcome this problem, a possible alternative is to fix TiO_2 on a support while retaining its catalytic activity.

Objectives

The development of supported TiO_2 must meet several requirements:

- Ensure the most effective photoexcitation of TiO_2, develop an optimal catalyst-reactant interface and allow reactant molecules good access to this interface;
- Avoid removal of catalyst from the support by the liquid effluent to be treated;
- Ensure a feature that allows storage to manage discontinuity of the resource in the case of solar applications (Fig. 5.1).

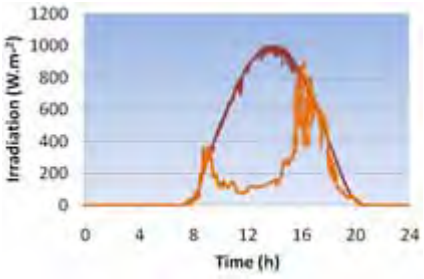


Fig. 5.1 : Eclairement solaire global à Perpignan pendant deux jours consécutifs

Global irradiation for two successive days at Perpignan in June 2008.

The optimization of the TiO_2/support association requires the development of methods developed with the goal of control of the TiO_2 coating properties: sol-gel methods for materials such as glass or glass fibers; impregnation for porous support; and use of a mechanical binder. The quality criteria are the rate of recovery and stability, accessibility of photosensitive sites and properties of the deposit (crystallinity, nanocrystal size). The functionality of storage of pollutant molecules is

en temps que photocatalyseur. Mesurer et maîtriser le taux de revêtement, l'accessibilité de la phase photosensible au rayonnement, les propriétés d'adsorption de la phase carbonée et plus généralement du composite TiO_2/carbone activé, sont les enjeux premiers à la compréhension des transferts de matière et de rayonnement au sein du procédé. Cette étape est fondamentale et constitue un préalable à l'optimisation du matériau pour les applications solaires. Cette démarche est abordée par un panel de caractérisations : Microscopie Electronique à Balayage associée à une technique d'analyse d'image pour le taux de recouvrement, banc optique équipé d'un simulateur solaire pour les propriétés optiques des supports ; montage expérimental pour la détermination des isothermes et des cinétiques d'adsorption de carbones activés vis-à-vis de différentes molécules de polluants. Enfin, un banc expérimental avec une source de rayonnement UV à puissance contrôlée (Fig. 5.2) permet de quantifier les vitesses de dégradation et de comparer les efficacités photocatalytiques des différents matériaux.

Résultats

Les méthodes d'association et de mise en forme des supports ont été validées et les matériaux élaborés définis selon leur taux de revêtement (Fig. 3) et la qualité du dépôt (cristallinité, composition chimique). Dans le cadre d'une collaboration avec le LGC, de premiers essais de dépôt par CVD en lit fluidisé ont également été effectués.

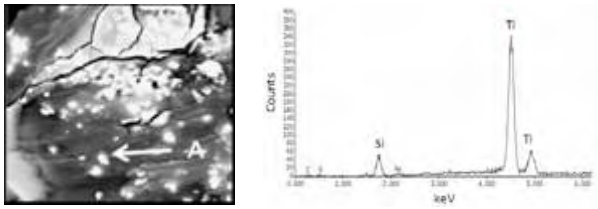


Fig. 5.3 : Photo MEB (x1800) d'un photocatalyseur industriel TiO_2 (blanc) supporté sur papier cellulosique (noir)

SEM Picture (×1800) of an industrial photocatalytic media with TiO_2 (white color) supported on cellulosic paper (black color); chemical composition spectrum (point A).

Le développement des bancs expérimentaux a permis d'établir les isothermes d'adsorption (Fig. 5.4), les cinétiques de sorption-désorption et de dégradation photocatalytique (Fig. 5.5) des molécules modèles sur les supports références (support industriel, poudre TiO_2 et matériau carboné).

sought by association of TiO_2 with an adsorbent such as activated carbon. Using a carbon phase with a high adsorption capacity will also significantly increase the local pollutant concentration in the vicinity of TiO_2.

Scientific and technological stakes

We seek to understand and develop correlations between the properties of materials and their photocatalytic effectiveness. Measuring and controlling the coating rate, the accessibility of the photosensitive phase to the radiation, the adsorption properties of the carbon phase and, more generally, the TiO2/activated-carbon composite are the first issues toward the understanding of mass and radiation transfers in the process. This step is essential and is a prerequisite for the optimization of the material for solar applications. This is addressed by a panel of characterizations: scanning electron microscopy associated with a technical image analysis for the recovery rate, an optical bench equipped with a solar simulator for the optical properties of the materials, and an experimental setup for the determination of the adsorption isotherms and associated kinetics of different molecules onto activated carbon. Finally, an experimental bench setup with a power-controlled UV source (Fig. 5.2) was used to quantify the degradation rates and compare the photocatalytic efficiencies of different materials

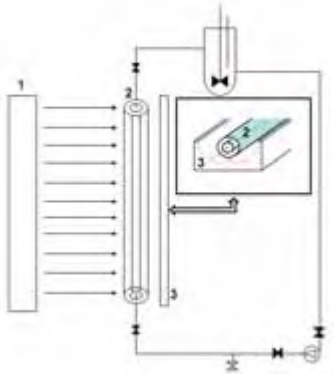


Fig.5. 2: Schéma du dispositif expérimental mis au point pour réaliser les mesures cinétiques (1 : lampe UV, 2 : réacteur cylindrique, 3 : concentrateur CPC)

Schematic representation of the experimental setup for global kinetic photocatalytic measurements (1: UV lamp, 2: cylindrical reactor, 3: CPC reflector).

Results

The association methods were validated and materials developed defined according to their coating rates (Fig. 5.3) and deposit quality (crystallinity, chemical composition). In collaboration with LGC, the first tests of deposition by CVD-fluidized bed were also made. The development of the experimental setup provided the adsorption isotherms (Fig. 5.4), the kinetics of sorption-

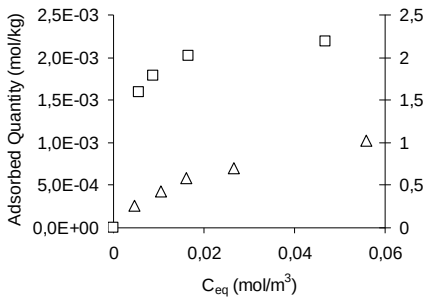


Fig. 5.4 : Comparaison des isothermes d'adsorption sur de la poudre de TiO_2 (ordonnée gauche, Δ) et sur du charbon actif (ordonnée droite, □).

Comparison of adsorption isotherms on TiO_2 powder (left axis, Δ) and an activated carbon (right axis, □).

Perspectives

Dans la continuité de ce travail, les trois activités suivantes seront abordées :

- Développement de méthode sol-gel pour l'association carbone activé-TiO_2 ;
- Mise en forme de matériaux deux échelles : texture-structure ;
- Influence de la microtexture de matériaux carbonés sur les performances des composites.

B Matériaux pour le Stockage Thermique

Les contraintes du contexte énergétique actuel nécessitent le développement de nouveaux matériaux et moyens de stockage de l'énergie. Dans le domaine de la gestion de l'énergie thermique, le stockage par chaleur latente apparaît très pertinent. Cependant la réalisation de modules de stockage performants requiert l'élaboration de matériaux possédant de fortes capacités de stockage et de hauts coefficients de transfert thermiques. Par ailleurs, dans le cadre de stockage de grande capacité (plusieurs heures pour une centrale électrosolaire), ces matériaux sont trop coûteux et présentent parfois des problèmes de classification réglementaire. Il est actuellement indispensable d'identifier de nouveaux matériaux à faible coût et respectueux de l'environnement.

Objectifs

Compte tenu des propriétés actuelles des modules de stockage, il s'avère nécessaire :

- d'élargir la gamme de température de travail des matériaux à changement de phase (PCM) ;
- d'élaborer des matériaux innovants en vue d'augmenter les capacités de stockage et de puissance ;
- de maîtriser les transferts de chaleur au sein d'un matériau composite qui subit partiellement un

desorption and photocatalytic degradation (Fig. 5.5) of molecules on reference media (industrial TiO_2 support, powder and carbon material).

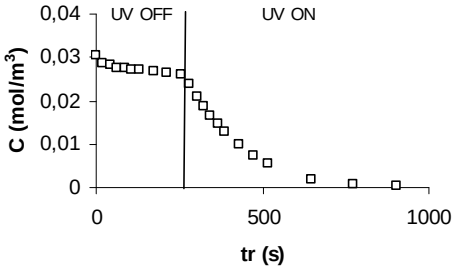


Fig. 5.5 : Exemple de la degradation photocatalytique du 2-4 dichlorophénol.

Example of photocatalytic degradation of 2-4 dichlorophénol.

Perspectives

In the continuance of this work, the three following activities will be undertaken:

- Development a sol-gel method for associating activated carbon-TiO_2;
- Development of materials at two scales: texture and structure;
- Influence of microtexture carbonaceous materials on the performance of composites.

B Materials for Thermal Storage

The constraints of the current energy context necessitate the development of new materials and means for energy storage. In the area of energy management thermal storage by latent heat is very relevant, but achieving efficient storage modules requires the development of materials with high storage capacities and high heat transfer coefficients. In addition, in the case of a very large storage capacity (e.g., 50 Mwe for several hours in an electrosolar power plant), these materials are too expensive and may sometimes lead to limiting regulatory classifications. It is therefore critical today to identify new materials with low cost and low environmental impact.

Objectives

According to the current properties of storage modules, it is necessary:

- to extend the range of working temperatures of phase-change materials (PCM);
- to develop innovative materials towards increasing storage capacity and power;
- to control heat transfer within a composite material that undergoes partial phase change;
- to identify economical storage materials with a positive life-cycle analysis.

changement de phase.
- d'identifier des matériaux de stockage économiques et présentant une bonne ACV.

Il s'agit de développer :
- des méthodes d'élaboration permettant d'associer de façon intime les matériaux à changement de phase (PCM) aux promoteurs de transfert thermique tels que le graphite;
- des méthodes de caractérisation des matériaux composites en termes de température de fusion, de capacité de stockage et de transfert thermique ;
- des modèles décrivant les transferts au cours du changement de phase.
- une démarche de recyclage de matériaux susceptibles de répondre aux problématiques du développement durable.

Enjeux scientifiques et technologiques

L'extension en termes de température de la plage d'utilisation des PCM permet d'ouvrir de nouvelles applications et permet notamment d'envisager ce principe de stockage dans les centrales électrosolaires.
Les matériaux à changement de phase solide-liquide possèdent des conductivités thermiques faibles (de 0,2 à 1 $Wm^{-1}K^{-1}$) pénalisant fortement les modules de stockage. L'enjeu est donc de lever ce verrou par l'association (Fig. 5.6) des propriétés complémentaires du graphite (conducteur de la chaleur) et des matériaux à changement de phase (stockeurs d'énergie). L'élaboration de matériaux aux propriétés optimisées nécessite l'analyse fine des transferts thermiques et des problèmes éventuels de surfusion (étude en collaboration avec le laboratoire du LaTEP à Pau).
La modélisation des transferts thermiques au sein des composites est ainsi construit à partir des propriétés thermophysiques des matériaux constitutifs mesurées de manière indépendante. Au-delà de la modélisation des transferts in situ, l'objectif est de mettre en place des outils numériques de dimensionnement de réservoirs de stockage qui doivent nécessairement intégrer l'interface entre le composite et l'enveloppe des réservoirs échangeurs mais aussi l'échange thermique avec le fluide de process.
Pour les stockages de grande capacité, il s'agit de considérer les matériaux en fin de cycle de vie disponibles industriellement à faible coût et demandeurs de nouveaux débouchés commerciaux. Certains de ces matériaux étant traités à haute température (procédés de vitrification), ils devraient être applicables aux centrales solaires sous concentration. Les enjeux se situent à différentes étapes : intégrer du solaire à concentration par hybridation dans le processus de traitement du déchet industriel pour améliorer l'ACV du produit

The aim is to develop:
- methods of elaboration to associate phase - change materials (PCM) with heat-transfer promoters such as graphite;
- methods of characterization of composite materials in terms of melting temperatures, storage capacity and heat transfer;
- models describing heat transfer during the phase change ; and
- a new approach based on recycled materials in response to the challenge of sustainable development.

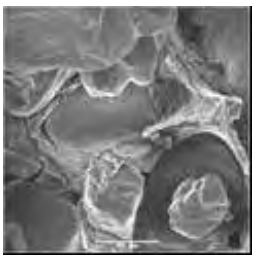


Fig 5.6: Photo MEB d'un composite PCM/graphite realize par compression (échelle 60µm, PCM=Na/KNO3).

SEM pictures of composites PCM/graphite made by compression (scale 60µm, PCM=Na/KNO3).

Scientific and technological stakes

The extension of the useful temperature range of PCM will open up new applications and make it possible to consider this principle of storage in solar power plants.
The solid-liquid phase change materials have low thermal conductivity (from 0.2 to 1 $Wm^{-1}K^{-1}$), strongly penalizing the storage modules. The challenge is to enhance heat transfer by the association (Fig. 5.6) of the complementary properties of graphite (heat conductor) and phase-change materials (energy storage). The development of materials with optimized properties requires the analysis of heat transfer and problems of subcooling (a study in collaboration with the laboratory of LATEP in Pau).
The modeling of heat transfer in the composite is built from the thermophysical properties of materials, which were measured independently. Beyond modeling transfers *in situ*, the aim is to develop a numerical design of storage tanks which must necessarily integrate the interface between the composite and the outer shell exchangers and also the thermal exchange with the process fluid.
For large storage capacities, end-of life materials will be considered, available industrially at low cost and seeking new business opportunities. Some of these materials being processed at high temperatures (vitrification processes), they should be adaptable to concentrated solar power systems. The stakes are at different stages: (i) integration of the solar concentration techniques in the treatment

final, intégrer la mise en forme du module échangeur/stockeur en sortie de coulée de vitrification, développer l'applicatif de stockage aux centrales électrosolaires thermodynamiques. Ces différents aspects présentent chacun de nombreux enjeux scientifiques et techniques qui sont l'objet des deux programmes ANR Solstock et Sesco.

Résultats

La gamme de matériaux dont la température de changement de phase est en bonne adéquation avec les niveaux requis pour les centrales électrosolaires a été testée (Fig. 5.7).

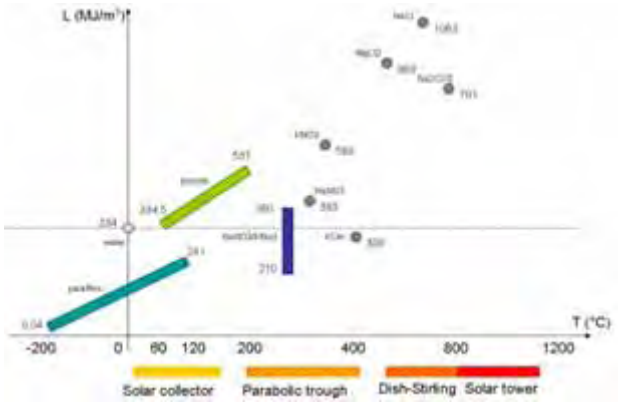


Fig. 5.7: Température de travail des PCM et applications associées

PCM temperature working field and related applications.

Selon la nature du PCM et du graphite sélectionnés, plusieurs modes d'élaboration des composites ont été mis au point. Les paraffines, qui mouillent très bien le graphite, sont mises en œuvre par imprégnation capillaire de matrices de graphite naturel expansé préalablement consolidées. On obtient ainsi des composites de conductivités thermiques comprises entre 2 et 70 $Wm^{-1}K^{-1}$ selon le taux de graphite utilisé. Les sels inorganiques ne présentent généralement pas une telle affinité pour le graphite. Il est alors nécessaire de disperser le graphite pulvérulent dans le PCM fondu ou de comprimer le mélange des deux matériaux solides. En termes de caractérisation thermique, la détermination de l'évolution de la conductivité avec la température s'avère primordiale pour les matériaux cyclés à haute température comme ceux utilisés pour les centrales électrosolaires (Fig. 5.8).
L'ensemble des propriétés thermiques issues des caractérisations thermiques (température de fusion, enthalpie de fusion et/ou capacité calorifique équivalente) constituent les données de base des modèles de comportement de réservoir de stockage développés par ailleurs et qui prennent en compte les couplages effectifs entre transfert de chaleur interne au PCM et externe à la paroi des échangeurs avec les fluides caloporteurs (Fig. 5.9).

of industrial wastes to improve the life cycle balance of the final product; (ii) the direct shaping and manufacturing of the storage heat-exchanger at the output of the vitrification process; and (iii) development of eco-friendly and efficient heat storage media for the concentrating solar power system. These different aspects are related to many scientific and technical issues which are the subject of two ANR programs (Solstock and SESCO).

Results

A range of materials whose phase-change temperature is well suited to the levels required to solar power plants has been tested (Fig. 5.7).
Depending on the nature of the PCM and graphite selected, several modes of development of composites have been developed. Paraffins, which spread well on graphite, are implemented by capillary impregnation of consolidated expanded natural graphite. These composites have a thermal conductivity between 2 and 70 $Wm^{-1}K^{-1}$ at the graphite rate used. The inorganic salts have generally no such affinity for graphite; it is then necessary to disperse the graphite powder in the melted PCM or compress a mixture of the two solid materials. In terms of thermal characterization, determining the evolution of conductivity with temperature is essential for material cycles at high temperatures like those used in a solar power plant (Fig. 5.8).

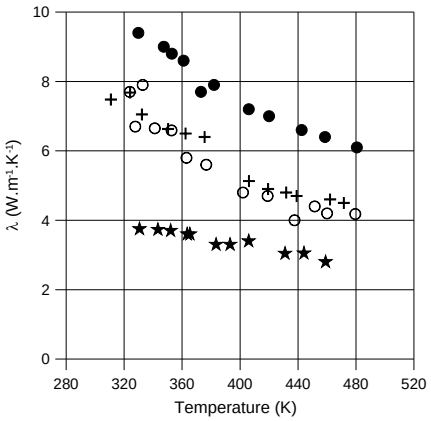


Fig. 5.8 : Conductivité thermique de composites de $NaNO_3/KNO_3$ vs. temperature (★) SFG/75/5, (○) NG/400/22, (+) SFG/75/30, (●) GFG/500/21.

Thermal conductivities of $NaNO_3/KNO_3$ composites vs. temperature (★) SFG/75/5, (○) NG/400/22, (+) SFG/75/30, (●) GFG/500/21.

All the thermal properties from the thermal characteristics (melting temperature, enthalpy of fusion and / or effective heat capacity) constitute the basic data for storage tank models of behavior further developed and that take into account the linkages between heat transfer within the PCM and external wall exchangers with process fluids (Fig.

Concernant le stockage thermique de grande capacité (plusieurs heures pour une centrale de 50 MWe), de nouveaux matériaux ont été identifiés (ANR Solstock). Il s'agit de verres et de céramiques (Fig 5.10) issus de la vitrification industrielle de déchets amiantés par torche plasma (Inertam/Europlasma). La vitrification permet de supprimer la structure fibreuse de l'amiante responsable de sa dangerosité. Ces matériaux sont stables jusqu'à 1200°C, présentent des capacités en chaleur sensible comparable au béton ou aux céramiques réfractaires, ne coûtent que 8 euros la tonne (80 pour le béton, 500 pour les sels fondus, 4500 pour les céramiques réfractaires) et sont disponibles industriellement (250 000 tonnes de déchets amiantés sont produits chaque année en France). Par ailleurs, le matériau étant obtenu sous forme de coulée en fin de traitement, il est possible de réaliser directement un module échangeur/stockeur à architecture optimale pour faciliter sa mise en oeuvre (ANR SESCO). Cette démarche permet ainsi d'envisager des stockages en chaleur sensible de très grande capacité à faible coût et surtout bénéficiant d'une analyse de cycle de vie très favorable.



Fig. 5.10 : verre et céramique obtenus par vitrification de déchets d'amiante.

Glass and ceramics from the vitrification of waste asbestos

Ces matériaux sont actuellement caractérisés, cyclés sous air entre 400 et 900°C et seront prochainement prototypés sous flux solaire concentré.

Perspectives

Les différentes actions présentées seront poursuivies par :

- le développement de nouvelles méthodes d'élaboration en adéquation avec les contraintes liées au stockage (température de fusion, type de sollicitations thermiques, puissances de stockage et déstockage, contenu énergétique, compatibilité avec l'enveloppe, configuration géométrique, coûts de réalisation…) ;
- la caractérisation des propriétés thermophysiques (la capacité de stockage, la conductivité, les résistances de contact…) sur une gamme de températures élargie, le cyclage thermique ;
- la mise au point de modèles fiables de compor-

5.9).

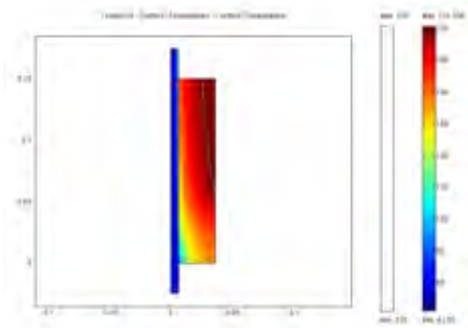


Fig. 5.9 : Simulation de la distribution de température (°C) dans un tube de stockage avec un échangeur centrale suite à une sollicitation thermique (réalisée avec COMSOL).

Simulated temperature distribution (°C) of a storage-exchanger under thermal solicitation with an internal tube heat exchanger (performed with Comsol software).

Regarding large thermal storage capacity systems (several hours for a solar power plant of 50 MWe), new materials have been identified: glass and ceramics (Fig. 5.10) provided by the industrial vitrification of asbestos-containing wastes using a plasma torch (Inertam / Europlasma). Vitrification removes the fibrous structure of asbestos responsible for its hazardous nature. The obtained ceramic materials are stable at temperatures up to 1,200 ° C. Therefore, they are good candidates for sensible heat storage with storage capacities in the range of concrete or ceramic refractory and a cost of only 8 €/ton (compared to €80 for concrete, €500 for molten salt or €4,500 for a refractory ceramic). They are industrially available at large scale (250,000 tons of asbestos waste are produced every year in France). Furthermore, these material being obtained in the form of a casting at the end of the treatment, it is possible to directly realize the storage heat-exchanger module to facilitate an optimum implementation (ANR SESCO). This approach allows considerable sensible heat storage of large capacity at low cost with a decisive advantage regarding the lifetime analysis balance. These materials are currently being characterized under air with thermal cycles between 400 and 900° C; they will soon be tested under concentrated solar flux at large scale.

Perspectives

The various activities presented will be pursued by:
- the development of new elaboration methods under the constraints associated with storage (melting temperature, type of thermal stresses, power storage, energy content, compatibility with the tank, geometric configuration and elaboration costs);
- the characterization of thermophysical properties (storage capacity, conductivity and contact resistance) on a wide range of temperatures and

tement thermique sous sollicitations diverses (rayonnement concentré, flux intermittent…)
- le prototypage à l'échelle semi industrielle de modules de stockage.

5.2 Stockage Thermique à Puissance et Température Contrôlés

L'optimisation du fonctionnement et des performances de nombreux procédés industriels et domestiques nécessitent l'emploi d'un système de stockage thermique adapté. Ceci est tout particulièrement le cas des procédés énergétiques basés sur les énergies renouvelables dont les sources sont par nature intermittentes et souvent déphasées par rapport à la demande. Dans ce cadre, le stockage doit être performant, économique et simple à utiliser. Dans un souci de développement durable, il doit aussi avoir un impact environnemental le plus faible possible, qu'il s'agisse d'émissions de CO2, de contenu énergétique, de consommation de matières premières, de valorisation de déchets…

Objectifs

De façon générale, la mise au point de modules de stockage d'énergie dans un procédé solaire doit permettre de s'affranchir du caractère fluctuant de la ressource et répondre efficacement aux besoins (Fig 5.11). Ainsi, autant pour des centrales électrosolaires (ANR Solstock) que pour des systèmes de rafraîchissement solaire (projet FCE Solaclim), la mise au point de modules de stockage performants s'avère primordiale pour le développement industriel et commercial de ces systèmes. Ainsi, les objectifs fixés sont de :
- expérimenter et modéliser des procédés de stockage afin de valider les concepts ;
- définir des stratégies de gestion du stockage adaptées au procédé.

Enjeux scientifiques et technologiques

Pour un stockage d'énergie par chaleur latente, les fonctions sont très diverses : restituer de façon déphasée dans le temps, limiter la température pour éviter des surchauffes ou des sous-refroidissements, amortir les fluctuations… La prise en compte de ces objectifs ainsi que des contraintes de fonctionnement du procédé (température de fonctionnement, énergie stockée, compatibilité physico-chimique…) détermine le type de matériaux potentiellement

thermal cycling;
- the development of reliable models of behavior under thermal stresses (concentrated radiation and intermittent flows)
- prototyping of storage modules at a semi-industrial scale.

5.2 Thermal Strorage with Power and Temperature Managements

Optimization of the operation and performance of many industrial and household processes requires the use of an adapted thermal storage unit. This is particularly true for energy processes based on renewable energy sources, which are inherently intermittent and often out of step with demand. In this context, storage must be efficient, economical and easy to use. In a sustainable development, it must also have as low an environmental impact as possible, whether emissions of CO_2, energy content, consumption of raw materials and recovery of waste.

Objectives

In general, the development of modules for energy storage in a solar process is meant to overcome the fluctuating nature of the source and respond effectively to demand (Fig. 5.11). Thus, both for solar power plants (ANR Solstock) and solar cooling systems (Solaclim project), the design of efficient storage modules is crucial to industrial and commercial development of these systems. Thus, the objectives are:
- to model and experimentally test storage processes
  to validate the concepts; to develop management strategies adapted to the storage process.

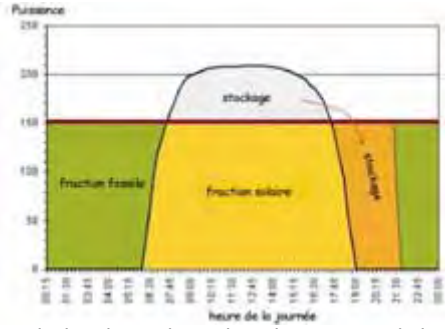


Fig. 5.11 : Principe du stockage thermique en vue de la réduction de la consommation de combustibles fossiles.

Storage for the reduction of fossil energy consumption.

Scientific and technological stakes

For energy storage by latent heat, the functions are very different: to discharge with a time shift, to reduce the temperature to avoid overheating or sub-cooling and to reduce fluctuations. Taking into account these objectives and operating constraints

aptes à répondre au besoin mais définit également la stratégie de gestion et d'intégration du stockage dans le procédé. L'optimisation du module de stockage doit être menée aux trois niveaux d'échelle impliqués : à l'échelle de l'organisation topologique et structurale du matériau (élaboration du matériau), à l'échelle de l'enveloppe d'échange avec le fluide de transfert (dimensionnement du réservoir) et à l'échelle du procédé intégrant le module de stockage (amélioration de la performance du procédé).
De très nombreuses applications basées sur l'utilisation d'énergie solaire sont directement concernées par les systèmes de stockage. Le domaine couvert s'étend en effet des centrales électrosolaires, au rafraîchissement solaire en passant par l'optimisation de la production d'eau chaude sanitaire. Il s'agit donc de développer des modules de stockage susceptibles de répondre à un cahier des charges multicritères : haute température, haut flux, capacité de stockage maximale, stabilité dans le temps.

Résultats

Le projet européen Distor a permis le développement d'un module de stockage de type échangeur multitubulaire implanté à l'intersection (Fig. 5.12) de la boucle fluide haute température connectée au champ de capteurs cylindro-paraboliques et de la boucle fluide du cycle thermodynamique assurant la production d'électricité. Dans la continuité le projet ANR Solstock à pour objet de définir les modalités d'un stockage adapté au fonctionnement des centrales solaires à tour.

Dans les procédés de rafraîchissement solaire, l'entrée de chaleur de la machine frigorifique à adsorption est assurée par une boucle fluide connectée à des capteurs solaires plans. Ces systèmes s'avèrent performants avec des valeurs expérimentales mesurées au cours du mois de Juillet sur l'installation en fonctionnement sur le site de Perpignan de Promes égales à 0.4 en moyenne pour le COP thermique, supérieure à 4 pour le COP électrique. L'évacuation de la chaleur produite au niveau de l'adsorbeur et du condenseur, inhérent au fonctionnement du cycle à sorption, est le point fortement pénalisant et nécessite l'utilisation une tour de refroidissement. Cette technologie est inadaptée et devient même rédhibitoire pour le marché des petites puissances (inférieures à la centaine de kW). Il s'agit alors de proposer de gérer le surplus de chaleur produit lors des journées très chaudes à l'aide d'un module de stockage qui permettra son évacuation la nuit lorsque la température extérieure engendre un pincement thermique suffisant (Fig. 5.13).

of the process (operating temperature, stored energy and physico-chemical affinity) determines the type of materials potentially suitable to respond to the need but also defines the management strategy and integration of storage in the process. The optimal storage module must be conducted at the three levels of scale involved: the scale of the topological and structural material organization (material elaboration), the scale of the envelope with the exchange fluid transfer (size of the shell) and the scale of the process integrating the storage module (improving performance in the process).
Many applications based on the use of solar energy are directly affected by storage systems. The area covers solar power plants, solar cooling and the optimization of domestic hot water production. It is therefore necessary to conceive storage modules that able to meet different specifications: high temperature, high-flux, maximum storage capacity or stability over time.

Results

The European Distor project enabled the development of a storage module based on a shell-and-tube exchanger located at the intersection of a high-temperature fluid loop connected to an array of parabolic trough collectors with loop fluid cycle thermodynamics for the production of electricity (Fig. 5.12). Continuity in the project with ANR Solstock was to define the modalities of a storage system adapted to the functioning of a solar power tower.

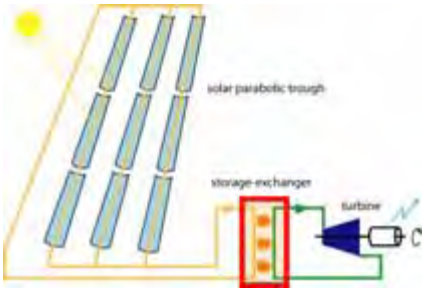


Fig. 5.12 : Echangeur-stockeur integer à une centrale solaire.

Storage-exchanger in a solar plant

In solar cooling processes, the heat of an absorption refrigerating machine is supplied by a fluid loop connected to solar collectors. These systems are currently operating and being evaluated. Experimental values measured during the month of July in the facility operating at Promes Perpignan were equal to an average of 0.4 for the thermal COP and exceeded 4 for the electrical COP. The heat produced in the absorber and condenser during the sorption cycle requires a cooling tower. This technology is inadequate and became prohibitive even for the small power system (below

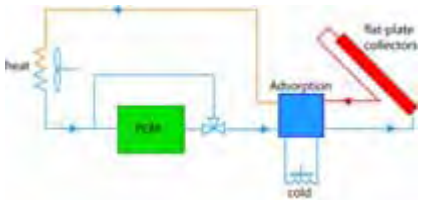


Fig. 5.13 : Intégration d'un stockage thermique dans une boucle de climatisation solaire par adsorption.

Integration of a thermal storage in a adsorption heat pump for air-conditionning

La production d'eau chaude solaire est traditionnellement effectuée par l'intermédiaire d'un ballon de stockage d'eau. La substitution partielle ou totale du stockage par chaleur sensible via l'intégration d'un module de stockage par PCM en face arrière des capteurs solaires répond à un plusieurs objectifs : améliorer le rendement du capteur lors des périodes de fort ensoleillement en limitant sa montée en température ; augmenter la couverture solaire en lissant les courtes périodes de faibles ensoleillement ; simplifier le fonctionnement global du procédé. Dans le cadre d'une collaboration avec un industriel, le comportement de ce nouveau type de capteur a été testé expérimentalement (Fig. 5.14) et modélisé.

Perspectives

Les contraintes imposées au procédé global se traduisent à l'échelle du module de stockage par des caractéristiques à optimiser : compacité du stockage, puissance élevée, effet de concentration (stockage de l'énergie solaire par nature diffuse pour ensuite délivrer cette chaleur stockée en un temps très court), double fonctionnalité absorbeur-stockeur afin de limiter les interfaces...
La démarche retenue a consisté à démarrer une campagne de validation expérimentale à l'échelle de prototype. Cette étape qui impose de mettre en place des moyens expérimentaux relativement lourds est néanmoins fondamentale afin de véritablement démontrer tout le potentiel du stockage par PCM. Cet objectif constitue notre priorité et sera poursuivi à moyen terme. De manière plus amont, la réduction des sources d'irréversibilités et de dégradation des performances est à analyser afin de proposer de nouvelles stratégies d'intégration du stockage dans le procédé global. Les approches innovantes de l'optimisation exergétique (développées par l'équipe

a hundred kW). We propose to manage the surplus heat generated during the hot days with a storage module that will allow its evacuation during the night when the outside temperature creates a sufficient thermal pinch (Fig. 5.13).

The production of solar hot water traditionally uses a tank for water storage. The partial or total replacement of storage by sensible heat via the integration of a storage module for PCM behind solar collectors meets a number of objectives: to improve the performance of the collector during periods of strong sunshine, limiting its temperature rise; to increase coverage of solar smoothing over short periods of low sunshine; and to simplify the overall process. In a collaboration with a manufacturer, the behavior of this new type of collector has been tested experimentally (Fig. 5.14) and modeled.

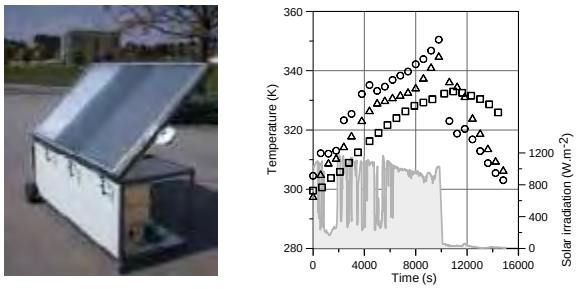


Fig. 5.14 : absorbeur solaire integrant un PCM. Eclairement solaire (▒) et distribution de température à l'interface absorbeur/PCM(○), à l'interface PCM/polymère (Δ) et sur le polymère (□).

Solar collector with integrated PCM. Solar irradiation (▒) and temperature distribution at the interface absorber/PCM(○), at the interface PCM/polymer (Δ) and on the polymer (□).

Perspectives

The optimization of global process features is relevant to the constraints imposed at the storage module scale: compact storage, high-power effect concentration (storage of solar energy per its diffuse nature and then delivery of this stored heat in a very short time) and absorber-storage double-function to limit storage interfaces.

This approach has been to start a campaign of experimental validation on a prototype. The step that requires setting up experimental means is relatively difficult; however, it is fundamental to truly demonstrate the potential of storage by PCM. This objective is our priority and will continue to be in the medium term. Moreover, reducing sources of irreversible degradation and continuing performance analysis is needed to propose new strategies for integration of storage in the overall process. Innovative approaches like exergetic analysis

TES) doivent contribuer à une optimisation fiable de ces systèmes.

5.3 Intensification des Procédés d'Héliocatalyse.

Le principe de la photocatalyse hétérogène est fondé sur la production sous rayonnement lumineux (UV) de radicaux hydroxyles (OH°) capables d'oxyder un grand nombre de liaisons chimiques et de conduire ainsi à la destruction voire à la minéralisation de polluants organiques biorécalcitrants. Ce procédé d'oxydation avancée suscite un intérêt grandissant lié notamment à la possibilité d'utiliser directement le rayonnement solaire comme source lumineuse. Le procédé photocatalytique résultant, appelé procédé d'héliocatalyse, s'inscrit pleinement dans le cadre du développement durable et s'intègre au concept de chimie verte. Il présente également deux avantages décisifs: un fonctionnement à température et pression ambiantes et un mode de destruction non sélectif. L'ensemble de ces caractéristiques en font un procédé peu coûteux et aux applications multiples. En termes d'ingénierie, la mise en oeuvre d'un tel procédé nécessite de trouver un compromis optimal entre trois paramètres, la quantité et la mise en forme du catalyseur à utiliser, le flux solaire reçu, et le débit de circulation de l'effluent dans le réacteur.

Objectifs

L'optimisation des procédés d'héliocatalyse nécessaire au développement d'applications industrielles implique la levée de verrous liés à :

- La gestion à l'échelle pilote de la ressource solaire par nature discontinue et intermittente ;
- La maîtrise des couplages entre transfert de rayonnement, transfert de matière et cinétique « intrinsèque » de photocatalyse ;
- L'élaboration de matériaux support de catalyseur innovants en vue d'augmenter les capacités de traitement.

Les moyens retenus pour assurer cette démarche d'optimisation consistent en :

- La conception de modèles afin, de quantifier l'influence des différents phénomènes limitant la vitesse de dégradation du polluant, et de mettre en place un outil de dimensionnement ;
- L'acquisition de données expérimentales à l'échelle de bancs de laboratoire (maîtrise des conditions d'irradiation) mais aussi à l'échelle de prototype solaire ;
- L'association au photocatalyseur de matériaux adsorbants de type carbone activé pour assurer la fonctionnalité de stockage (cf. 5.1).

Enjeux scientifiques et technologiques

Les radicaux OH°, dont la durée de vie est très

(developed by the TES team) will contribute to progress in the optimization of these systems.

5.3 Photocatalytic Process Intensification

Heterogeneous photocatalysis is based on the production of hydroxyl radical (·OH) under light (UV). Hydroxyl radicals can oxidize a large number of chemical bonds and thus lead to the destruction or the mineralization of biorecalcitrant organic pollutants. This advanced oxidation process is the object of a growing interest, linked in particular to the possibility of using direct solar radiation as a light source. The resulting photocatalytic process, called a heliocatalytic process, is fully within the framework of sustainable development and integrates the concept of green chemistry. It also has two decisive advantages: operation at ambient temperature and pressure and a non-selective destruction mode. All these characteristics make it an inexpensive process with multiple applications. In terms of engineering, such a process needs to find an optimal compromise between three parameters: the catalyst quantity and implementation, the solar flux received and the mass flow of the effluent into the reactor.

Objectives

Heliocatalytic process optimization necessary for the development of industrial applications involves the removal of roadblocks related to :

- Management at the pilot scale of the solar resource, which is discontinuous and intermittent;
- Control of the coupling between radiation transfer, mass transfer and the intrinsic kinetics of photocatalysis;
- Developing innovative catalyst supports in order to increase process performance.

The means selected for this process optimization are:

- Modeling and simulation in order to quantify the influence of the different limiting phenomena of the pollutant degradation and establish a dimensioning tool;
- The acquisition of experimental data at the laboratory bench-scale (optimization of the irradiation conditions) and also the scale of solar prototypes;
- The association of the photocatalyst with adsorbents such as activated carbons to ensure the storage functionality (see 5.1).

Scientific and technological stakes

The ·OH radicals, with very short average lifetimes,

courte ont une efficacité essentiellement limitée aux molécules de polluant adsorbées à la surface du photocatalyseur. Sur cette base, la modélisation d'un réacteur de photocatalyse est effectuée à partir des bilans matières appliqués au polluant en phases liquide et adsorbée couplés à un bilan rayonnement simplifié. Lorsqu'un carbone activé est ajouté ceci implique une équation bilan supplémentaire sur le polluant adsorbé dans les micropores du carbone.
En raison de la relative faiblesse des densités de flux solaire utiles (seule la part UV du spectre est efficace), l'optimisation des réacteurs d'héliocatalyse passe par une étude de l'intérêt d'une phase préliminaire de concentration du rayonnement. Dans un premier temps la technologie Compound Parabolic Collector ou CPC est testée. Elle permet d'obtenir une concentration de 1 à 5 soleils et une conception de capteur simple, robuste et de moindre coût.

Résultats

Des séries d'expérimentations ont été effectuées sur l'Atrazine et le 2-4 Dichlorophénol, deux types de polluants de la famille des produits phytosanitaires. Les résultats obtenus ont permis de valider la modélisation pour : des concentrations initiales en polluant différentes (Fig. 5.15); des flux d'irradiations d'intensité UV compris entre 5 et 40 $W.m^{-2}$; des régimes d'écoulement laminaire et turbulent.
La pertinence de l'utilisation du carbone activé dans la conception de procédé hybride requiert au préalable la démonstration de la régénération de l'adsorbant lorsque le rayonnement UV est disponible. Ce point a été traité par la mise en place de cycles comprenant des phases successives d'adsorption/photocatalyse. A l'exception d'une part de l'ordre de 30% due à la chimie de surface du carbone, la reproductibilité est effective dès le second cycle (Fig. 5.16).

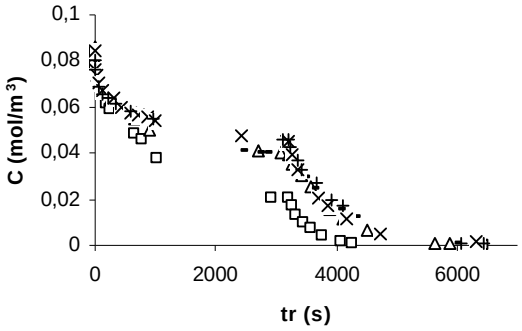


Fig. 5.16 : Cycles d'adsorption/reaction photocatalytique avec TiO_2 sur charbon actif (UV à t=3000 s). □ premier cycle, autres symbols: cycles de 2 à 6.

Adsorption/photocatalysis cycles with TiO_2 and activated carbon in the process (UV on at t=3000 s). □ first cycle, other symbols cycles from 2 to 6.

are mainly efficient for oxidizing the pollutant molecules adsorbed onto the surface of a photocatalyst. Basically, modeling a photocatalysis reactor is performed by material balances applied to the pollutant in the liquid and adsorbed phases coupled with a simplified radiation balance. When activated carbon is added, this implies an additional balance equation on the pollutant adsorbed in the carbon micropores.
Because of the relatively low density of useful solar flux (only the UV spectrum is effective), optimization of the heliocatalytic reactor entails a preliminary study phase of radiation concentration. In the first step, a compound parabolic collector or CPC technology was tested. It provided a concentration of 1 to 5 suns combined with a simple, robust and low-cost design.

Results

A series of experiments were conducted on atrazine and 2,4-dichlorophenol, two types of pollutants in the agricultural pesticide family. The results validated the model for different initial pollutant concentrations (Fig. 5.15) at UV radiation intensities ranging between 5 and 40 Wm-2 and laminar and turbulent flows.

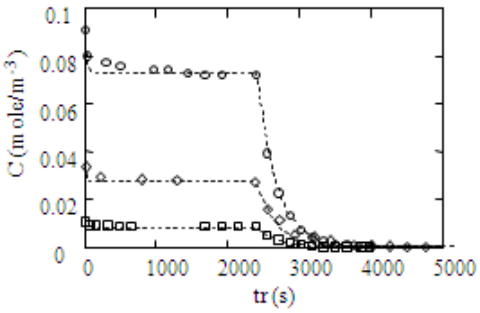


Fig. 5.15 : Comparaison entre résultats expérimentaux et simulation (trait pointillé) pour la destruction photocatalytique de l'atrazine (UV à t = 2400 s, UV_{Power} = 35 $W.m^{-2}$, Re = 1300)

Comparison between experimental and simulated (dashed-line) atrazine concentration profils during photocatalysis (UV on at t = 2400 s, UV_{Power} = 35 $W.m^{-2}$, Re = 1300)

The relevance of the use of activated carbon in the design of hybrid process requires demonstration of the regeneration of the adsorbent when UV radiation is available. This point was addressed by the establishment of cycles including successive phases of adsorption and photocatalysis. With the exception of a share of around 30% due to the surface chemistry of carbon, reproducibility is effective as soon as the second cycle (Fig. 5.16).
A prototype of heliocatalysis was designed and produced (Fig. 5.17). Initial results of degradation of pollutants in solar flux were obtained.

Un prototype d'héliocatalyse a été dimensionné et réalisé (Fig. 5.17). Des premiers résultats de dégradation de polluants sous flux solaire ont été obtenus.

Perspectives

Les différentes actions présentées seront poursuivies par :

- L'intégration d'une phase carbonée dans le modèle initial afin d'optimiser les modalités d'association photocatalyseur /adsorbant.
- L'acquisition sous flux solaire réel de données expérimentales pour différents polluants et pour des CPC développant des facteurs de concentration de 2 à 4.
- L'évaluation de l'intérêt d'un fonctionnement des réacteurs d'héliocatalyse sous forte concentration par utilisation de capteurs de type cylindro-parabolique.



Fig. 5.17 : Photos du réacteur photocatalytique.

Pictures of the heliocatalytic reactor.

Perspectives

The different actions presented will be continued by:

- The integration of a carbon phase in the initial model to optimize the association of the photocatalyst with the adsorbent.
- Experimental data acquisition under solar irradiations for different pollutants and for CPC with concentration factors ranging from 2 to 4.
- Testing the interest of reactors heliocatalytic reactor working under heavy concentration by use of cylindro-parabolic collectors.

5.4 Gestion de la Thermique des Procédés Photochimiques et Energétiques.

Objectifs

L'ensemble des procédés solaires est dépendant de l'interaction entre le rayonnement incident de la source et l'interface collectrice. Selon les géométries et les matériaux utilisés, les variations de la source peuvent induire des contraintes thermiques, ou mécaniques rédhibitoires. Il est donc nécessaire de savoir gérer et contrôler la thermique associée à ces phénomènes, afin d'assurer dans les meilleures conditions, la conversion du rayonnement en énergie utile au procédé. Différents domaines d'application sont directement concernés par la maîtrise de ces processus :

- Les photobioréacteurs dédiés à la croissance de microorganismes photosynthétiques ;
- Les réacteurs d'héliocatalyse héterogène dédiés au traitement d'effluents pollués et basés sur la photo-excitation d'un semi-conducteur soumis à un flux de rayons ultra-violets ;
- Les récepteurs solaires qui, quels que soient leurs niveaux de température de fonctionnement sont dédiés à une conversion rayonnement-chaleur.

Ces activités demandent une forte pluridisciplinarité et sont menées en collaboration avec l'équipe Vecteur Energétique Durable et des laboratoires spécialisés dans le domaine de la biochimie (GEPEA et LGCB).

Les verrous à lever ou les points à optimiser par la gestion de la thermique sont :

5.4 Photoreactor Thermal Management

Objectives

All solar processes are dependent on interaction between the incident radiation from the source and the interface collector. According to the geometry and materials used, variations of the source can induce prohibitive thermal or mechanical constraints. It is therefore necessary to manage and control the heat associated with these phenomena, in order to perform in the best conditions the conversion of radiation in energy useful for the process. Different areas of application are directly involved by a successful control of this process of conversion :

- The photobioreactors dedicated to the growth of microorganisms photosynthetic;
- The heliocatalytic reactors dedicated to treating polluted effluents and based on the photo-excitation of a semiconductor subjected to an ultra-violet radiation;
- Solar receivers who, whatever their levels of operating temperature, are dedicated to an optimize conversion radiation-heat.

These activities require a strong multidisciplinary and are conducted in collaboration with the team Vecteur Energétique Durable and laboratories specializing in the field of biochemistry (GEPEA and LGCB).

The breakthroughs to optimize the management of heat are :

- Eviter un métabolisme erratique des micro-organismes lié aux fortes discontinuités du flux solaire, une élévation trop importante de la température pouvant conduire à la destruction partielle voire totale de la culture (ANR Biosolis) ;
- Maîtriser la température des réacteurs photocatalytiques notamment dans le cas de l'utilisation de concentrateurs de type cylindro-parabolique ;
- Eviter les contraintes thermomécaniques excessives subies par les récepteurs solaires lors de très fortes variations de densités de flux (ANR Solstock), mais aussi et de manière plus générale, améliorer les performances des capteurs par des matériaux innovants (contrat Saunier-Duval/Vaillant).

Les moyens pour assurer la gestion thermique, sont de deux types :

- Un traitement amont du rayonnement solaire incident pour être en parfaite adéquation avec les besoins du procédé ;
- L'intégration et la mise en place de composites adaptés comme les matériaux à changement de phase, dans le but d'obtenir une autorégulation de la température du procédé.

Enjeux scientifiques et technologiques

Sur le plan scientifique, les objectifs recherchés impliquent nécessairement de prendre en compte les interactions rayonnement-matière et de proposer des voies pour développer des interfaces efficaces entre le flux solaire entrant et le réacteur ou récepteur. Ce point est lié au type de procédé étudié. Ainsi les photobioréacteurs ne travaillent efficacement qu'avec la part visible (400-700 nm) du spectre solaire (Fig. (5.18). La photocatalyse n'utilise que la fraction UV (200-400 nm) du rayonnement alors que les capteurs thermiques ont pour objet d'assurer une conversion maximum de l'ensemble du spectre (UV-Visible-Proche IR). Sur le plan technique il est nécessaire de mettre au point des systèmes optiques originaux permettant de séparer les domaines spectraux constitutifs du rayonnement solaire et de guider les flux utiles à l'entrée des réacteurs en assurant une densité surfacique optimale (ou volumique au sein du réacteur).

Résultats

Un banc optique a été conçu et réalisé. Ce montage expérimental, destiné à la caractérisation optique de matériaux, est constitué pour l'essentiel d'une source lumineuse artificielle produisant un rayonnement proche du spectre solaire et d'une sphère d'intégration équipée d'un spectrophotomètre. Des expérimentations sont en cours afin de quantifier le rendement de systèmes optiques adaptés aux photoréacteurs. A titre d'exemple (Fig. 5.19), pour les

- Avoid erratic metabolism of micro-organisms associated with strong solar flux discontinuities. A too great rise in temperature can lead to partial or total destruction of culture (ANR Biosolis) ;
- Controlling the temperature of photocatalytic reactors especially in the case of the use of cylindro-parabolic concentrators ;
- Avoid excessive thermomechanical constraints faced by solar receivers during very high variations in flux densities (ANR Solstock), but also and more generally improvement of the solar collector performances with innovative materials (contract Saunier-Duval/Vaillant).

The means to ensure thermal management, are of two types:

- An upstream treatment of the solar radiation incident to be a perfect match with the needs of the process;
- The integration and the implementation of composite materials adapted as a phase change, in order to obtain a auto-regulated process in temperature.

Scientific and technological stakes

In scientific terms, the objectives involved entails necessarily to take into account the interactions radiation-matter and to propose ways to develop effective interfaces between the incoming solar flux and the reactor or receiver. This point is linked to the type of process studied. Thus photobioreactors work effectively with the visible part (400-700 nm) of the solar spectrum (Fig. 5.18). Photocatalysis uses only UV (200-400 nm) radiation while thermal collectors are designed to ensure a maximum conversion of the entire spectrum (UV-Visible-NIR). In technical terms it is necessary to develop original optical systems to separate the constituting areas of the spectral solar radiation to guide the useful flux at the reactors entrance reactors ensuring an optimal surface density (or volume within the reactor).

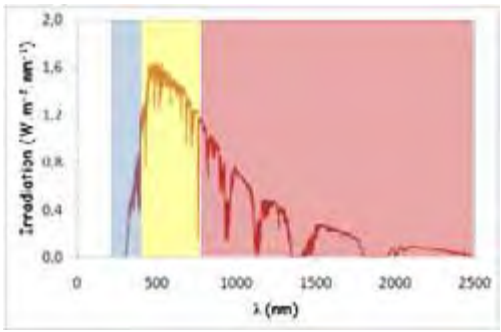


Fig. 5.18 : Spectre solaire AM1.5 (Norme ASME); UV_{power}= 5%, Vis_{power}=55%, IR_{power}=40%.

Solar spectrum for 1.5 Atmospheric Mass (ASME Norm); UV_{power}= 5%, Vis_{power}=55%, IR_{power}=40%.

photobioréacteurs il s'agit de filtrer la part IR et UV du rayonnement, de concentrer le rayonnement d'un facteur 100 à 500 par une lentille de Fresnel associée à un capteur CPC 3D et de transmettre la fraction visible par un faisceau de fibres optiques.



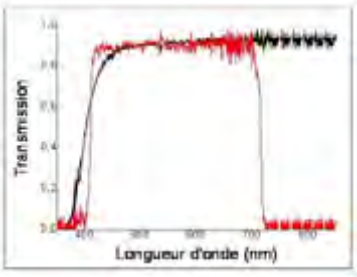


Fig. 5.19 : Résultats d'un test de concentration par fibres optiques et lentille de Fresnel, mesures optiques : filtre UV (courbe noire), miroir (courbe rouge*).*

Test of concentration Fresnel lens/optical fibers; examples of spectrum transmission measurements with the optical bench: UV filter cut-on 395 nm (black line), cold mirror (red line).

Par ailleurs, des mesures d'absorbance ont été effectuées sur la surface de matériaux composites, constitués de graphite naturel expansé associé à une paraffine. Les résultants démontrent la possibilité de les utiliser directement comme surface absorbante de capteurs solaires plans. (Fig. 5.20).

Results

An optical bench was designed and produced. This experimental plant, for the characterization of optical materials, is essentially made up with a light source producing artificial radiation close to the solar spectrum and an integrating sphere equipped with a spectrophotometer. Experiments are underway to quantify the performance of optical systems adapted to photoreactors. For example, for photobioreactors, it is necessary to filter the IR and UV radiation (Fig. 5.19), to focus the radiation by a factor of 100 to 500 with a Fresnel lens coupled with a CPC 3D collector, and transmit the visible portion by a bundle of optical fibers.
In addition, absorbance measurements were made on the surface of composite materials, made of graphite natural expanded associated with paraffin. The results show the possibility of direct use as a surface absorbing solar plans. (Fig. 5.20).

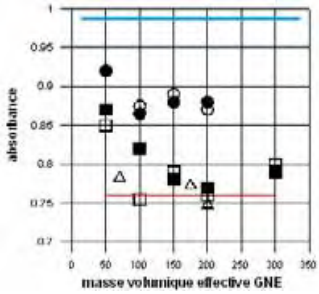


Fig. 5.20 : Absorptivité solaire de composites à base de graphite naturel expansé sans (□ ,■) et avec paraffine (○ ,●), avec sel inorganique (Δ) ; payex (-) ; nanofibres avec parafin (-)

Axial (empty) and radial (full) absorbance of ENG matrix without (□ ,■)and with parafin (○ ,●), ENG with inorganic salt (Δ), payex (-), nanofibers with parafin (-)

Perspectives

Les deux domaines d'activité de l'équipe SHPE se déclinent en termes d'applications photochimique et/ou énergétique. Ces domaines sont interconnectés de manière évidente lorsqu'il s'agit d'assurer une régulation en température d'un réacteur photochimique. Plus spécifiquement, dans les deux cas, l'enjeu et de savoir convertir efficacement de l'énergie solaire à partir d'une ou plusieurs interfaces matière-rayonnement. Progresser sur cette thématique est l'objectif de l'approche Gestion de la Thermique des Procédés Photochimiques et Energétiques, thématique qui a débuté récemment.

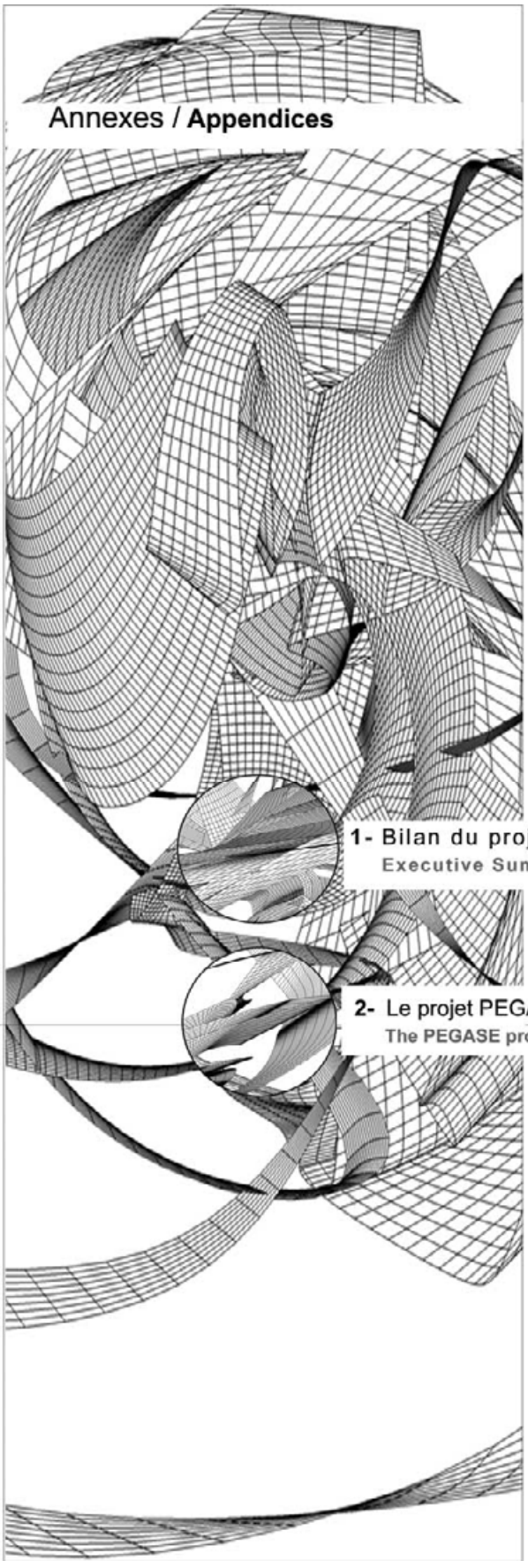
Outlook

The two areas of the team SHPE come in terms of photochemical and / or energy application. These areas are interconnected so obvious when it comes to regulate temperature of a photochemical reactor. More specifically, in both cases, the stakes is an efficient solar energy conversion from one or several interfaces matter-radiation. Progress on this issue is the objective of the approach of the Thermal Management of Photochemical and Energetical Process and Energy, thematic which began recently.

Axe 2 : CONVERSION, STOCKAGE et TRANSPORT de l'ENERGIE

Groupe de recherche 5 : STOCKAGE POUR HELIOPROCEDES PHOTOCHIMIQUES ET ENERGETIQUES

Participants	5-1	X. Py, R. Olives, G. Plantard, G. Hernandez, JP Cambon, N. Calvet (Doc.), S. Pincemin (Doc.)
	5-2	X. Py, R. Olives, V. Goetz, D. Haillot (Doc.), B. Rodriguez (Doc.), F. Delaleu (Doc.)
	5-3	V. Goetz, G. Plantard, D. Sacco, JP Cambon, F. Corriea (Doc.), T. Janin (Doc.)
	5-4	V. Goetz, G. Plantard, D. Sacco, G. Hernandez, I. Bernard (CDD Ing.)
Collaborations	5-1	CEMHTI (Orléans), Trefle (Bordeaux), DLR (Allemagne), SGL Carbon (Allemagne), PME Cristopia (Sophia-Antipolis), Ent. Inertam-Europlasma (Morcenx)
	5-2	Eliaus (Perpignan), Latep (Pau), BRGM (Montpellier), Ent. Saunier –Duval (Nantes) , PME Tecsol, Dominguez Energie et VilmorEnR (Perpignan).
	5-3	LGPEB (Montpellier), LGC (Toulouse), LGPSD (Albi), PME Résolution (Rivesaltes)
	5-4	GEPEA (Nantes-Saint Nazaire) ; LGCB (Clermont-Ferrand) ; ENKI Innovation (Lyon), LTN (Nantes)
Contrats	5-1	Projet Europ. Distor (6°PCRD) 2004-2008 ANR Solstock (Matériaux et Procédés) 2008-2011 ANR Sesco (Stock-E) 2009-2013
	5-2	ANR Solargéotherm (Stock-E) 2008-2011 PRC Energie Minostock (Prog. Energie CNRS) 2007-2009 FIU Solaclim 2007-2009 Saunier-Duval CNRS (2 Contrats Ind.) , 2006-2009, 2008 Cont. Ind.ENIT-CNRS 2007-2008 PE Opti-Enr (Prog. Energie CNRS) 2008 Projet Europ. Sfera (7^{ieme} PCRD) 2009-2013
	5-3	Résolution-CNRS (Contrat Ind.) 2008-2011 Reg. Lang. Rous. ARPE 2008 PE Macao (Prog. Energie CNRS) 2007/2008
	5-4	ANR Biosolis (Prog.Nat.Rech.BioEnergies) 2007-2010. PE Biorhys (Prog. Energie CNRS) 2007/2008
Publications	Revues	7 -13 -18-29-30-32-51-59-63-70-72-109-110-113-114-146-156-162-163-165-170-187.
	Congrès	262-267-307-316-320-369-370-389-393-395-405-412-413-437-440-444-445-446-447-459-460-471-472-473-478-483-486-492-495-500-505-508-522.



Annexes / **Appendices**

1- Bilan du projet SOLFACE

Executive Summary of SOLFACE project

2- Le projet PEGASE

The PEGASE project

Bilan du projet SOLFACE, Programme européenne "Transnational Access"

Objectifs

Pendant les années 2004 – 2007, dans le cadre du 6ème PCRDT de l'UE, notre laboratoire a obtenu la classification de ses équipements solaires comme grand instrument au niveau européen. La reconnaissance européenne de nos travaux dans le domaine de l'énergie solaire concentrée nous a permis d'obtenir le projet Transnational Access : High flux **SOLar FACilities** for **Europe**, **"SOLFACE**". Ce projet a permis aux scientifiques européens d'organismes publics ou industriels d'accéder gratuitement aux moyens solaires à hauts flux du laboratoire PROMES-CNRS à Odeillo Font Romeu, ainsi qu'aux dispositifs expérimentaux associés, aux moyens de diagnostic et des techniques de caractérisation des matériaux. Tous les ans, un comité d'experts internationaux a examiné des propositions d'équipes de recherche et retenu les projets les mieux construits et adaptés aux moyens du laboratoire.

Chaque année, le laboratoire a organisé un séminaire, **"Solface Joint Two Days Event",** qui a permis aux équipes choisies de participer à une formation sur les équipements mis à disposition et de discuter en détail de leur projet et préparer leur mise en place. Elles ont également rencontré les anciens utilisateurs pour découvrir leur expérience antérieure menée dans le cadre de SOLFACE et présenter les nouveaux projets.

Equipes de recherche accueillies

Le nombre d'équipes accueillies pendant les quatre ans a été significativement plus important que celui prévu contractuellement. Comme de nombreux chercheurs européens ont montré un grand intérêt pour SOLFACE, nous avons adapté notre organisation et son coût pour accueillir des projets supplémentaires pendant ces quatre années.
En résumé, le programme a rencontré un vif succès, avec 30% de projets supplémentaires et 70% d'utilisateurs de plus que prévus.

Le bilan de ces quatre ans a été :

- 32 équipes de recherche accueillis
- 83 scientifiques (utilisateurs) de 10 pays européens (Espagne, Portugal, Italie, Allemagne, Pologne, Roumanie, Lettonie, Slovénie, Grèce …).

Les trente-deux projets de recherche accueillis pendant les quatre années de projet de SOLFACE

Executive Summary of SOLFACE project, European Programme "Transnational Access"

Objectives

During years 2004 – 2007, in the framework of the 6th FP of the EU, our laboratory obtained the classification of its solar facilities as a large instrument at the European level. The European recognition of our solar facility results in obtaining Project Transnational Access: High flux **SOLar FACilities** for **Europe**, **"SOLFACE**". This project proposes to public or industrial European scientists to access, free of any charge, the PROMES-CNRS's high flux solar facilities at Font-Romeu - Odeillo, their associated experimental devices, their related diagnostic instruments, and high-level materials characterization techniques. Each year, users proposals were examined by a official international Users Selection Panel and the selected projects gain access to the facilities.

Each year, the laboratory has organized a seminar **"Solface Joint Two Days Event"** which allows the selected teams to participate to a basic training course on the facilities and to discuss details of their projects and their implementation. They also met former users to discover their past experience with SOLFACE and show their own project expectations.

Access provided

The effective access provided during the four years was definitely much higher compared to the terms of the contract. Thanks to the great scientifically interest expressed by the European scientists, we adapted our management and its cost to host supplementary projects during the four years.
In summary, the program had a really great success, with 30% more projects and 70% more users than targeted.

The balance for the period of the contract was:

- 32 research projects have been hosted,
- 83 scientists (users) from 10 European countries (Spain, Portugal, Italy, Germany, Poland, Romania, Latvia, Slovenia, Greece…) have taken part in the program.

The thirty-two research projects hosted during the four years SOLFACE project were:

étaient :

- **1.FOMASOL: Foam materials as volumetric receivers for solar radiation.**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece.
- **2.INTER-TPS: Characterization of Intermetallic materials for TPS applications.**
  - Scientific field: **Material Science**
  - INASMET – TECNALIA, Spain
- **3.LUMNASOR: Luminescent nanopowders obtained by vaporization-condensation in a solar reactor.**
  - Scientific field: **Material Science**
  - University of Latvia
- **4.TEFUMAH: High temperature treatment of fusion relevant materials in hydrogen plasma.**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Jozef Stefan Institute, Jamova 39, 1000, Ljubljana, Slovenia
- **5.SOLCONTROL: Adaptive Temperature Control of a Solar Furnace.**
  - Scientific field: **Physics,Energy**
  - INESC-ID/IST, Portugal.
- **6.TACSA: Aging Tests and Assessment of Ceramic Solar Absorbers**
  - Scientific field: **Material Science**
  - CIEMAT, Madrid Spain
- **7.NANODMS: Elaboration, characterization and Magnetic properties of magnetic metal doped TiO2 nanophases**
  - Scientific field: **Material Science**
  - ICMAB, Barcelona, Spain
- **8.SOFRECCO: Solar Furnaces for Reaction-bonding of Ceramic Coatings**
  - Scientific field: **Material Science**
  - DLR, Cologne, Germany
- **9.GLACER: Fabrication of glass ceramics using waste materials.**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece.
- **10.LUMINANOS: Luminescence properties of ZnO based nanophases.**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia
- **11.NANOCOATS: ZnO based Nanostructural Coatings an thin films.**
  - Scientific field: **Material Science**
  - University of Pitesti, N°.1, Targul Din Vale, Arges, Pitesti Romania
- **12.OXYMET: Oxidation of metal samples at extreme conditions.**
  - Scientific field: **Physics**
  - Jozef Stefan Institute, Jamova 39, 1000, Ljubljana, Slovenia

See right column

Results

The related areas of the different projects ranged from basic research to applied technology, with fields as different as nanomaterials synthesis and use, new coatings, re-entry vehicles materials study or high temperature solar production of benign chemical energy carriers (H2, Syngas, …). This notably corresponds to two of the seven FP6 priority thematic areas:

- **Area 3:** Nano-technologies and nano-sciences,
- **Area 6:** Sustainable development, global change and ecosystems.

New highly promising and original research domains, some of them unexplored, are presently studied at the Laboratory thanks to newly created cooperations, hence creating a unique top level working atmosphere. Among them:

- fundamental studies of the solar photo-excitation and the solar photo-luminescence of gaseous species for the accurate analysis (temperature, composition) of the gas phase at the interface with the condensed phase during high temperature solar processes,
- solar synthesis methods for the production of nano-structured materials, from the understanding of the elementary growing mechanisms to the identification and the mastering of the main parameters for their large scale production,
- simulation of the extreme conditions occurring during high temperature processes and spatial applications for the study of the physico-chemical behaviour and the thermo-physical properties of the materials.

Other new research domains, quite unexplored at the international level and still not studied at PROMES-CNRS, were opened by external scientists hosted through this project: for example, the test of laser generation by direct solar pumping of die solutions, the study of photon-matter interaction during material processing in plasma and laser radiation processes…

Based on work conducted to SOLFACE, 68 publications (papers and congress) were presented. Thirty one international papers with review committee were published and thirty seven presentations were made in international congresses with proceedings.

The accesses offered during SOLFACE contract helped enormously to disseminate across Europe the knowledge about what we call the ***'solar option or solar alternative',*** spreading the use of high flux solar applications, for example for:

- **13.SEAM: Solar energy assisted by self-propagating high temperature synthesis for surface modification**
  - Scientific field: **Material Science**
  - CENIM-CSIC, Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid Spain.
- **14.TALT: Towards accelerated life tests for CSP components with contact-less optical sensing**
  - Scientific field: **Material Science**
  - DLR-Institute for Materials Research, Linder Höhe, Köln, Germany
- **15.UHTC-SHS: Ultra High Temperature Ceramics for Sharp Hot Structures**
  - Scientific field: **Material Science**
  - CIRA, Advanced Materials & Manufacturing Technologies, Capua, Italy
- **16.CHIC New corrosion resistant Coatings processed by High Concentrated solar energy**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Universidad of Castilla-La Mancha, Applied Mechanics, Ciudad Real, España
- **17.LTC-C1 Towards accelerated life tests for CSP components with contactless optical sensing**
  - Scientific field: **Physics**
  - DLR Solar Research, Plataforma Solar de Almeria, Tabernas, Almeria, España
- **18.NANOMAT Nanomaterials for coating: elaboration by splat-cooling in a solar furnace and ball-milling**
  - Scientific field: **Material Science**
  - AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland:
- **19.POWERFLUX New flux mapping system for concentrated sunligh**
  - Scientific field: **Physics, Energy**
  - DLR German Aerospace Center, Solar Research, KÖLN, Germany
- **20.DYELASER High efficiency concentrated solar radiation pumped dye laser operation for Magnetic Resonance imaging**
  - Scientific field: **Physics**
  - Universita di Milano Bicocca, Dpt of Material Science, Milano, Italia
- **21.NANOSICON Solar furnace sintering of nanostructural ceramic based on silicon nitride / silicon carbide**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Riga Technical University, Institute of Inorganic Chemistry, Salaspils, Latvia

- materials researches,
- synthesis of high tech chemicals,
- cycles for energy storage,
- production of environmentally benign chemical energy carriers,
- knowledge-base behaviour materials under extreme conditions,

As resulting, SOLFACE contributed to the creation of the European Research Area by the following actions:

- allowing access to unique solar facilities for scientists from Europe and extended Europe,
- improving the development of scientific critical mass in domains where the knowledge is widely dispersed by easing the cooperation between researchers,
- facilitating strong projects at the European scale to increase the Union competitiveness and open new research horizons.

During its term, SOLFACE has strengthened the European knowledge in more or less unexplored scientific domains by allowing innovative work from new users with the concentrated solar clean energy: SOLFACE thus acted as a catalyst for the high flux, high temperature solar-based scientific fields.

List of Publications and communications

1. FERRIERE A., RODRIGUEZ G.P., SOBRINO J.A. : *Flux distribution delivered by a Fresnel lens used for concentrating solar energy* , ASME Journal of Solar Energy Engineering, 126, pp.654-660, 2004
2. SANCHEZ BAUTISTA C., RODRIGUEZ G.P., FERRIERE A., VAZQUEZ A.J. *Evaluacion del comportamiento frente a al corrosion de recubrimientos de acero inoxidable procesados en un horno solar*, VIII Congreso Nacional de Materiales, Valencia, 15-17 june 2004
3. MILLERS D., GRIGORJEVA L., LOJKOWSKI W., *Luminescence of ZnO nanopowders*. Radiation Measurements, v.38, p.589, 2004.
4. MILLERS D., GRIGORJEVA L., LOJKOWSKI W., OPALINSKA A. *Luminescence of ZrO_2 nanocrystals.* Solid State Phenomena, vol.106, p.103-107, 2005.
5. SMITS K*., Luminescence of pure and doped ZrO_2 nanocrystals.* International student conference on Developing in Optics and Photonics, DOP-2005, 30 April-1 May, Riga, Latvia, 2005 .
6. D.MILLERS, L.GRIGORJEVA, K.SMITS, W.LOJKOWSKI, A.OPALINSKA, *Yttria stabilized zirconia nanocrystals luminescence*, European Material Reesearch Society Fall Meeting (E-MRS 2005), Book of abstracts, p.229, 5-7 September, 2005, Warsaw. Poland
7. L.GRIGORJEVA, D.MILLERS, A.KUZMIN, R.KALENDAREV, W/LOJKOWSKI, A.TOMASZEWSKA-GRZEDA. *Time-resolved luminescence of nanostructured ZnO*. Ibid, p.229 European Material Reesearch Society Fall Meeting (E-MRS 2005) September, 2005, Warsaw. Poland
8. L.GRIGORJEVA. *ZnO properties and investigations* ECO-NET 2006 Workshop "Nanocrystalline powders: synthesis, characterizations and applications" Institute of Solid State Physics, Riga 27-28, February, 2006, Latvia
9. A.KUZMIN. *Structural and spectromicroscopic studies of zinc oxide* ECO-NET 2006 Workshop "Nanocrystalline powders: synthesis, characterizations and applications" Institute of Solid State Physics, Riga 27-28, February, 2006, Latvia
10. D.MILLERS, K.SMITS. *ZrO_2 luminescence* ECO-NET 2006

- **22.MAGNANOS Elaboration, characterization and magnetic properties of Co and Mn doped ZnO nanophases**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC,Bellaterra, España
- **23.METLAYABS Estimate of the solar absorption factor for metallic layers under the action of a short flash of concentrated solar energy**
  - Scientific field: **Physics, Energy**
  - University of L'Aquila, Dipartamento di Energetica, L'Aquila, Italia
- **24.SOLARSYNT Carbide synthgesis of d-group transition metals and further studies on ceramics using the solar spectral radiation**
  - Scientific field: **Physics**
  - IST Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal
- **25.HELIONANOS Development of ZnO based nanomaterials for applications in optoelectronic and spintronic**
  - Scientific field: **Physics**
  - National Inst. for Non-ferrous & Rare Metals, Pantelimon, Iifov, Romania
- **26.PAD Performance analysis of a DishStirling system**
  - Scientific field: **Energy**
  - DLR/PSA - Plateforma Solar de Almeria, Tabernas, Spain
- **27.ROAST Recombination of oxygen atoms on surfaces at high temperatures**
  - Scientific field: **Materials Science**
  - Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia
- **28.NANOMAT Nanomaterials for coating: elaboration by splat-cooling in a solar furnace and ball-milling**
  - Scientific field: **Material Science**
  - AGH University of Science and Technology , Krakow, Poland
- **29.MAGNANOS Elaboration, characterization and magnetic properties of Co and Mn doped ZnO nanophases**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) Bellaterra, España
- **30.OPTONANOS Elaboration, characterization and opto-electronic properties of ZnO based nanoceramics nstitute of Non Ferrous and Rare Metal**s
  - Scientific field: **Material Science**

Workshop "Nanocrystalline powders: synthesis, characterizations and applications" Institute of Solid State Physics, Riga 27-28, February, 2006, Latvia

11. A.KALINKO. *Photoluminescence of ZnO:Al powders* ECO-NET 2006 Workshop "Nanocrystalline powders: synthesis, characterizations and applications" Institute of Solid State Physics, Riga 27-28, February, 2006, Latvia
12. CLAUDE MONTY, ADRIAN MOTOC, JULES KOUAM, ROXANA M.PITICESCU, RADU R. PITICESCU, FRANÇOIS SIBIEUDE, TOUNSIA AIT-AHCENE**,** *Nanocrystalline powders : synthesis, characterisation and applications* ECO-NET 2006 Workshop "Nanocrystalline powders: synthesis, characterizations and applications" Institute of Solid State Physics, Riga 27-28, February, 2006, Latvia
13. RADU R. PITICESCU, ROXANA M. PITICESCU, ADRIAN MOTOC, MADALINA POPESCU *Hydrothermal synthesis of nanomaterials : from basic to applied research* ECO-NET 2006 Workshop "Nanocrystalline powders: synthesis, characterizations and applications" Institute of Solid State Physics, Riga 27-28, February, 2006, Latvia
14. K.SMITS, D.MILLERS, L.GRIGORJEVA *Luminescence of ZrO2 nanocrystals* ECO-NET 2006 Workshop "Nanocrystalline powders: synthesis, characterizations and applications" Institute of Solid State Physics, Riga 27-28, February, 2006, Latvia
15. JANUSZ D.FIDELUS, DONATS MILLERS, WITOLD LOJKOWSKI, LARISA GRIGORJEVA *Zirconia based nanomaterials for optical oxygen sensors* ECO-NET 2006 Workshop "Nanocrystalline powders: synthesis, characterizations and applications" Institute of Solid State Physics, Riga 27-28, February, 2006, Latvia
16. FERRIERE A., SANCHEZ BAUTISTA C., RODRIGUEZ G.P., VAZQUEZ A.J., *Corrosion resistance of stainless steel coatings elaborated by solar cladding process*, *J. of Solar Energy Engineering*, 80, pp. 1338-1343, 2006
17. F. ALMEIDA COSTA OLIVEIRA, J. CRUZ FERNANDES, J.-M. BADIE, B. GRANIER, L. GUERRA ROSA, N. SHOHOJI, *High meta-stability of tungsten sub-carbide W2C formed from tungsten/carbon powder mixture during eruptive heating in of a solar furnace*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Material,* RMHM 25 n°1, pp101-106, 2007
18. A.KALINKO, L.GRIGORJEVA, D.MILLERS, J.GRABIS, W.LOJKOWSKI, C.J.MONTY. *Time-resolved luminescence in micro- and nanostructured ZnO powders.* International conference "NANOVED" Slovakia, May,2006
19. K.SMITS, L.GRIGORJEVA, D. MILLERS, J.D.FIDELUS, W. LOJKOWSKI. *Luminescence of oxygen related defects in zirconia nanocrystals,* International Conference Defects in Insulating materials (EURODIM-2006), July 10-14, 2006, Milano, Italy
20. L.GRIGORJEVA, D.MILLERS, A.KALINKO, W.ŁOJKOWSKI, C.J.MONTY, J.GRABIS, R.PITICESCU. *Defect and donor-acceptor luminescence in nanostructured zinc oxide* International Conference Defects in Insulating materials (EURODIM-2006), July 10-14, 2006, Milano, Italy
21. RODRIGUEZ G.P., FERRIERE A., VAZQUEZ A., SANCHEZ M., *Stainless steel cladding onto medium steel by highly concentrated solar energy, Surface and Coating Technology*, accepted for publication in 2007.
22. SANCHEZ BAUTISTA C., LOPEZ ALMODOVAR M., BARBA A., SIERRA C., VAZQUEZ A.J., FERRIERE A., RODRIGUEZ G-P., *NiAl intermetallic coatings processed by solar assisted SHS process, Intermetallics*, 14, pp. 1270-1275, 2006
23. SANCHEZ M., RODRIGUEZ G.P., FERRIERE A., VAZQUEZ A.J., *Obtencion de recubrimientos de acero inoxidable mediante energia solar concentrada*, *VII Congreso Nacional de Materiales*, Madrid, 2002
24. B. MARTÍNEZ, F. SANDIUMENGUE, LL. BALCELLS, J. ARBIOL, F. SIBIEUDE, C. MONTY, *Structural tuning of magnetic properties in Co-doped ZnO nanoparticles, Phys. Rev. B 72*, 165202 pp. 1-8 (2005)
25. C. MONTY, J. KOUAM, A. MOTOC, F. SIBIEUDE, *Nanomatériaux élaborés par voie solaire - récents*

  - Department of Nanostructured Materials, Iifov, Romania
- **31.SHS Sharp hot structures**
  - Scientific field: **Material Science**
  - Italian Aerospace Research Center, Capua, Italia
- **32.METLAYABS Estimate of the solar absorption factor for metallic layers under the action of a short flash of concentrated solar energy**
  - Scientific field: **Physics, Energy**
  - University of L'Aquila, Dipartamento di Energetica, L'Aquila, Italia

Résultats

Les projets hébergés s'étendaient des domaines de la recherche fondamentale à ceux de technologies appliquées, avec des secteurs aussi différents que la synthèse et l'utilisation de nanomatériaux, les revêtements haute température, l'étude du comportement des matériaux de véhicules de rentrée planétaire ainsi que la production par voie solaire et à hautes températures de vecteurs chimiques non polluants pour la production d'énergie (H2, Syngas,…). Ceci correspond notamment à deux des sept thématiques prioritaire du 6ème PCRDT :

- Secteur 3: Nanotechnologies et nanosciences,
- Secteur 6: Développement durable, changement global et écosystèmes.

De nouveaux domaines de recherche très prometteurs et originaux, pour certains encore inconnus, sont actuellement étudiés au laboratoire suite à de nouvelles coopérations, créant par conséquent une atmosphère de travail unique et de haut niveau. On peut citer :

- études fondamentales de la photo-excitation et de la photo-luminescence solaires des espèces gazeuses — permettant l'analyse précise de leur température et de leur composition — à l'interface de la phase condensée pour des processus solaires à hautes températures,
- méthodes de synthèse par voie solaire pour la production des matériaux nano-structurés, depuis la compréhension des mécanismes croissants élémentaires jusqu'à l'identification et à la maîtrise des principaux paramètres pour la production à grande échelle,
- simulation des conditions extrêmes se produisant pendant les procédés à hautes températures et dans les applications spatiales pour l'étude du comportement physico-chimique et des propriétés thermophysiques des matériaux.

développements, Communication au colloque J2IM, Les Issambres, France, June 2005.

26. C. MONTY, J. KOUAM, A. MOTOC, F. SIBIEUDE, R. M. PITICESCU, R. R.PITICESCU, B. MARTINEZ, F. SANDIUMENGE, L. BALCELLS, J. ARBIOL, *Preparation and characterisation by XRD and TEM of ZnO based magnetic helionanos, Communication at E-MRS Fall Meeting*, Warsaw, Poland, september 2005.
27. C. MONTY, J. KOUAM, A. MOTOC, F. SIBIEUDE, *Elaboration et caractérisation d'hélionanos à base de ZnO ou de cérine – Prospective d'applications aux piles «SOFC »*, *Communication au colloque du GdR ITSOFC700*, Nancy, october 2005.
28. C. MONTY, F. SIBIEUDE, E. BECHE, C. ROUCAU, A. THOREL, J. KOUAM, A. MOTOC, R. M. PITICESCU, R. R.PITICESCU, B. MARTINEZ, F. SANDIUMENGE, L. BALCELLS, J. ARBIOL, *Élaboration, caractérisation et propriétés de nanophases à base de ZnO produites en utilisant l'énergie solaire, Communication au colloque NOIS 2005, Nano-objets aux interfaces*, Montpellier 22-25 november, 2005.
29. R. R. PITICESCU, R. M. PITICESCU, C. J. MONTY, W. LOJKOWSKI, D. HRENIAK, *Synthesis of Al-doped ZnO nanomaterials with controlled luminescence properties, Conference E-MRS Fall Meeting*, Varsaw, 2005.
30. M. L. POPESCU, R. R. PITICESCU, R. M. PITICESCU, C. J. MONTY, M. ABRUDEANU, A. M. MOTOC*, New routes for the synhtesis of Al-doped ZnO nanomaterials, Conference E-MRS Fall Meeting*, Varsaw , 2005.
31. C. MONTY (and all), *Quelques aspects du Nanocosme : des nanophases aux nanomatériaux massifs*, *Invited Plenary Conference* at *INCONA05 Annaba,* 19-21 november, 2005, Algeria.
32. N. SHOHOJI, J-M. BADIE, B.GRANIER, F. ALMEIDA COSTA OLIVEIRA, J. CRUZ FERNANDES, L. GUERRA ROSA. *Formation of hexagonal MoC1-x phase at a temperature lower than 1660ºC by solar radiation heating under presence of excess free carbon.* Elsevier, IJRMHM, vol.25, pp 220-225, 2007.
33. F. ALMEIDA COSTA OLIVEIRA, B. GRANIER, J-M. BADIE, J. CRUZ FERNANDES, L.GUERRA ROSA, N SHOHOJI. *Synthesis of tungsten sub-carbideW2C from graphite/tungsten powders mixtures by eruptive heating in a solar furnace.* IJRMHM, vol.25, pp 351-357, 2007.
34. B. MARTÍNEZ, F. SANDIUMENGUE, LL. BALCELLS, J. ARBIOL, F. SIBIEUDE and C. MONTY. *Role of the microstructure on the magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles*. Applied Phys. Letters 86,103-113(2005)
35. B. MARTÍNEZ, F. SANDIUMENGUE, LL. BALCELLS, J. FONTCUBERTA, F.SIBIEUDE and C.MONTY. *Ferromagnetism in Co-doped ZnO particles prepared by vaporization-condensation in a solar image furnace* J. Magn. Magn. Mat. 290-291, pp.168-170, (2005).
36. B. MARTÍNEZ, F. SANDIUMENGUE, LL. BALCELLS, J. FONTCUBERTA, F.SIBIEUDE and C.MONTY. *Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles prepared by vaporization-condensation in a solar reactor* ; Journal of Applied Physics, 97,10D311, (2005).
37. R.R. PITICESCU, R.M.PITICESCU, C.MONTY. *Synthesis of Al doped ZnO nanomaterials with controlled luminescence*, J.Eur.Ceram. Soc. **26,** 2979-2983, (2006)
38. Ll. BALCELLS, C.FRONTERA, F.SANDIUMENGE, A.ROIG, B.MARTINEZ, J.KOUAM and C.MONTY. *Absence of ferromagnetism in Fe doped TiO_2 nanoparticles*, Applied Physics Letters, **89**(2006)122501, and Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology October 2 (2006)
39. SANCHEZ BAUTISTA C., LOPEZ-ALMODOVAR M., RODRIGUEZ A., VAZQUEZ A.J., FERRIERE A., RODRIGUEZ G.P. *New processing of intermetallic coatings by highly concentrated solar energy*, Euromat 2005 International Conference, Prague, Czech Republic, September 5-8, 2005
40. REINALTER W., ULMER S., HELLER P., RAUCH T., GINESTE J-M., FERRIERE A., NEPVEU F. *Detailed performance analysis of the 10 kW CNRS-PROMES Dish-Stirling system*, 13th Solar PACES International

D'autres nouveaux domaines de recherche, quasiment inconnus au niveau international et non étudiés à PROMES-CNRS, ont été ouverts par les scientifiques européens accueillis par ce projet : par exemple, le pompage solaire direct de solutions à colorants pour la production de rayonnement laser, l'étude de l'interaction photons-matière pendant le traitement de matériaux par plasma et les procédés de rayonnement laser…
Le travail mené à SOLFACE a conduit à 68 publications (articles et communications). Trente et une (31) publications internationales avec comité de lecture et trente sept (37) présentations à des congrès internationaux avec actes ont été réalisées.

Dans le domaine de la technologie de l'énergie solaire concentrée et de ses applications — génération d'énergie électrique et de chaleur, élaboration de produits chimiques ou de vecteurs énergetiques, traitement de matériaux… — aucun pays européen n'a la capacité seul de développer complètement des recherches innovantes, de nouveaux processus ou produits.
L'accueil offert par le programme SOLFACE a énormément contribué à la diffusion au niveau européen des connaissances dans le domaine appelé « l'option solaire ou alternative solaire », propageant l'utilisation des applications solaires à hauts flux, par exemple :

- recherche sur les matériaux,
- synthèse de produits chimiques de pointe,
- cycles pour le stockage de l'énergie,
- production de vecteurs énergétiques chimiques non polluants,
- connaissances de base du comportement des matériaux dans des conditions extrêmes.

Au final, SOLFACE a contribué à la création de l'espace européen de la recherche par les actions suivantes :
- mise à disposition de moyens solaires uniques aux scientifiques européens et de l'Europe élargie
- développement de la masse critique scientifique dans les domaines où la connaissance est largement dispersée en améliorant la coopération scientifique entre les chercheurs,
- susciter la création de projets forts à l'échelle européenne permettant d'accroître la compétitivité de l'Union et d'ouvrir de nouveaux horizons de recherche.
SOLFACE a également contribué au renforcement des connaissances dans des domaines scientifiques encore plus ou moins inexplorés en permettant à de nouveaux utilisateurs de travailler de façon innovante avec l'énergie solaire concentrée, par exemple la technologie de pompage solaire pour lasers ou les revêtements de hautes performances pour augmenter la durée de vie des matériaux.
SOLFACE a ainsi agi comme catalyseur dans les

Symposium, SolarPaces, Seville, Spain, June 20-23, 2006
41. KECK T., SCHIEL W., HELLER P., REINALTER W., GINESTE J-M., FERRIERE A. *Eurodish - Continuous operation, system improvement and reference units*, 13th Solar PACES International Symposium, SolarPaces, Seville, Spain, June 20-23, 2006
42. BALAT-PICHELIN M., VESEL A. *Neutral oxygen atom density in the MESOX air plasma solar furnace facility, Chemical Physics*, 327, 2006, 112-118
43. VEZEL A, MOZETIC M., DRENIK A., MILOSEVIC S., KRSTULOVIC N., BALAT-PICHELIN M., POBERAJ I.,BABIC D. *Cleaning of porous aluminum titanate by oxygen plasma, Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26, 2006, 577-584
44. SCATTEIA L., BALAT PICHELIN M., BECHE E., SANS J.L. *An investigation upon the catalytic and radiative behaviors of ZrB_2-SiC Ultra High Temperature Ceramic composites*, *5th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures,* ESTEC, Noordwijk (The Netherlands), 17-19 May 2006
45. SCATTEIA L., BALAT-PICHELIN M., SAVINO R., DEL VECCHIO A., CANTONI S. *Surface properties and oxidation behavior of Ultra High Temperature Ceramics for sharp leading edges*, *57th International Astronautical Congress*, Valence (Spain), 2-6 October 2006
46. VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., ZALAR A., BALAT-PICHELIN M. *High temperature oxidation of stainless steel*, *11th Joint Vaccum Conference, JVC 11*, Prague, 24-28 Septembre 2006
47. LARISA GRIGORJEVA, DONATS MILLERS, KRISHJANIS SMITS, CLAUDE MONTY, JULES KOUAM, LASSAD EL MIR. *The luminescence properties of ZnO :Al nanopowders obtained by sol-gel, plasma and vaporisation-condensation methods,* Solid State Phenomena, Vol. 128, (2007), 135-140.
48. J. CRUZ FERNANDES, F. ALMEIDA COSTA OLIVEIRA, B. GRANIER, J.-M. BADIE, L. GUERRA ROSA, N. SHOHOJI, *Kinetic aspects of reaction between tantalum and carbon material (active carbon or graphite) under solar radiation heating*, *J. of Solar Energy*, 80 (2006) 1533-1560
49. T. AIT AHCENE, C. MONTY, J.KOUAM, A.THOREL, G.PETOT-ERVAS, A.DJEMEL. *Preparation by Solar Physical Vapor Deposition (SPVD) and Nanostructural study of pure and Bi-doped ZnO,* J.of the European Ceramic Soc. (2007) pp 3413-3424.
50. L.GRIGORJEVA, D.MILLERS, A.KALINKO, W.LOJKOWSKI, C.J.MONTY, J.GRABIS, R.R.PITICESCU. *Defect and donor-acceptor luminescence in nanostructured zinc oxide*, Physica Status Solidi (c) accepted for publication in 2007.
51. C. MONTY. *Influence of grain boundaries on mass transport in nanomaterials – The Brick Boundary* Model, *J.of the European Ceramic Soc.* accepted for publication in 2008.
52. SCATTEIA L.,BORRELLI R., COSENTINO G., BECHE E., SANS J.L., BALAT-PICHELIN M. *Catalytic and radiative behaviors of ZrB_2-SiC Ultra High Temperature Ceramic Composites Journal of Spacecrafts & Rockets*, 43(5), 2006, pp 1004-1012.
53. S.DIAS, F. ALMEIDA COSTA OLIVEIRA, B. GRANIER, J.M. BADIE, J. CRUZ FERNANDES, L.GUERRA ROSA AND N.SHOHOJI. *"Nano-meter Size WC Whiskers Grown over Compacted Pellet of Graphite/Tungsten Powder Mixture Heated with Ultra-fast Heating Rate by a Concentrated Solar Beam".*Materials Transactions, JIM (Japan Institute of Metals), 48, [5], pp 919-923, 2007
54. F.ALMEIDA COSTA OLIVEIRA, B.GRANIER, J.M.BADIE, J.CRUZ FERNANDES, L.GUERRA ROSA AND N.SHOHOJI *"Suraface Singularity upon Solar Radiation Heating of Graphite/Tungsten Powder Mixture Compacts to Temperatures in Excess of 1600ºC",* Materiais 2007 - Global Materials for the XXI Century: Challenges to Academia and Industry (XIII Conference ou Sociedade Portuguesa de Materiais), Porto (Portugal), 1-4 April 2007
55. BALAT-PICHELIN M., VESEL A., Neutral oxygen atom density in the MESOX air plasma solar furnace facility *Chemical Physics*, 327(1), 2006, 112-118

domaines scientifiques basés sur les hauts flux et les hautes températures.

56. VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., ZALAR A., BALAT-PICHELIN M., BELE M., AES investigation of the stainless steel surface oxidized in plasma, *Vacuum*, 82, 2008, 228-231
57. VESEL A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M., Oxygen atom density in microwave oxygen plasma, *Vacuum*, 81, 2007, 1088-1093
58. SCATTEIA L., ALFANO D., MONTEVERDE F., SANS J.L., BALAT-PICHELIN M., Effect of Machining Method on the Catalycity and Emissivity of ZrB_2 and ZrB_2-HfB_2 Based Ceramics, *Journal of The American Ceramic Society*, à paraître, 2008.
59. VESEL A., MOZETIC M., ZALAR A., BALAT-PICHELIN M., Oxidation of stainless steel by oxygen plasma, *14th Conference on Materials and Technology*, **Portoro** (Slovénie), 16-18 Octobre 2006.
60. BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M., SCATTEIA L., Catalycity of UHTC during Earth re-entry, *Workshop on Ultra High Temperature Ceramic (UHTC) Materials*, Air Force Office of Scientific Research AFOSR, SRI International, **Menlo Park** (CA), 23-25 Juillet 2007
61. SCATTEIA L., ALFANO D., BALAT-PICHELIN M., HANDRICK K.E., CANTONI S., Characterization of emissivity and surface catalycity of Ultra High Temperature Ceramics and C/SiC composites for space applications, *58th International Astronautical Congress*, **Hyderabad** (Inde), 24-28 Septembre 2007, C2.4.05, 1-7
62. MOZETIC M., VESEL M., DRENIK A., BABIC D., BALAT-PICHELIN M., Influence of substrate holder on a neutral hydrogen atom density in a plasma reactor*18th International Conference on Plasma Surface Interaction PSI 18*, **Tolède** (Espagne), 26-30 Mai 2008
63. VESEL A., DRENIK A., POBERAJ I., BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M., MOZETIC M., Oxidation of graphite with neutral oxygen atoms at elevated temperature, *18th International Conference on Plasma Surface Interaction PSI 18*, **Tolède** (Espagne), 26-30 Mai 2008
64. J.KOUAM, T.AIT AHCENE, A.G.PLAIASU, M.ABRUDEANU, A.MOTOC, C.MONTY Characterization and properties of ZnO based nanopowders prepared by Solar Physical Vapor Deposition (SPVD) Solar energy (doi:10.1016/j.solener.2007.07.008, accepted for publication in 2008
65. T.STRACHOWSKI, E.GRZANKA, W.LOJKOWSKI ; A.PRESZ ; M.GODLEWSKI ; S.YATSUNENKO ; H.MATYSIAK ; R.R.PITICESCU ; C.J.MONTY. Morphology and luminescence properties of zinc oxide nanopowders doped with aluminum ions obtained by hydrothermal and vapour condensation methods. Journal of Applied Physics 102, 073573 (2007).
66. N.SHOHOJI, J.-M.BADIE, B.GRANIER, F.ALMEIDA COSTA OLIVEIRA, J.CRUZ FERNANDES AND L.GUERRA ROSA, "Formation of Hexagonal $\bar{h}MoC_{1-x}$ Phase at a Temperature Lower than 1660ºC by Solar Radiation Heating under Presence of Excess Free Carbon" International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **25** (2007) 220-225
67. ANDRADE DA COSTA B., LEMOS J.M., OLALDE G., GUILLOT E., ROSA L.G., FERNANDES J.C. Temperature control of a solar furnace for material testing. 8th Portuguese Conference Control on Automatic Control. July 21-23, Vila Real, Portugal, 2008
68. ANDRADE DA COSTA B., LEMOS J.M., OLALDE G., GUILLOT E., ROSA L.G., FERNANDES J.C. An adaptative temperature control law for a solar furnace. The 16th Mediterranean Conference on Control and Automation MED'08, June 25-27, Ajaccio France

Le projet PEGASE

PEGASE (Production d'Electricité par Turbine à Gaz et Energie Solaire) est un projet de recherche industrielle qui s'étend sur une période longue (2006-2013). Il est porté par PROMES, soutenu par le CNRS Institut ST2I, l'ADEME et le Conseil Régional du Languedoc-Roussillon, il est effectué en partenariat avec les groupes EDF et TOTAL, et se déroule avec l'accord du Conseil Général des Pyrénées-Orientales, propriétaire du site de Thémis.
Le projet PEGASE vise à installer sur le site de Thémis et à exploiter expérimentalement un pilote démonstrateur de centrale solaire à tour mettant en œuvre un cycle à gaz à l'échelle 2MW (turbine à gaz GE 2). La fraction solaire visée est de 60% (Fig. 1).

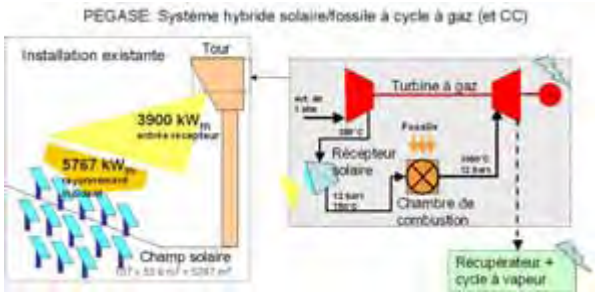


Fig. 1 : Le projet PEGASE : démonstrateur de cycle hybride solaire-fossile avec turbine à gaz
[The PEGASE project: hybrid solar gas-turbine demonstration system]

La première phase du projet (2006-2009) consiste à réhabiliter une partie du champ d'héliostats du site de Thémis (107 héliostats sur 200), à concevoir et installer un nouveau dispositif de pilotage des héliostats, et à effectuer la caractérisation optique des héliostats.
Les travaux ont débuté en mars 2006 par la rénovation mécanique des structures et des têtes d'héliostats, et l'entretien des systèmes électriques (alimentation secteur, alimentation des moteurs, capteurs de position). Les miroirs défectueux (1500 miroirs sur 5000) ont été remplacés par des miroirs en bon état prélevés sur le stock constitué à l'occasion du démontage des miroirs de la partie Nord du champ de Thémis. En 2009, six héliostats ont de plus été équipés de miroirs neufs fournis par les partenaires Saint-Gobain Glass et AGC Glass Europe. Les campagnes de mesure de la réflectivité ont démarré, afin de comparer les performances des miroirs de nouvelle génération avec celles des anciens miroirs de Thémis, et de caractériser l'évolution de la salissure des miroirs en fonction des conditions climatiques.
Un nouveau système de contrôle-commande des héliostats de PEGASE a été conçu, en collaboration entre PROMES et le laboratoire APC (CNRS-IN2P3 / Université Paris VI). Riche en innovations, il préfigure les systèmes de contrôle-commande des centrales à tour de prochaine génération. Une

The PEGASE project

PEGASE (Production of Electricity with Gas Turbine and Solar Energy) is a French industrial research project implemented over a long period of time (2006-2013). It is managed by PROMES, supported by CNRS Institute ST2I, ADEME and the Regional Council of Languedoc-Roussillon, it is developed in partnership with EDF and TOTAL companies and is executed with the agreement of the County Council of Pyrenees-Orientales who owns the site of Themis (France).
The PEGASE project aims at implementing and experimenting a hybrid solar gas turbine demonstration system of about 2 MW (GE 2 gas turbine). The targeted solar share is 60% (Fig. 1).
The first step of the project (2006-2009) consists of renewing a part of the initial solar field (107 heliostats over 200), designing and installing an innovative control system for the heliostats, and doing the optical characterization of the heliostats.
The works started in March 2006 with the renewing of structures and drivers and the maintenance of the electrical systems (AC power supply, DC power of the motors, position sensors). The corroded mirrors (1500 mirrors over 5000) were replaced by good mirrors issued from the dismounting of the mirrors on the Northern zone of the field. In 2009, six additional heliostats were equipped with new mirrors provided by our partners Saint-Gobain Glass and AGC Glass Europe. Measurements campaigns are made every 10 days for comparing the reflectivity of new and old mirrors and for studying the evolution of the soiling rate according to the local outdoor conditions.
A completely new control system for the heliostat field was designed in collaboration with the APC laboratory (CNRS-IN2P3 / University of Paris VI). It brings major innovations and features what could be the control systems for the next generation of solar tower plants. A cabinet attached to each heliostat hosts the PCBs: a computer board interfaced with two motor control boards and with the position sensors, and a board dedicated to the management of power supplies from the grid and from a battery. An additional board handles the communication by radio (870 MHz). The protection of the PCBs against flashes and the management of the DC power supplies to guarantee the availability of the heliostats were particularly carefully designed and manufactured. This system provides a high degree of self-control of each heliostat to achieve the majority of the missions in an autonomous mode, under the supervision of a single central computer interfaced with the operator. A prototype of the embarked electronic system was assembled, tested on a test-bench and installed on one heliostat in June 2008. A modified version of the prototype was then

armoire électrique embarquée sur chaque héliostat comporte un calculateur de type PC (carte CPU), interfacé avec les deux cartes de puissance moteurs et les capteurs de position, une carte qui fournit l'alimentation électrique à partir du réseau et secours par batterie, et une carte de communication par voie hertzienne (870 MHz). La protection contre la foudre et la gestion de l'alimentation électrique pour garantir la disponibilité des héliostats ont fait l'objet d'attentions particulières. Ce système permet à chaque héliostat d'effectuer ses diverses missions de manière autonome, en liaison hertzienne et sous le contrôle d'un calculateur central unique interfacé avec l'opérateur. Un prototype du dispositif électronique embarqué sur les héliostats a été assemblé, testé sur banc et installé en juin 2008 sur un héliostat. Une version consolidée du prototype a été installée en septembre 2008. La fabrication de l'ensemble des armoires de contrôle-commande qui équiperont les 107 héliostats du champ de PEGASE est en cours. L'installation complète sera achevée fin 2009. Les essais des logiciels de pilotage (embarqué et central) sont en cours. Un héliostat « autonome » équipé de panneaux photovoltaïques et d'un nouveau prototype de carte est également en essai.

Le système de qualification optique des héliostats est en place (Fig. 2). Il se compose d'une part d'une cible réfléchissante plane de 56 m^2 (7,5 m X 7,5 m) revêtue d'une peinture marine blanche diffusante, qui se place en haut de la tour à 15 m en-dessous de l'ouverture du foyer, et d'autre part d'une camera CCD destinée à observer l'évolution de la tâche individuelle formée sur l'écran réflecteur par chaque héliostat en poursuite du soleil. Un logiciel de traitement d'image mis au point par la DLR, associé à la simulation de la concentration par lancer de rayons, permet d'identifier les erreurs de pointage et les erreurs de réglages des facettes des héliostats. La cible réfléchissante a été livrée en octobre 2008. Détruite par une tempête de vent en janvier 2009, elle est en cours de reconstruction. La qualification optique et le réglage des héliostats de l'ensemble du champ de PEGASE seront achevés fin 2009. L'analyse qualitative d'une série d'images des tâches individuelles des héliostats sur la porte de la chaudière a montré qu'environ 75 héliostats présentent des tâches convenables. Les opérations de réglage concernent en priorité les héliostats dont les tâches montrent des défauts de réglage évidents.

La poursuite du projet PEGASE comporte en 2010-2011 une phase d'expérimentation d'un pilote de récepteur solaire de puissance 350 kW (MINI-PEGASE, échelle 1/10). Pour répondre à cet objectif, un partenariat avec EDF, CNIM, Bertin Technologies et le CEA est en cours de montage. Sur le site, cette phase a démarré par la mise en place de la ligne d'alimentation en air. Les compresseurs sont approvisionnés, la ligne d'air est à l'étude. La conception et la fabrication du récepteur modulaire et multi-étagé MINI-PEGASE résultent des travaux

installed in September 2008. The manufacturing of all the cabinets which will equip the 107 heliostats in the field of PEGASE is undergoing. The full implementation will be achieved by the end of 2009. The tests of the software (supervisor and embarked) are undergoing. An "autonomous" heliostat equipped with photovoltaic panels and with a new prototype of electronic board is also being tested.

The system for the optical qualification of the heliostats is ready (Fig. 2). It combines a target and a CCD camera. The flat plate reflective white target of 56 m^2 (7.5 m x 7.5 m) coated with a highly resistant diffuse white color paint is lifted up along the tower and placed 15 m below the receiver door. The CCD camera, placed on the ground in a shelter in the middle of the heliostats field, focuses on the target.



Fig. 2: Un héliostat concentre le rayonnement solaire sur la tour.
One single heliostat concentrating solar energy on the tower.

Images of individual spots issued from one single heliostat tracking the sun are taken and processed using a specific software developed by DLR to compute flux maps. Based on the simulation of concentration with ray tracing code, the tracking errors and the mirrors misalignments are determined. The target was delivered in October 2008. It was destroyed by a wind storm in early 2009. It is now under reconstruction.

The optical qualification and the canting of the heliostats of PEGASE will be achieved by the end of 2009.

The qualitative analysis of the individual images on the receiver door showed that about 75 heliostats offer fairly good spot. The prior canting concerns the heliostats offering poor image quality.

The next step of the PEGASE project (2010-2011) consist of testing a pilot scale solar receiver of 350 kW (MINI-PEGASE, 1/10 scale). For this purpose, a partnership agreement with EDF, CNIM, Bertin Technologies and CEA is being established. On

effectuées dans le cadre des projets de recherche liés à PEGASE : ANR Blanc RS-PEGASE (2006-2009) et suivants. Les essais permettront de valider la technologie d'assemblage du récepteur et de qualifier ses performances dans un large domaine de conditions d'exploitation. La température de l'air visée en sortie du récepteur est de 750°C dans les conditions nominales de fonctionnement (ensoleillement 1000 W/m^2, débit 0,8 kg/s).
La dernière phase du projet PEGASE (2011-201 consistera à construire et installer le récepteur solaire pleine échelle (3600 kW), à installer le groupe turb alternateur (2 MW) et à intégrer ces composants dans cycle de production électrique. Au plan scientifique technique, une difficulté majeure est l'hybridation de turbine à gaz, dont la chambre de combustion doit êt modifiée pour recevoir l'air chaud issu du récepte solaire. Les études dans ce domaine débuteront PROMES dès 2010 (post-doc CNRS Institut ST2I).

the site, this step started with the implementation of the air supply. The compressors are purchased, the line is being specified. The design and manufacturing of the modular and multi-stage MINI-PEGASE receiver result from the research works done in other related projects: RS-PEGASE (2006-2009) and following ones. The tests will permit to validate the technology for the assembling of the receiver and to qualify its performances in a wide range of operation conditions. The targeted temperature of the air at the outlet of the receiver is 750°C at design conditions (solar irradiation 1000 W/m^2, mass flow rate 0.8 kg/s).
The last step of the PEGASE project (2011-2013) will consist of manufacturing and installing the full size solar receiver (3600 kW), implementing the power block (2 MW), and integrating these components in the electricity generation cycle. One major scientific and technical issue is the hybridization of the gas turbine. The combustion chamber must be modified in order to intake air preheated at high temperature in the solar receiver. The research work in this field will start at PROMES in 2010 (post-doc CNRS Institute ST2I).



Production scientifique
Scientific production

Publications 2005

1) ABANADES S., FLAMANT G. *Production of hydrogen by thermal methane splitting in a nozzle-type laboratory-scale solar reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30/8, pp. 843-853, 2005.

2) ABANADES S., FLAMANT G., GAUTHIER D., TOMAS S., HUANG L. *Development of an inverse method to identify the kinetics of vaporization of heavy metal during waste incineration in fluidized bed*. Journal of Hazardous Materials, vol. 124/1-3, pp. 19-26, 2005.

3) BADIE J.M., CASSAN L. and GRANIER B. *Solar induced fluorescence of YO: gas phase temperature measurements in solar processes*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 29, n°1, pp. 111-114, 2005.

4) BADIE J.M., CASSAN L. and GRANIER B. *Temperature of the gas phase in solar processes from simulation of the YO fluorescence spectra for* $A^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ *systems* Eur. Phys. J. Appl. Phys. 32, pp. 61-64, 2005.

5) BALAT-PICHELIN M., BEDRA L., BADIE J.M., BOUBERT P*. Atomic oxygen recombination and chemical energy accommodation on alumina at high temperature.* Rarefied Gas Dynamics, AIP Conf. Proceed Subseries Atomic, Molecular & Chemical Physics*,* Ed. M. Capitelli, 762, pp. 941-946, May 2005.

6) BALAT-PICHELIN M., KOVALEV V.L., KOLESNIKOV A.F., KRUPNOV A.A. *An analysis and predicting the efficiency of atomic oxygen recombination and chemical energy accommodation on heated silica surfaces.* Rarefied Gas Dynamics, AIP Conf. Proceed Subseries Atomic, Molecular & Chemical Physics, Ed. M. Capitelli, 762, pp. 1347-1352, May 2005.

7) BASTIDE J., CAMBON J.P., BRETON F., PILETSKY S.A., ROUILLON R. *The use of molecularly imprinted polymers for extraction of sulfonylurea herbicides.* Analytic Chimica Acta 542, pp. 97-103, 2005.

8) BATAILLE F., RUBINSTEIN R., HUSSAINI Y. *Eddy viscosity and diffusivity modelling*. Physics Letters A, vol. 346, pp. 168-173, 2005.

9) BECHE B., BECHE E., CAMBERLAIN L., POLET F. and GAVIOT E. *A matrix formulation to introduce the concept of effective thermoelectric tensors in idealized superlattices*. Sensors and Actuators A 122, pp. 209-214, 2005.

10) BEDRA L., BALAT-PICHELIN M., RUTIGLIANO M., CACCIATORE M. A *combined MD simulation and experimental investigation of the* O_2 *formation on* β*-quartz at high temperature*. Rarefied Gas Dynamics*,* AIP Conf., Proceed. Subseries *Atomic, Molecular & Chemical Physics.* Ed. M. Capitelli, 762, pp. 1037-1042, May 2005.

11) BEDRA L., BALAT-PICHELIN M. *Comparative modeling study and experimental results of atomic oxygen recombination on silica-based surfaces at high temperature*. Aerospace Science & Technology*,* 9, pp. 318-328, 2005.

12) BELLETTRE J., BATAILLE F., LALLEMAND A. *&* ANDOH H. *Studies of the transpiration cooling through a sintered stainless steel plate.* Experimental Heat Transfer, vol. 18, pp. 33-44, 2005.

13) CAGNON B., PY X., GUILLOT A., JOLY J.P., BERJOAN R. *Pore structure modification of pitch based activated carbon by NaOCl and air oxidation/pyrolysis cycles*. Microporous and Mesoporous Materials, 80, pp. 183-193, 2005.

14) CHAYANI M., CAQUINEAU H., DESPAX B., BANDET J., BERJOAN R. *Variations in physico-chemical properties of near-stoichiometric silica deposited from* SiH_4*-*N_2O *and* SiH_4*-*N_2O*-He radiofrequency discharges*. Thin Solid Films, 471, pp 53-62, 2005.

15) DUTOUR S., MAZET N., JOLY J.L. and PLATEL V. *Modeling of heat and mass transfer coupling with gas–solid reaction in a sorption heat pump cooled by a two-phase closed thermosyphon*. Chemical Engineering Science, vol. 60, Issue 15, pp. 4093-4104, August 2005.

16) ENZIAN A., ITO T., BALAT-PICHELIN M., DESPORTES A., VERVISCH P., GUYON C., AMOUROUX J., TRAN P., SAUVAGE N., THIVET F. *Post-flight analyses of the OREX catalycity experiment.* High Temperature Material Processes, 9(3), pp. 353-361, 2005.

17) FAKIH C., GLADES BACHIR FAKIH, KAAFARANI A., ZOATER M., BES R.S., BERJOAN R. *Characterization and depth profiles measurements of silicon nitride thin films on silicon and molybdenum substrates by Auger electron spectroscopy.* Computational Materials Science, 33, pp 395-399, 2005.

18) GOETZ V., BILOÉ S*. Efficient dynamic charge and discharge of an adsorbed natural gas storage system*. Chemical Engineering Communication, 192 (7), pp. 876-896, 2005.

19) GORBUNOV N.A., STEPANOV S.V., FLAMANT G*. Modelling direct conversion of concentrated light energy to electricity in a photoplasma*. IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 33, Nr 4, pp. 1346-1352, 2005.

20) GRUENBERGER T.M., GONZALES-AGUILAR J., OKUNO H., FABRY F., GRIVEI E., PROBST N., FLAMANT G., J.C. CHARLIER, FULCHERI L. *Tailor-made carbon nanomaterials for bulk applications via high-intensity arc plasma*. Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures, vol. 13, n° S1, pp. 1-9, 2005.

21) HERNANDEZ D. *A Concept to determine the true temperature of opaque materials using a tricolor pyroreflectometer* Review of Scientific Instruments, 76, 024904, pp. 1-7, 2005.

22) HUA Y., FLAMANT G., LU J., GAUTHIER D. *3D modelling of radiative heat transfer in circulating fluidized bed combustors: influence of the particulate composition.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, pp. 1145-1154, 2005.

23) LIU J., ABANADES S., GAUTHIER D., FLAMANT G., ZHENG C., LU J. *Determination of kinetic laws for toxic metals release during thermal treatment of model waste in a fluid-bed reactor.* Environmental Sci. & Technol., vol. 39, pp. 9331-9336, 2005.

24) LUXEMBOURG D., FLAMANT G., LAPLAZE D. *Solar synthesis of single-walled carbon nanotubes at medium scale***,** Carbon, 43, pp. 2302-2310, 2005.

25) MARTÍNEZ B., SANDIUMENGUE F., BALCELLS L., ARBIOL J., SIBIEUDE F. and MONTY C. *Role of the microstructure on the magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles.* Applied Phys. Letters 86, pp. 103-113, 2005.

26) MARTÍNEZ B., SANDIUMENGUE F., BALCELLS L., FONTCUBERTA J., SIBIEUDE F. and MONTY C. *Ferromagnetism in Co-doped ZnO particles prepared by vaporization-condensation in a solar image furnace.* J. Magn .Mat. 290-291, 168-170, 2005.

27) MARTÍNEZ B., SANDIUMENGUE F., BALCELLS L., FONTCUBERTA J., SIBIEUDE F. and MONTY C. *Ferromagnetism in Co-doped ZnO nanoparticles prepared by vaporisation-condensation in a solar reactor.* Journal of Applied Physics, 97, 10D311, 2005.

28) MARTÍNEZ B., SANDIUMENGUE F., BALCELLS L., ARBIOL J., SIBIEUDE F. and MONTY C. *Structure and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles.* Phys. Rev. B72, 165-202, 2005.

29) MENARD D., PY X. and MAZET N. *Activated carbon monolith of high thermal conductivity for adsorption processes improvement Part A: adsorption step*. Chemical Engineering and Processing, 44, pp. 1029-1038, 2005.

30) PACHURA S., CAMBON J.P., BLAISE C., VASSEUR P. *Nonylphenol induced toxicity and apoptosis in Hydra attenuate*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 24, n° 12, pp. 3085-3091, 2005.

31) PAULMIER T., BALAT-PICHELIN M., LE QUEAU D. *Structural modifications of carbon-carbon composites under high temperature and ion irradiation.* Applied Surface Science, 243(1-4), pp. 376-393, 2005.

32) PUPIER O., GOETZ, V., FISCAL R. *Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage.* Chemical Engineering & Processing, 44, pp. 71-79, 2005.

33) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., TOMASELLA E., BERJOAN R., BADIE J.M. *Selective effect of ion/surface interaction in low frequency PACVD of SiC:H films. Part A: Gas phase considerations*, Surface and Coatings Technology, vol. 200/1-4, pp. 855-858, 2005.

34) SPINNER B., SORIN M., BERTHIAUD J., MAZET N., RHEAULT F. *New cascades for thermo-chemical refrigeration*. International Journal of Thermal Sciences, vol. 44, 12, pp. 1110-1114, 2005.

35) STITOU D., SPINNER B. *A new realistic characteristics of real energy conversion processes. A contribution of finite size thermodynamics*. Heat Transfer Engineering Journal, vol. 26, n°5, pp 66-72, ISSN 0145-7632, June 2005.

36) STITOU D., FEIDT M. *Nouveaux critères pour l'optimisation et la caractérisation des procédés thermiques de conversion énergétique*. Int. J. of Thermal Sciences, vol. 44, n°12, pp. 1142-1153, décembre 2005.

37) STITOU D., SPINNER B., SORIN M. *An approach for the structural design of cooling sorption processes : case of sorption system for cold production*. Int. Journal of Heat and Technology, vol. 23, n°1, pp.137-145, june 2005.

38) TEIXEIRA F., BERJOAN R., PERAUDEAU G., PERARNAU D. *Solar preparation of SiO_x($x \approx 1$) nanopowders from silicon vaporisation on a ZrO_2 pellet.* XPS and photoluminescence characterisation. Solar Energy, 78, pp. 763-771, 2005.

39) ZHU S.Z., MA H.L., MATECKI M., ZHANG X.H., ADAM J.L., LUCAS J. *Controlled crystallization of GeS2-Sb2S3-CsCl glass for fabricating infra red transmitting glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids 351, pp. 3309-3313, 2005.

Publications 2006

40) ABANADES S., FLAMANT G. *Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides*. Solar Energy, 80(12), pp. 1611-1623, 2006.

41) ABANADES S., FLAMANT G. *Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor.* Solar Energy, 80(10), pp.1321-1332, 2006.

42) ABANADES S., CHARVIN P., FLAMANT G., NEVEU P. *Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy*. Energy, 31 (14), pp. 2805-2822, 2006.

43) ALMEIDA COSTA OLIVEIRA F., FERNANDES J.C., BADIE J.M., GRANIER B., GUERRA ROSA L. and SHOHOJI N. *High meta-stability of tungsten sub-carbide W2C formed from tungsten/carbon powder mixture during eruptive heating in a solar furnace*. International Journal of Refractory Meatls and Hard Materials, RMHM 25, n°1, pp. 101-106, 2006.

44) AZOUMAH Y., NEVEU P., MAZET M. *Constructal design combined with entropy generation minimization for solid-gas reactors*. Int. Journal of thermal science, vol. 45, Issue 7, pp. 716-728, July 2006.

45) BALAT-PICHELIN M., VESEL A*. Neutral oxygen atom density in the MESOX air plasma solar furnace facility.* Chemical Physics, 327, (1), pp.112-118, 2006.

46) BALAT-PICHELIN M., ROBERT J.F., SANS J.L. *Emissivity measurements on carbon-carbon composites at high temperature under high vacuum.* Applied Surface Science, 253(2), pp.778-783, 2006.

47) BATAILLE F. *Contribution to the Special Issue of the Journal of Applied Mechanics on Modeling and Simulation of Turbulent Flows Dedicated to the Late Professor Charles G. Speziale*. Journal of Applied Mechanics, Vol. 73, n°3, p. 357, 2006

48) BEDRA L., RUTIGLIANO M., CACCIATORE M., BALAT-PICHELIN M. *Atomic oxygen recombination on quartz at high temperature: experiments and molecular dynamics simulation.* Langmuir, 22 (17), pp.7208-7216, 2006.

49) BRILLANT G., HUSSON S. & BATAILLE F. *Subgrid-scale diffusivity: wall behaviour and dynamic methods.* Journal of Applied Mechanics, Vol. 73, n°3, p. 360-367, 2006.

50) CALIOT C., LE MAOUT Y., EL HAFI M., FLAMANT G. *Remote sensing of high temperature H_2O-CO_2-CO mixture with a correlated k-distribution fictitious gas method and the single mixture gas assumption*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative transfer, Vol. 102(2), pp. 304-315, 2006.

51) CELZARD A., DAVID P., GOETZ V., MARECHE J.F. *Charbons actifs pour le stockage de combustible gazeux*. L'Actualité Chimique, 295-296, pp. 77-81, 2006.

52) CRUZ FERNANDES J., ALMEIDA COSTA OLIVEIRA F., GRANIER B., BADIE J.M., GUERRA ROSA L., SHOHOJI N. *Kinetic aspects of reaction between tantalum and carbon material (active carbon or graphite) under solar radiation heating.* Solar Energy, 80, pp. 1553-1560, 2006.

53) DESCHANELS X., PICOT V., GLORIEUX B., JORION F., PEUGET S., ROUDIL D., JÉGOU C., BROUDIC V., CACHIA J.N., ADVOCAT T., DEN AUWER C., FILLET C., COUTURES J.P., HENNIG C., SCHEINOST A. *Plutonium incorporation into phosphate and titanate ceramics for minor actinide containment*. Journal of Nuclear Materials. *Vol. 352, Issues 1-3, pp. 233-240, june 30, 2006*.

54) FERRIERE A., SANCHEZ BAUTISTA C., RODRIGUEZ G.P., VAZQUEZ A.J. *Corrosion resistance of stainless steel coatings elaborated by solar cladding process*. Solar Energy, 80, pp. 1338-1343, 2006.

55) FLAMANT G., BIJEIRE M., LUXEMBOURG D. *Modelling of a solar reactor for single wall nanotubes synthesis*. ASME Journal of Solar Energy Engineering, vol. 128, pp. 24-29, 2006.

56) FLAMANT G., KURTCUOGLU V., MURRAY J., STEINFELD A. *Solar purification of metallurgical grade silicon*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, pp. 2099-2106, 2006.

57) FOURNIER C., MICHARD M. & BATAILLE F. *Numerical simulations of a confined channel Flow driven by non isothermal wall injection.* Progress in Computational Fluid Dynamics, Vol. 6, n°3, 2006.

58) GLORIEUX B., PICOT V., DESCHANELS X., JORION F., MONTEL J.M. and MATECKI M. *Confinement of Plutonium and Thorium in Monazite/Brabantite, in view of actinides conditioning.* Recent advances in Actinide Science, RCS Publishing, pp. 331-335, 2006.

59) GOETZ, V., PUPIER, O., GUILLOT A. *Carbon dioxide-Methane Mixture Adsorption on Activated Carbon.* Adsorption, 12, (1), pp. 55-63, 2006.

60) GONZALEZ-AGUILAR J., FULCHERI L., FLAMANT G. *Particle contribution to the radiative heat transfer in a plasma reactor.* Journal of High Temperature Material Processes, An International Quarterly of High Technology Plasma Processes, vol.10, Issue 1, pp. 39-46, 2006.

61) GORBUNOV N.A., FLAMANT G. *An analytical model of photovoltaic effect in plasma under conditions of nonuiform distribution of alkali vapors and buffer gas in a heat pipe.* High Temperature, vol. 44, n° 6, pp. 950-953, 2006.

62) HERNANDEZ D., OLALDE G. *Solar experimental methods for observing melting plateaux observation and associated temperature measurements for refractory oxides from 2000 to 3000°C.* JECS, Journal of the European Ceramic Society, vol.26, pp.1043-1049, 2006.

63) LAHMIDI H., MAURAN S., GOETZ V. *Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems*. *Solar Energy*, 80 (7), pp. *883-893,* 2006.

64) LIU J., ZHENG C., LU J., ABANADES S., GAUTHIER D., FLAMANT G. *On-line emission measurement of heavy metals in flue gas.* Huagong Xuebao/Journal of Chemical Industry and Engineering, China, 57, 9, pp. 2185-2188, 2006.

65) MARCHAT D., BERNACHE-ASSOLLANT D., CHAMPION E., BECHE E., FLAMANT G. *Adsorption and incorporation of cadmium into a calcium hydroxyapatite*. Advances in Science and Technology, 45, pp. 2055-2060, 2006.

66) MONTEL M., GLORIEUX B., SEYDOUX-GUILLAUME A.M. *Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid solution ceramics for nuclear waste storage*. J *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, pp. 2489-2500, 2006.

67) MOUSTAGHFIR A., TOMASELLA E., JACQUET M., RIVATON A., MAILHOT B., GARDETTE J.L. and BECHE E. *ZnO/Al2O3 coatings for the photoprotection of polycarbonate*. Thin solid films, 515, pp. 662-665, 2006.

68) MURRAY J. P., FLAMANT G., ROOS C. J. S*ilicon and solar-grade silicon production by solar dissociation of* Si_3N_4. Solar Energy, 80, pp.1349-1354, 2006.

69) OSINGA T., LIPINSKI W., GUILLOT E., OLALDE G., STEINFELD A. *Experimental determination of the extinction coefficient for a packed-bed particulate medium.* EHT, Experimental Heat Transfer, vol.19, pp. 69-79, 2006.

70) PY. X., GOETZ V., OLIVES R. *Matériaux carbonés pour la gestion thermique des procédés*. L'actualité chimique, n° 295-296, pp.72-76, mars-avril 2006.

71) REBIB F., TOMASELLA E., THOMAS L., CELLIER J., SAUVAGE T. and JACQUET M. *Optical emission spectroscopy investigation of sputtering discharge used for* SiO_xN_y *thin films deposition and correlation with the film composition*. Applied Surface Science, vol. 252, Issue 15, pp. 5611-5614, May 30, 2006.

72) ROMANENKO K.V., PY X, D'ESPINOSE DE LACAILLERIE J.B., LAPINA O.B., FRAISSARD J. *Xe nuclear magnetic resonance study of pitch-based activated carbon modified by air oxidation/pyrolysis cycles : a new approach to probe the micropore size*. The Journal of Physical Chemistry B, 110(7), pp. 3055-3060, 2006.

73) SADIKI N., COUTURES J.P., FILLET C., DUSSOSSOY J.L. *Crystallization of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses*. Journal of Nuc. Mat., vol. 348, Issues 1-2, pp. 70-78, January 2006.

74) SANCHEZ BAUTISTA C., LOPEZ ALMODOVAR M., BARBA A., SIERRA C., VAZQUEZ A.J., FERRIERE A., RODRIGUEZ G-P. *NiAl intermetallic coatings processed by solar assisted SHS process*. Intermetallics, 14, pp. 1270-1275, 2006.

75) SCATTEIA L., BORRELLI R., COSENTINO G., BECHE E., SANS J.L., BALAT-PICHELIN M. Catalytic *and radiative behaviors of ZrB2-SiC ultra light temperature ceramic composites*. Journal of Spacecrafts & Rockets, 43 (5), pp. 1004-1012, 2006.

76) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L. and TOMASELLA E. *Amorphous silicon carbide coatings grown by low frequency PACVD: Structural and mechanical description*. Surface and Coatings Technology, vol. 200, Issues 22-23, pp. 6425-6429, June 20, 2006.

77) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., TOMASELLA E., BADIE J.M., BERJOAN R. *Selective effect of ion/surface interaction in low frequency PACVD of SiC :H films :Part B. Microstructural study.* Surface & Coatings Technology, vol. 201, Issues 1-4, pp. 174-181, 2006.

78) VESEL A., MOZETIC M., DRENIK A., MILOSEVIC S., KRSTULOVIC N., BALAT-PICHELIN M., POBERAJ I., BABIC D. *Cleaning of porous aluminum titanate by oxygen plasma*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 26, pp. 577-584, 2006.

79) WIECKERT C.EPSTEIN M., OLALDE G., SANTÉN S., STEINFELD A. *Pilot Scale Solar Carbothermic Reduction of ZnO to Zn.* TMS Advanced Processing of Metals and Materials, vol. 4, pp. 221-236, Ed. Kongoli & Reddy, 2006.

Publications 2007

80) ABANADES S., FLAMANT G. *Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking*. International Journal of Hydrogen Energy, 32 (10-11), pp. 1508-1515, 2007.

81) ABANADES S., CHARVIN P., FLAMANT G. *Design and simulation of a solar chemical reactor for the thermal dissociation of volatile metal oxides : case study of zinc oxide dissocation*. Chemical Engineering Science, 62 (22), pp. 6323-6333, 2007.

82) AIT-AHCENE T., MONTY C., KOUAM J., THOREL A., PETOT-ERVAS G., DJEMEL A. *Preparation by solar physical vapor deposition (SPVD) and nanostructural study of pure and Bi doped ZnO nanopowders*. Journal of the European Ceramic Society, 27, pp. 3413-3424, 2007.

83) AZOUMAH Y., NEVEU P., MAZET N. *Optimal design of thermochemical reactors based on constructal approach.* AIChE Journal, vol. 53, n°5, pp. 1257-1266, 2007.

84) BADIE J.M., CASSAN L., GRANIER B. *Measurements of vibrational and rotational temperature of YO molecule by emission and absorption spectroscopy in a sdolar process. Evidence of a non-equilibrium situation near the vaporizing surface.* Eur. Phys. J. Appl., Phys 38, pp. 111-181, 2007.

85) BADIE J.M., CASSAN L., GRANIER B., AGUDELO FLORES S., CHEJNE JANNA F. *Gas temperatures measurements in high concentration solar furnaces environments evidence of non-equilibrium effects*. Solar Energy Engineering, vol. 129, pp. 412-415, november 2007.

86) BALAT-PICHELIN M., BEDRA L., GERASIMOVA O., BOUBERT P. *Recombination of atomic oxygen on α-Al_2O_3 at high temperature under air microwave-induced plasma.* Chemical Physics, 340, pp. 217-226, 2007.

87) CHARVIN P., ABANADES S., FLAMANT G., LEMORT F. *Two-step water-splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production.* Energy, 32(7), pp. 1124-1133, 2007.

88) CHARVIN P., ABANADES S., LEMORT F., FLAMANT G. *Hydrogen production by three-step solar thermochemical cycles using hydroxides and metal oxide systems*. Energy and Fuels, 21(5), pp. 2919-2928, 2007.

89) DIAS S., ALMEIDA COSTA OLIVEIRA F., GRANIER B., BADIE J.M., CRUZ FERNANDES J., GUERRA ROSA L., SHOHOJI N. *Nano-meter size WC wiskers grown over compacted pellet of graphite/tungsten powder mixture heated with ultra-fast heating rate by a concentrated solar beam*. Special Issue on new developments and analysis for fabrication of functional nanostructures. Materials Transactions, JIM (Japan Institute of Metals), 48, (5), pp. 919-923, 2007.

90) DOLLET A., DE PERSIS S. *Pressure−dependent rate coefficients of chemical reactions involving Si_2H_4 isomerization from QRRK calculations*. J. Anal. Appl. Pyrolysis 8, pp. 460-470, 2007.

91) DOUARD A., MAURY F., JORCIN J.B., PEBERE N., BONINO J.P., GLENAT H. *Reactivity of $Cr(CO)_6$ in atmospheric pressure CVD processes for the growth of various metallurgical coatings.* Rev. Adv. Mater. Sci., 15, pp. 24-32, 2007.

92) ENACHE I., CAQUINEAU H., GHERARDI N., MASSINES F. *Transport Phenomena in an Atmospheric Pressure Townsend Discharge Fed by N_2-N_2O-HMDSO mixtures*. Plasmas Processes and Polymers, 4(9), pp. 806-814, nov. 22, 2007.

93) FALCOZ Q., GAUTHIER D., ABANADES S., FLAMANT G. *On-line analysis of vaporized cadmium in high temperature processes*. Clean Air., vol. 8(3), pp. 259-272, 2007.

94) FLORIAN P., SADIKI N., MASSIOT D., COUTURES J.P. *^{27}Al NMR Study of the Structure of Lanthanum -and Yttrium – Based Aluminosilicate Glasses and Melts*. J. Phys. Chem. B, 111, pp. 9747-9757, 2007.

95) FOURNIER C., MICHARD M. F. BATAILLE. *Heat transfer in a laminar channel flow generated by injection through porous walls.* Journal of Fluids Engineering, vol. 129, n°8, pp. 1048-1057, 2007.

96) GAUTHIER D., KRIBI S., BAILLIEZ S., ABANADES S., NZIHOU A, FLAMANT G. *Vaporisation et/ou stabilisation de métaux lourds au cours du traitement thermique de déchets : cas des déchets ménagers et des matériaux dragués.* Déchets, Sciences & Techniques, N°45, pp. 20-29, 2007.

97) GLORIEUX B., BERJOAN R., MATECKI M., KAMMOUNI A., PERARNAU D. *X-ray Photoelectron Spectroscopy analyses of lanthanides phosphates*. Applied Surface Science, 253, pp. 3349-3359, 2007.

98) GORBUNOV N., KOPITOV A.N., FLAMANT G. *Model of a plasma photoelectric converter with with a thin transition layer between alkali vapors and buffer gas*. Journal of High Temperature Material Processes, An International Quarterly of High Technology Plasma Processes, Vol. 11, Issue 4, pp. 549-564, 2007.

99) GRIGORJEVA L., MILLERS D., SMITS K., MONTY C., KOUAM J. and EL MIR L. *The lumindescence properties of ZnO:AI Nanopowders obtained by Sol-gel, Plasma and Vaporization-condensation Methods*. Solid State Phenomena, vol. 128, pp. 135-140, 2007.

100) HERNANDEZ D. & al. *Development of two-colour pyroreflectometry technique for temperature monitoring of tungsten plasma facing components'*. Fusion Engineering and Design Journal of Nuclear Materials 363–365, pp. 1466–1471, 2007.

101) JIDENKO N., IMENEZ C., MASSINES F., BORRA J.P. *Nano-particle size-dependent charging and electro-deposition in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for thin SiOx film deposition*. Journal of Physics D Applied Physics, 40 (14), pp.4155-4163, Jul 21, 2007.

102) JOINET M., BORROD O., THOMAS L., PICARD C., LUCAS V., TEYSSANDIER F. *Effect of plasma treatments on the adhesion properties of PACVD a-SiC:H on TA6V alloy*. Diamond and Related Materials, pp. 1254-1258, 2007.

103) JOINET M., CAUDRELIER J.F., GUESMI I., THOMAS L., CHAUSSAVOINE C., LUCAS V., TEYSSANDIER F. *Experimental study and simulation of titanium alloys surface mechanical properties modified by plasma nitriding : influence on adhesion of a-SiC:H coatings.* Plasma Processes and Polymers, 3(1), pp. 5746-5751, 2007.

104) KACEM M., NZIHOU A., SALVADOR S., FLAMANT G. Particle In Box: *A cell for in-situ measurements of porosity and effective diffusion coefficient during thermo-physical transformations*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 46, pp. 6558-6565, 2007.

105) KRISHNAN S., HENNET L., KEY T., GLORIEUX B., SABOUNGI M.L., PRICE D.L. *The Structures of Normal and Supercooled Liquid Silicon Metal and SiGe Alloy.* Journal of Non Crystalline Solids, 353, issue 32-40, pp. 2975-2981, 2007.

106) LE PIERRES N., STITOU D., MAZET N. *Modelling and Performances of a deep freezing process using low grade heat.* Energy, vol.32 (2), pp.154-164, février 2007.

107) LE PIERRÈS N., STITOU D., MAZET N. *New deep-freezing process using renewable low grade heat: from the conceptual design to experimental results*. Energy, vol. 32 (4), pp.600-608, avril 2007.

108) LE PIERRÈS N., MAZET N., STITOU D. *Experimental results of a solar powered cooling system at low temperature*. International Journal of Refrigeration, vol.30 (6), pp.1050-1058, septembre 2007.

109) LUXEMBOURG D., FLAMANT G., BECHE E., SANS J-L., GIRAL J., GOETZ V. *Hydrogen storage capacity at high pressure of raw and purified single wall carbon nanotubes produced with a solar furnace.* International Journal of Hydrogen Energy, 32, pp.1016-1023, 2007.

110) LUXEMBOURG D., PY X., DIDION A., GADIOU R., VIX-GUTERL C., FLAMANT G. *Chemical activations of herringbone-type nanofibers.* Microporous & Mesoporous Materials, 98, pp. 123-131, 2007.

111) LUXEMBOURG D., FLAMANT G., LAPLAZE D., SAUVAJOL J-L, ENOUZ S., LOISEAU *A. Nitrogen-doped carbon nanotubes produced by solar energy.* Fullerenes, nanotubes and Carbon Nanostructures, Vol. 15, Issue 4, pp. 257-266, 2007.

112) MacCOMAS D.J., VELLI M., LEWIS W.S., ACTON L.W., BALAT-PICHELIN M., BOTHMER V., DIRLING R.B.Jr., FELDMAN W.C., GLOECKLER G., HABBAL S.R., HASSLER D.M., MANN I., MATTHAEUS W.H., MacNUTT R.L.Jr., MEWALDT R.A., MURPHY N., OFMAN L., SITTLER E.C.Jr., SMITH C.W., ZURBUCHEN T.H. *Understanding coronal heating and solar wind acceleration: the case for near-sun measurements.* Review of Geophysics, 45, RG1004 1-26, 2007.

113) MELJAC L., GOETZ V., PY X. *Isothermal composite adsorbent. Part I: Thermal characterization.* Applied Thermal Engineering, 27, pp. 1009-1016, 2007.

114) MENARD D., PY X., MAZET N. *Activated carbon monolith of high termal conductivity for adsorption processes improvement. Part B. Thermal regeneration*. Chemical Engineering and Processing, 46, pp. 565-572, 2007.

115) PITZ-PAAL R., DERSCH J., MILOW B., FERRIERE A., TELLEZ F., ZARZA E., STEINFELD A., LANGNICKEL U., SHPILRAIN E., POPEL O., KARNI J. *Development steps for concentrating solar power technologies with maximum impact on cost reduction*. ASME Journal of Solar Energy Engineering, vol. 129, pp. 371-377, 2007.

116) REBIB F., TOMASELLA L., THOMAS L., CELLIER J., SAUVAGE T., JACQUET *M. study of reactive r.f. sputtering process of silicon target under Ar-O2-N2 atmospheres*. Plasma Processes & Polymers, 4, S986, 2007.

117) REBIB F., TOMASELLA L., AIDA S., DUBOIS M., BECHE E., CELLIER J., JACQUET M. *Influence of the structure of a-SiOxNy thin films on their electrical properties.* Plasma Processes and polymers, 4, pp. 559-563, 2007.

118) REICHLE R., HERNANDEZ D. and AL. *Experimental developments towards an ITER thermography diagnostic*. Journal of Nuclear Materials, 363–365, pp. 1466–1471, 2007.

119) ROUQUETTE S., AUTRIQUE L., CHAUSSAVOINE C., THOMAS L. *Identification of influence factors in a thermal model of a plasma-assisted chemical vapor deposition process.* Inverse problems in Sciences and Engineering, vol. 15, Issue 5, pp. 489-515, January 2007.

120) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., DOLLET A., SEGUR P., BORDAGE M.C. *Argon/tetramethylsilane PECVD : from process diagnostic and modelling to hard coating composition*. Diamond and Related Materials, 16, pp. 1259-1263, 2007.

121) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., DOLLET A., PICARD C. *Diagnostics of Ar/TMS low frequency plasma in a-SiC:H hard film deposition conditions : correlations with film composition and mechanical properties*. Plasma Processes and Polymers, 4, S11-S15, 2007.

122) VERWILGHEN C., RIO S., NZIHOU A., GAUTHIER D., FLAMANT G., SHARROCK. *Preparation of high specific surface aera hydroxyapatite for environmental applications*. Journal of Materials Science, vol. 42(15), pp. 6062-6066, 2007.

123) VESEL A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Oxygen atom density in microwave plasma*. Vacuum, 81, pp. 1088-1093, 2007.

124) WIECKERT C, FROMMHERZ U., OLALDE G., GUILLOT E., EPSTEIN M., SANTÉN S., OSINGA T., STEINFELD A. *A 300 kW Solar Chemical Pilot Plant for the Carbothermic Production of Zinc.* Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, vol.129, pp. 190-196, May 2007.

125) ZHOU H., FLAMANT G., GAUTHIER D*. Modelling of the turbulent gas-particle flow structure in a two-dimensional circulating fluidized bed riser*. Chem. Engrg. Sci., vol. 62, pp. 269-280, 2007.

Publications 2008

126) ABANADES S., FLAMANT G. *Hydrogen production from solar thermal dissociation of methane in a high-temperature fluid-wall chemical reactor*. Chemical Engineering and Processing, 47(3), pp. 490-498, 2008.

127) ABANADES S., FLAMANT G. *High temperature solar chemical reactors for hydrogen production from natural gas cracking*. Chemical Engineering Communications, 195(9), pp. 1159-1175, 2008.

128) ABANADES S., CHARVIN P., LEMONT F., FLAMANT G. *Novel two-step SnO_2/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen*. International Journal of hydrogen Energy, 33(21), pp. 6021-6030, 2008.

129) BADIE J.M., CASSAN L., GRANIER B. *Measurements of quenching rate coefficients of YO molecule in A2/P/1/2, A2/P/3/2 and B2/S states by helium, argon and oxygen from a solar induced fluorescence technique*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., vol. 41,1, pp. 87-90, 2008.

130) BALAT-PICHELIN M., KOVALEV V., KOLESNIKOV A.F., KRUPNOV A. *Effect of the incomplete accomodation of the heterogeneous recombination energy on heat fluxes to a quartz surface.* Fluid Dynamics, 43 (5), pp. 830-838, 2008.

131) BECHE E., CHARVIN P., PERARNAU D., ABANADES S., FLAMANT G. *Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide ($Ce_xTi_yO_z$)*. Surface and Interface Analysis, 40, (3-4), pp. 264-267, 2008.

132) BEN AYADI Z., EL MIR L., DJESSAS K., and ALAYA S. *The properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanopowder targets*. Materials Science and Engineering C, 28, pp. 613-617, 2008.

133) BRILLANT G., HUSSON S., BATAILLE F, DUCROS F*. Study of the blowing impact on a hot turbulent boundary layer using Thermal Large Eddy Simulation.* International Journal of Heat and Fluid Flow, vol. 51, Issues 7-8, pp. 1996-2005, 2008.

134) BRILLANT G., HUSSON S., BATAILLE F*. Experimental study of the blowing impact on a hot turbulent boundary layer*. International Journal of heat and mass transfer, vol. 51, en ligne depuis septembre 2008.

135) CALIOT C., EYMET V., EL HAFI M., LE MAOULT Y., FLAMANT G*. Parametric study of radiative heat transfer in participating gas-solid flows.* International Journal of Thermal Sciences, 47, pp. 1413-1421, 2008.

136) CALIOT C., LE MAOULT Y., EL HAFI M., FLAMANT G*. Assessment of single mixture gas assumption for the correlated k-distribution method in H_2O-CO_2-CO mixtures at high temperature*. Journal of Heat Transfer, ASME, vol. 130, (10), pp. 104501, 2008.

137) CHARVIN P., ABANADES S., LEMONT F., FLAMANT G. *Analysis of solar processes for hydrogen production from water-splitting thermochemical cycles*. Energy Conversion and Management, 49(6), pp. 1547-1556, 2008.

138) CHARVIN P., ABANADES S., NEVEU P., LEMONT F., FLAMANT G. *Dynamic modelling of a volumetric solar reactor for volatile metal oxide reduction.* Chemical Engineering Research and Design, 86(11), pp. 1216-1222, 2008.

139) CHARVIN P., ABANADES S., LEMONT F., FLAMANT G*. Experimental study of SnO_2/SnO/Sn thermochemical systems for solar production of hydrogen*. AIChE Journal, 54(10), pp. 2759-2767, 2008.

140) COSTA OLIVEIRA F. A., GRANIER B., BADIE J.M., CRUZ FERNANDES J., GUERRA ROSA L., SHOHOJI N. *Surface singularity upon solar radiation heating of graphite /tungsten powder mixtures compacts to temperature in excess of 1600°C.* Materials Science Forum. Trans. Tech. Publications, Switzerland, vols. 587-588, pp. 993-997, 2008.

141) ECK J., BALAT-PICHELIN M., CHARPENTIER L., BECHE E., AUDUBERT F. *Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure.* J. European Ceramic Society, 28, pp. 2995-3004, 2008.

142) EPSTEIN M., OLALDE G., SANTEN S., STEINFELD A., WIECKERT C. *Towards the Industrial Solar Carbothermal production of Zinc.* Journal of Solar Energy Engineering, vol. 130, ASME (14505-1-4), February 2008.

143) GARCIA P., FERRIERE A., BEZIAN J.J. *Codes for solar flux calculations dedicated to central receiver system applications: a comparative review*. Solar Energy, vol. 82, n° 3, 189-197, 2008**.**

144) GARCIA P., FERRIERE A., FLAMANT G., COSTERG P., SOLER R, GAGNEPAIN B. *Solar field efficiency and electricity generation estimations for a hybrid solar gas turbine project in France*. ASME Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 130/1, 014502, 2008.

145) GRILLO S., GLENAT H., TITE T., PAGES O., MAKSIMOV O., TAMARGO M.C. *Investigation of the nanomechanical properties in relation to the microstructure of Zn(sub 1-x)Be (sub x)Te alloys.* Applied Physics Letters, vol. 93, Issue 8, id. 081901, 2008.

146) HAILLOT D., PY X., GOETZ V., BENABDELKARIM M. *Storage composites for the optimisation of solar water heating systems*. Chemical Engineering Research and Design, vol. 86, Issue 6, pp. 612-617, June 2008.

147) HERNANDEZ D., SANS J.L. PFÄNDER M. *Pyroreflectometry to Determine the True Temperature and Optical Properties of Surfaces*. J. Sol. Energy Eng, vol. 130, Issue 3, 031003 (4 pages), August 2008.

148) HERNANDEZ D., BADIE J.M., ESCOURBIAC F., REICHLE R. *Development of two-coulour pyroreflectometry technique for temperature monitoring of tungsten plasma facing components*. Fusion Engineering and Design, 83, pp. 672-679, 2008.

149) JOINET M., POULIQUEN S., THOMAS L., TEYSSANDIER F., ALIAGA D*. Comparison between single and multilayered a-SiC :H coatings prepared by multi-frequency PACVD : mechanical properties*. Surf. Coat. Technol., 202, (11), p.2252, 2008.

150) KOUAM J., AIT-AHCENE T., PLAIASU A.G., ABRUDEANU M., MOTOC A., BECHE E., MONTY C. *Characterization and properties of ZnO based nanopowders prepared by solar physical vapor deposition (SPVD)*. Solar Energy, 82, pp. 226-238, 2008.

151) LE PIERRÈS N., STITOU D., MAZET N. *Design of a thermochemical process for deep freezing using solar low grade heat.* Chemical Engineering and Processing, vol. 47, Issue 3, pp. 484-489, march 2008.

152) LIPIŃSKI W., GUILLOT E., OLALDE G., STEINFELD A. *Transmittance enhancement of packed-bed particulate media*. Experimental Heat Transfer, vol. 21, pp. 73-82, February 2008.

153) LIU J., ABANADES S., GAUTHIER D., FLAMANT G. and ZHENG C. *Kinetic modelling of heavy metals vaporization based on on-line emission measurement in flue gas in a fluidized bed.* Proc. of the CSEE (China), 28(11), pp. 1-5, 2008.

154) MacCOMAS D.J., ACTON L.W., BALAT-PICHELIN M., BOTHMER V., DIRLING R.B.Jr., FELDMAN W.C., GLOECKLER G., HABBAL S.R., HASSLER D.M., MANN I., MATTHAEUS W.H., MacNUTT R.L.Jr., MEWALDT R.A., MURPHY N., OFMAN L., SITTLER E.C.Jr., SMITH C.W., VELLI M., ZURBUCHEN T.H. *Solar Probe Plus : Report of the science and Technology Definition Team, NASA /TM-2008-214161, 130p.,* juillet 2008.

155) MATHELIN L., BATAILLE F., ZHOU Ye. *Theoretical investigation of some thermal effects in turbulence modelling.* Theoretical and Computational Fluid Dynamics, vol. 22, Issue 6, pp. 471-483, 2008.

156) MAURAN S., LAHMIDI H., GOETZ V. *Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kWh by a solid-gas reaction*. Solar Energy, 82, pp. 623-636, 2008.

157) MENDES A., DOLLET A., ABLITZER C., PERRAIS C., FLAMANT G. *Numerical simulation of reactive transfers in spouted beds at high temperature : Application to coal gasification.* J. Anal. Appl. Pyrolysis, 82, pp. 117-128, 2008.

158) MOUGIN A., BABAK V.G., PALMINO F., BÊCHE E., BAROS F., HUNTING D.J., SANCHE L., FROMM M. *TDAB-induced DNA plasmid condensation on the surface of a reconstructed boron doped silicon substrate*. Surface Science, 602, pp. 142-150, 2008.

159) NAUDÉ N., MASSINES F. *Influence of the Surface Conductivity on the stability of a Glow Dielectric Barrier Discharge.* IEEE transaction on Plasma Science, Vol. 36, n°4, pp. 1322-1324, August 2008.

160) NOUIRI M., DJESSAS K., GAUFFIER J.L., EL MIR L., ALAYA S. *Effect of the growth temperature on the structural, morphological and electrical properties of $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$ layers grown by CSVT technique.* Thin Solid Films, *516, 20*, pp. *7088-7093,* 2008.

161) PFÄNDER M., HERNANDEZ D., NEUMANN A., LÜPFERT E., LIPIŃSKI W., TSCHUDI H.R. and BALLESTRÍN JESÚS. *Solar-Blind Pyrometric Temperature Measurement under concentrated Solar Irradiation Surfaces*. J. Sol. Energy Eng., Vol. 130, Issue 3, 031003 *(4 pages)*, May 2008.

162) PINCEMIN S., OLIVES R., PY X., CHRIST M. *Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage*. Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 92, Issue 6, June 2008, pp. 603-613, 2008.

163) PINCEMIN S., PY X., OLIVES R., CHRIST M, OETTINGER O. *Elaboration of conductive thermal storage composites-Made of phase change materials and graphite for solar plant. Journal of Solar Energy Engineering, [SOL -06-1185] 005801 SLE, vol. 130, February 2008.*

164) POZDNYAKOVA I., SADIKI N., HENNET L., BYTCHKOV A., CRISTIGLIO V., CUELLO G., COUTURES J.P. *Structural analysis of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses using X-ray and neutron scattering.* J. Non Cryst. Solids, 354, pp. 2038-2044, 2008.

165) PY X., GOETZ V., PLANTARD G. *Activated Carbons textural optimization for gas storage processes.* Chemical Engineering and Processing, 47, pp. 308-315, 2008.

166) REINALTER W., ULMER S., HELLER P., RAUCH T., GINESTE J-M., FERRIERE A., NEPVEU F. *Detailed performance analysis of the 10 kW CNRS-PROMES Dish-Stirling system*. ASME Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 130/1, 011013, 2008.

167) RODRIGUEZ R., GAUTHIER D., UDAQUIOLA S., MAZZA G., MARTINEZ O., FLAMANT *G. Kinetic study and characterization of sewage sludge for its incineration.* J. of Environ. Eng. & Sci, vol. 7(3), pp. 247-257, 2008.

168) SANCHEZ-BAUTISTA C., RODRIGUEZ G., FERRIERE A. *Numerical modelling of the solar cladding process*,. Surface and Coating Technology, vol. 202, n°9, pp.1594-1605, ISSN 0257-8972, 2008.

169) SCATTEIA L., ALFANO D., MONTEVERDE F., SANS J.L., BALAT-PICHELIN M. *Effect of the machining method on the catalicity and emissivity of ZrB_2 and ZrB_2-HfB_2 based ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, 91, (5), pp. 1461-1468, 2008.

170) TONDI G., PIZZI A., OLIVES R. *Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels, Maderas.* Ciencia y Tecnologia, 10 (3), pp. 219-228, 2008.

171) TOUTANT A., LABOURASSE E., LEBAIGUE O., SIMONIN O*. DNS of the interaction between a deformable buoyant bubble and a spatially decaying turbulence : a priori tests for LES two-phase flows modelling*. Computer & Fluids, 37 (7), pp. 877-886, 2008.

172) VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., ZALAR A., BALAT-PICHELIN M., BELE M. *AES investigation of the stainless steel surface oxidized in plasma*. Vaccum, 82, pp. 228-231, 2008.

173) VESEL A., MOZETIC M., DRENIK A., HAUPTMAN N., BALAT-PICHELIN M. *High temperature oxidation of stainless steel AISI316L in air plasma.* Applied Surface Science, 255 (5), pp. 1759-1765, 2008.

174) VINCENT S., LAROCQUE J., LACANETTE D., TOUTANT A., LUBIN P., SAGAUT P. *Numerical simulation of phase separation and a priori two-phase LES filtering.* Computers and Fluids, 37 (7), pp. 898-906, 2008.

175) ZEBDA A., CAMBERLEIN L., BECHE B., E. GAVIOTE., BECHE E., DUVAL D., ZYSS J., JÉZÉQUEL G., SOLAL F., GODET C. *Spin coating and plasma process for 2.5D integrated photonics on multilayer polymers.* Thin Solid Films, 516, pp. 8668-8674, 2008.

Publications 2009

176) ABANADES S., TESCARI S., RODAT S., FLAMANT G. *Natural gas pyrolysis in double-walled reactor tubes using thermal plasma or concentrated solar radiation as external heating source*. Journal of Natural Gas Chemistry, 18(1), pp. 1-8, 2009.

177) ALAYA A. , NOUIRI M. , BEN AYADI Z., DJESSAS K., KHIROUNI K., EL MIR L. *Elaboration and characterization of Si(n)/PS/ZnO(n) structure obtained by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target material.* Materials Science and Engineering: B, 159-160, 2009.

178) ALFANO D., SCATTEIA L., CANTONI S., BALAT-PICHELIN M. *Emissivity and catalycity measurements on SiC-coated carbon fibre reinforced silicon carbide composite.* Journal of the European Ceramic Society, 29, pp. 2045-2051, 2009.

179) BEN AYADI Z., EL MIR L. , DJESSAS K., ALAYA S. *Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films.* Thin Solid Films, vol. 517, Issue 23, pp. 6305-6309, 2009.

180) CALIOT C., ABANADES S., SOUFIANI A., FLAMANT G. *Effects of non-gray thermal radiation on the heating of a methane laminar flow at high temperature*. Fuel, 88(4), pp. 617-624, 2009.

181) CAQUINEAU H., ENACHE I., GHERARDI N., NAUDÉ N. and MASSINES F. *Influence of gas flow dynamics on discharge stability and on the uniformity of atmospheric pressure PECVD thin film*. J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 125201, 2009.

182) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., MAITRE A., FOUCAUD S., AUDUBERT F. *Influence of alumina on the passive oxidation at low oxygen pressure of hot-pressed α–SiC.* Scripta Materialia, 60, pp.481-484, 2009.

183) CHARVIN P., ABANADES S., BÊCHE E., LEMONT F., FLAMANT G. *Hydrogen production from mixed cerium oxides via three-step water-splitting cycles.* Solid State Ionics, 180 (14-16), pp. 1003-1010, 2009.

184) EL MIR L., BEN AYADI Z., RAHMOUNI H., EL GHOUL J., DJESSAS K., VON BARDELEBEN H.J. *Elaboration and characterization of Co doped, conductive ZnO thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering at room temperature.* Thin Solid Films, 517, Issue 21, pp. 6007-6011, 2009.

185) FALCOZ Q., GAUTHIER D., ABANADES S., FLAMANT G. , PATISSON F. *Kinetic laws of vaporization Cd, Pb, and Zn during municipal solid waste incineration.* Environmental Science & Technology, 43, 6, pp. 2184-2189, february 18, 2009.

186) FERTIER L., ROLLAND M., THAMI T., PERSIN M., ZIMMERMANN C., REBIÈRE D., DÉJOUS C., BECHE E., CRETIN M. *Synthesis and grafting of a thiourea-based chelating agent for the detection of heavy metals by acoustic transducers.* Materials Science and Engineering C, 29, pp. 823-830, 2009.

187) GOETZ V., CAMBON J.P., SACCO D., PLANTARD G. *Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO_2.* Chemical Engineering Process, 48, pp. 532-537, 2009.

188) GORBUNOV N., FLAMANT G. *Qualitative model of a plasma photoelectric converter.* Technical Physics, vol. 54, n°1, pp. 68-77, 2009.

189) HERNANDEZ D. & al. *Experimental validation of pyroreflectometric method to determine the true temperature on opaque surface without hampering reflections*. Measurement, 40, pp. 836-843, January 2009.

190) LE PIERRES N., LUO L., BERTHIAUD J., MAZET N. *Heat transportation from the Bugey power plant*. International Journal of Energy Research, (33), 2, pp. 135-143, 2009.

191) LIU J., GAUTHIER D., ABANADES S., FLAMANT G. *Studies on dynamics of heavy metal vaporization behavior in a bubbling fluidized bed*. Asia Pacific Journal of Engineering Thermophysics, China, 30, 2, pp. 347-350, 2009.

192) LIU J., LIU X., GAUTHIER D., ABANADES S., FLAMANT G. *Kinetics of heavy metal vaporization from coal in a fluidized bed by an inverse model.* Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, DOI: 10.1002/apj.278, 2009.

193) MASSINES F., GHERARDI N., NAUDÉ N., SÉGUR P. *Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 47(2), 22805, 2009.

194) NEPVEU F., FERRIERE A., BATAILLE F. *Thermal model of a Dish/Stirling systems*. Solar Energy, Vol. 83, n°1, pp. 81-89, 2009.

195) RAUNIER S., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L. *Tungsten behaviour under proton flux and high temperature.* Nuclear Instruments & methods in Physics Research B, 267, pp. 1841-1848, 2009.

196) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. *High temperature solar methane dissociation in a multi-tubular cavity-type reactor in the temperature range 1823-2073 K.* Energy & Fuels, 23, pp. 2666-2674, 2009.

197) RODAT S., ABANADES S., COULIE J., FLAMANT G. *Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor*. Chemical Engineering Journal, 146(1), pp. 120-127, 2009.

198) SARRA-BOURNET C., GHERARDI N., TURGEON S., LAROCHE G. and MASSINES F. *Deposition of Functional Hydrogenated Amorphous Carbon-Nitride film (a-CN:H) using C_2H_4/N_2 Townsend Dielectric Barrier Discharge*. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 47(2), 22820, 2009.

199) SAVIN DE LARCLAUSE I., PAULMIER T., ENACHE I., CAQUINEAU H., RAYNAUD P., MASSINES F., GHERARDI N. *Conformity of silica-like thin films deposited by Atmospheric Pressure Townsend Discharge and transport mechanisms*. IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 37, N°6, pp. 970-978, part.1, juin 2008.

200) TOUTANT A., SAGAUT P. *Lattice Boltzmann simulations of impedance tube flows.* Computers and Fluids, 38(2), pp. 458-465, 2009.

Publications (sous presse)

201) ALBANAKIS C., MISSIRLIS D., MICHAILIDIS N., YAKINTOS K., GOULAS A., OMAR H., TSIPIAS D., GRANIER B. *Experimental analysis of pressure drop and heat transfer through metal foams used as volumetric receivers under concentrated solar radiation.* Fluid. Scien. Exp. Therm.

202) ALMEIDA COSTA OLIVEIRA F., GRANIER B., BADIE J.M., CRUZ FERNANDES J., GUERRA ROSA L., SHOHOJI N. *Synthesis of tungsten sub-carbide W2C from graphite tungsten powder mixtures by eruptive heating in solar furnace.* Journal of Refractory metals and hard materials.

203) BOULOUFA A., DJESSAS K., TODOROVIC D. *Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se2 grown by close spaced vapour transport technique.* Materials Science in Semiconductor Processing.

204) CHAMBON M., ABANADES S., FLAMANT G. *Kinetic investigation of hydrogen generation from hydrolysis of SnO and Zn solar nanopowders*. International Journal of Hydrogen Energy.

205) DESCHANELS X., PICOT V., GLORIEUX B., JORION F., PEUGET S., ROUDIL D., JÉGOU C., BROUDIC V., CACHIA J.N., ADVOCAT T., DEN AUWER C., FILLET C., COUTURES J.P., HENNIG C., SCHEINOST A. *Plutonium incorporation into phosphate and titanate ceramics for minor actinide containment*. Journal of Nuclear Materials.

206) DRENIK A., TOMELJAK A., MOZETIC M., VESEL A., BABIC D., BALAT-PICHELIN M. *Behaviour of neutral hydrogen atom density in the presence of a sample holder in a plasma reactor*. Vacuum.

207) FALCOZ Q., GAUTHIER D., ABANADES S., FLAMANT G. *Monitoring of the heavy metal release during waste combustion*. High Temperature Materials and Processes.

208) FOURNIER C., MICHARD M., BATAILLE F. *Experimental investigations of an internal flow generated by porous injection.* Journal of applied Mechanics.

209) GRANIER B., BADIE J.M., COSTA OLIVEIRA A. F., MAGALHÃES T., SHOHOJI N., GUERRA ROSA L., CRUZ FERNANDES J. *Carbide synthesis from compacted powder mixtures of graphite and molybdenum at specified mole ratios (C/Mo = 1/2, 2/3, 3/4, and 1/1) under concentrated solar radiation with ultra-fast heating rate to 1900°C*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.

210) GRILLO S.E., TITE T., PAGES O., MAKSIMOV O., TAMARGO M.C. *Investigation of the nanomechanical properties in relation to the microstructure of $Zn_{1-x}Be_xTe$ alloys*. Applied physics letters.

211) MAZET N., LUO L., STITOU D., BERTHIAUD J. *Feasibility of long-distance transport of thermal energy using solid sorption processes*. International Journal of Energy Research.

212) MAZZA G., FALCOZ Q., GAUTHIER D., FLAMANT G. *A particulate model of solid waste incineration in a fluidized bed combining combustion and heavy metal vaporization*. Combustion & Flame, DOI 10.1016/j., combust flame, 2009.04.003.

213) NAUDÉ N. and MASSINES F. *Influence of the Surface Conductivity on the stability of a Glow Dielectric Barrier Discharge*. IEEE transaction on Plasma Science.

214) RAMBAUD G., GRILLO S., SOUM-GLAUDE A., THOMAS L. *Investigation of the tribological behavior of low frequency PACVD a-SiC:H films and its relationship to their microstructure.* Surface and Coatings Technology.

215) REBIB F., LAIDANI N., GOTTARDI G., V. MICHELI, JESTIN Y., TOMASELLA E., FERRARI M., THOMAS L. *Investigation of structural and optical properties of sputtered zirconia thin films*. European Physical Journal.

216) RODAT S., ABANADES S., SANS J.L., FLAMANT G. *Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype.* Solar Energy.

217) RODRIGUEZ G.P., FERRIERE A., VAZQUEZ A., SANCHEZ M. *Stainless steel cladding onto medium steel by highly concentrated solar energy.* Surface and Coating Technology.

218) SADIKI N., COUTURES J.P., FILLET C., DUSSOSSOY J.L. *Effect of modifiers on the cristallization of LnSiAlO glasses (Ln=La,Y)*. Journal of Nuclear Materials.

219) SADIKI N., MATECKI M., VAILLS Y., HENNET L., COUTURES J.P. *Thermal and mechanical properties of lanthanum and yttrium aluminosilicates glasses*. J. Non Cryst. Solids.

220) SARRA-BOURNET C., AYOTTE G., TURGEON S., MASSINES F., and LAROCHE G. *Effect of the chemical composition of polymer and addition oh H2 in a N2 atmospheric pressure dielectric barrier discharge on surface functionalization* . Langmuir, 2009, Disponible à http://pubs.acs.org/.

221) SHOHOJI N., BADIE J.M., GRANIER B., ALMEIDA COSTA OLIVEIRA F., FERNANDES J.C., GUERRA ROSA L. *Formation of hexagonal η-MoC_{1-x} phase at a temperature lower than 1660ºC by solar radiation heating under presence of excess free carbon***.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.

222) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., DOLLET A., PICARD C. *Mass spectrometry of an Ar-TMS low frequency plasma, correlations with a a-SiC:H hard films characteristics*. Plasma Processes & Polymers.

223) WU Z., CALIOT C., BAI F., FLAMANT G., WANG Z., ZHANG J., TIAN C*. Experimental and numerical studies of the pressure drop in ceramic foams for volumetric solar receiver applications*. Applied Energy.

224) ZHOU Y., BUCKINGHAM A.C., BATAILLE F., MATHELIN L. *Minimum state for high Reynolds and Péclet number turbulent flows.* Physics Letter A.

<u>Publications 2005-2008 dans des revues</u> (nationales et autres)

225) HERNANDEZ D., OLALDE G. *Expertise de la voie solaire pour l'étude de nouveaux points fixes de température dans la gamme 2000 – 3000K*. Revue Française de Métrologie, vol 1, n° 1, pp.35-41, 2005.

226) DOLLET A. *Conversion photovoltaïque de l'Energie Solaire Concentrée*. Reflets de la Physique, 6, 23, 2007.

227) GAUTHIER D., KRIBI S., BOURNONVILLE S., BAILLEZ S., ABANADES S., NZIHOU A., SHARROCK P., FLAMANT G. *Vaporisation et/ou stabilisation des métaux lourds au cours du traitement thermique de déchets: cas des déchets ménagers solides et des boues de dragages*. Déchets Revue francophone d'Ecologie Industrielle, n°45, pp.20-29, 2007.

228) MAZET N., STITOU D., BERTHIAUD J., LUO L. *Thermochimie et transport de chaleur sur longue distance.* La lettre Techniques de l'Ingénieur, Energie n°8, 5-6, 2007.

229) MAZET N., STITOU D., BERTHIAUD J., LUO L. *Stockage de l'énergie thermique - Une voie prometteuse : la sorption thermochimique*. La lettre Techniques de l'Ingénieur - Energie, 9, pp.10-11, 2007.

230) OLALDE G. *Solface – The sunniest place in Europe.* The parliament Magazine, issue 257, November 26, p.46, 2007.

231) STITOU D., MAZET N. *Stockage de l'énergie thermique - Une voie prometteuse : la sorption thermochimique.* Techniques de l'Ingénieur, Energie, n° 9, 10-11, 2007.

<u>Contributions à des ouvrages (chapitre de livres, ..)</u>

<u>Editions Internationales</u>

232) GAUTHIER D., ABANADES S., FLAMANT G. *Heavy metal release in waste incineration processes*. Chapter 10, pp 132-149, in " Waste Gas Treatment for Resource Recovery ", Edited by P. Lens, C Kennes, P. Le Cloirec and M. Deshusses, ISBN: 1843391279, IWA Publishing, London, 2006.

233) FLAMANT G., BALAT-PICHELIN M. *Elaboration and testing of materials using concentrated solar energy in "Solar Energy Conversion and Photoenergy System". Encyclopedia of Life Support Systems UNESCO-EOLSS*, Developed under the Auspices of the UNESCO Eds. J. Blanco & S. Malato, EOLSS publishers, Oxford (UK) [http://www.eolss.net], 2008.

234) Mac COMAS D. J., ACTON L. W., BALAT-PICHELIN M., BOTHMER V., DIRLING R. B. Jr, FELDMAN W. C., GLOECKLER G., HABBAL S. R., HASSLER D. M., MANN I., MATTHAEUS W. H., Mac NUTT R. L. Jr, MEWALDT R. A., MURPHY N., OFMAN L., SITTLER E.C. Jr, SMITH C. W., VELLI M., ZURBUCHEN T. H. Solar *Probe Plus. Report of the Science and Technology Definition Team*. NASA/TM-2008, (167 p), Fevrier 2008.

235) FERRIERE A. *Solar thermodynamic Power Station*. Renewable Energy Technologies. J. Wiley & ISTE ed., pp. 63-103, ISBN 978-1-84821-135-3, 2009.

236) DOLLET A. *Modeling of vapor phase processes*, Chapitre de l'ouvrage "*Fundamentals of modeling for metals processing*". ASM Handbook volume 22 A, American Society of Materials, (30 p), sous presse (2009).

237) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., DOLLET A. *PACVD of a a-Si :C :H hard coatings : from plasma study to tribological applications*. Chapître de l'ouvrage en cours d'édition : *Recent Progress in thin films : deposition and characterizations*. Ed. M.S. Aïda, Research Signpost, Inde.

Editions Nationales

238) DOLLET A., DE PERSIS S., TEYSSANDIER F. *Construction et réduction de schémas cinétiques complexes*. Chapitre de l'ouvrage « *Plasmas Froids : cinétiques, transports et transferts* ». Publications de l'Université de St Etienne, pp. 85-126, 2005.

239) FERRIERE A. *Les centrales solaires thermodynamiques*. Nouvelles Technologies de l'Energie, volume 1-les énergies renouvelables, Collection EGEM dirigée par JC Sabonnadière, Editions Hermès Sciences, ISBN 2-7462-1376-1, 2006.

240) FERRIERE A. *Centrales solaires thermodynamiques*. Techniques de l'Ingénieur, BE 8-903, 2008.

241) FLAMANT G. *Les fours solaires.* Techniques de l'Ingénieur, BE 8 849-1/12, 2008.

Brevets 2006-2009

242) CHARLIER J.C., FABRY F., FLAMANT G., FULCHERI L., GONZALES J., GRIVEI E., GRUENBERGER T., OKUNO H., PROBST N. *Carbon nanostructures and process for the production of carbon-based nanotubes, nanofibres and nanostructures*. Brevet PCT/EP2004/003000, march 22, 2004. Extension USA, September 20, 2005 (US application n° 10/550, 158, Confirmation n° 5335). Extension regions eurasiennes, October 19, 2005. Extension Canada en 2006.

243) STITOU D., SPINNER B., MAZET N. *Production de froid à très basse température par un dispositif thermochimique (dipôles en opposition de phase).* Brevet CNRS, FR 04 11766 déposé le 4 novembre 2004. Extension PCT–WO 2006/048558 du 11/05/2006.

244) STITOU D., SPINNER B., MAZET N., LE PIERRES N. *Production de froid à très basse température par un dispositif thermochimique (dipôles enphase).* Déposé le 4 novembre 2004. Copropriété CNRS/Techn'ice. Brevet France FR2877425 du 05/05/2006. Extension PCT – WO 2006/048552 du 11/05/2006.

245) STITOU D., SPINNER B., COUDERT J.P. *Dispositifs pour la production de froid pour la climatisation de bâtiments.* Brevet CNRS, FR 04 13569 déposé le 20 décembre 2004. Extension PCT WO 2006/067302 du 29/06/2006.

246) LUCAS V., JOINET M., TEYSSANDIER F., THOMAS L. *Thin film multilayer structure component comprising said structure as its method of deposition.* Applicant EADS France-International publication n° WO 2007/085494 A1 – International application n° PCT/EP2007/000779 – International publication date : 02/08/2007.

247) MASSINES F., NAUDE N., JAHAN D., MADEC A*. Procédé et dispositif de production d'une décharge homogène sur substrats non isolants*. Dépôt N° FR-07 59201, Air Liquide/CNRS, 21 Novembre 2007.

248) ABANADES S., CHARVIN P., FLAMANT G., LEMORT F. *Production d'hydrogène par dissociation de l'eau en présence de SnO en utilisant le couple SnO^2/SnO dans une suite de réactions thermochimiques.* Brevet CNRS/CEA, n° 0753533, 27/02/2007, CT/FR2008/050295, 21/02/2008. n°de publication : FR2913010, 29/08/2008, WO2008/113944, 25/09/2008.

249) MAURAN S., MAZET N., NEVEU P., STITOU D. *Installation pour la production de froid, de chaleur et/ou de travail.* Demande de brevet CNRS n° 0801786, 1er avril 2008. Demande de brevet PCT/FR2009/000365 (30 mars 2009.

250) MAURAN S., MAZET N., NEVEU P., STITOU D. *Installation pour la production de froid, de chaleur et/ou de travail.* Demande de brevet CNRS n°0901398 (25 mars 2009).

Conférences invitées (2005-2009)

Congrès Internationaux

251) GAUTHIER D., ABANADES S., FLAMANT G. *Heavy metal release in waste incineration processes.* EURO Summer School "Closing water and resources cycles : option for gas treatment", Wageningen, The Netherlands, June 26 -July 1, 2005.

252) MOUSTAGHFIR A., TOMASELLA E., JACQUET M., RIVATON A., MAILHOT B., GARDETTE J.L. and BECHE E. *ZnO/Al_2O_3 coatings for the photoprotection.* ICTF13/ACSIN-8, International Conference on Thin Films 13, Stockholm, Suede, 20-22 Juin 2005.

253) FLAMANT G. *Production of hydrogen by thermal solar energy, challenges for high temperatures processes.* Congress on the Engineering of Renewable Energy, CERE 2006, Hammamet, Tunisie, 6-8 novembre 2006.

254) WIECKERT C,.EPSTEIN M., OLALDE G., SANTÉN S., STEINFELD A. *Pilot Scale Solar Carbothermic Reduction of ZnO to Zn.* Plenary Keynote, SOHN International Symposium, San Diego, Cal. USA, August 27-31, 2006.

255) BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M., SCATTEIA L. *Catalycity of UHTC during earth re-entry. 2nd Workshop on Ultra High Temperature Ceramic Materials,* AFOSR and SRI Int., Menlo Park CA, USA, 23-25 Juillet 2007

256) BALAT-PICHELIN M. *Heterogeneous catalysis at high temperature for space vehicle re-entry. NASA Ames*, Moffet Field CA, USA, 26 Juillet 2007.

257) FLAMANT G. *Solar Chemistry : Routes for the production of nanomaterials and hydrogen*. Plenary, ASME Congress Energy Sustainability, Long Beach, California, USA, 28 juin 2007.

258) MAZET N. *Thermochemical processes and long distance transportation of thermal energy.* Workshop International Energy Agency IEA/ECES Annex 18 (Transportation of Energy utilizing Thermal Energy Storage Technology) Bordeaux, France, 28-30 mars 2007.

259) MASSINES F., NAUDÉ N., GHERARDI N., QUOIZOLA S., ENACHE I. *Silicon based coatings by means of glow and Townsend dielectric barrier discharges.* AVS 54th International Symposium, Seattle, USA, October 14-19, 2007.

260) FLAMANT G., ABANADES S. *Solar processing of CO_2 and H_2O, routes for solar fuels*. Colloque Carbon dioxide : a waste, a raw material, Toulouse, France, 16-17 décembre 2008.

261) MASSINES F., GHERARDI N., NAUDÉ N. SÉGUR P. *Recent advances in the understanding of Homogeneous dielectric barrier discharges*. HAKONE XI, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Ile d'Oléron, France, September 7-12 2008.

262) PY X. *Possibilities of PCM composites development.* ZAE Symposium 2008 "Material Development for Thermal Energy Storage". Bad Tölz, RFA, June 4th-6th 2008.

Congrès Nationaux

263) ABANADES S, FLAMANT G. *Production de vecteurs énergétiques par énergie solaire*. Colloque Chimie et développement durable ". ENSC Montpellier, France, 17 juin 2005.

264) FERRIERE A. Les *centrales solaires thermodynamiques : l'état de l'art et les perspectives mondiales, Les énergies renouvelables : l'alternative sans crise*. Colloque de l'Institut ENSAM de Corse, Bastia, France, 31 mars - 1er avril 2005.

265) FERRIERE A. *Production de chaleur par récepteurs solaires*. Journée d'étude sur les échangeurs de chaleur à haute température. GRETH - CETHIL, Paris, France, 29 juin 2005.

266) MAZET, D. STITOU. *Concept de procédés thermochimiques pour le transport de chaleur et/ou de froid à longue distance* - Journée Transport d'énergie du Club ECRIN- Energie, 25 mai 2005.

267) PY X. *Recent advances in carbonaceous adsorbents tailoring.* SFC Eurochem, Nancy, France, 28 août-1er septembre 2005.

268) BATAILLE F., BRILLANT G., HUSSON S. *Simulation des grandes échelles et thermique*. Journées AUM, La Rochelle, France, août 2006.

269) FERRIERE A. *Energie solaire haute température : quel avenir ?* Conférence Science Frontière 2006. Forum Energie, Marseille, France, 3 février 2006.

270) FERRIERE A. *Les centrales solaires thermodynamiques : l'état de l'art et les perspectives européennes*. Colloque Métiers de l'Energie et de l'Environnement, IUT/GTE, Pau, France, 8 et 9 juin 2006.

271) FLAMANT G. *Nucléaire du futur, solaire du futur, des convergences ?* Congrès SFT 2006, Ile de Ré, France, 16-19 mai 2006.

272) MAZET N. *Réseaux de chaleur et transport de chaleur/ froid à longue distance.* Colloque du Pôle de compétitivité DERBI du Languedoc-Roussillon, Perpignan, France, 9 juin 2006.

273) MAZET N. *Transport de chaleur à longue distance et procédés thermochimiques*. 3ème rencontres scientifiques, CODEGEPRA, Chambéry, France, 10 juillet 2006.

274) OLALDE G. *Energie solaire et développement durable*. Conférence Journée Internationale de l'Environnement, Perpignan, France, 7 juin 2006.

275) FLAMANT G. *Energie solaire concentrée, les voies efficaces vers l'électricité et l'hydrogène.* Conférence Plénière, Congrès Journées Internationales de Thermique (JITH), EMAC, Albi, France, 28-30 août 2007.

Autres Conférences

276) ABANADES S, FLAMANT G. *Solar Hydrogen and Carbon Black form Hydrogen Cracking.* SolLab Solar Symposium,DLR-Cologne, 14 juin 2005.

277) FLAMANT G. *Power from solar concentrating systems*. Université Autonome de Mexico (UAM), Mexique, 14 mars 2005.

278) FLAMANT G. *Hydrogen production using high temperature solar heat.* Université Autonome de Mexico (UAM), Mexique, 16 mars 2005.

279) FLAMANT G. *Elaboration of carbon nanomaterials with concentrated solar energy.* Université Autonome de Mexico (UAM), Mexique, 17 mars 2005.

280) FLAMANT G. *Hydrogen production using high temperature solar heat.* Current research at PROMES-CNRS, Weizmann Institute of Science, Israel, 5 avril 2005.

281) BALAT-PICHELIN M. *Interaction of reactive gas flows and ceramics at high temperature. Experimental methods for the measurement of species recombination during planetary entry*. Lecture Series : Experiment, modelling and simulation of gas-surface interactions for reactive flows in hypersonic flights, Von Karman Institute (VKI), Rhode St Génése, Belgique, 6-10 février 2006.

282) FERRIERE A. *Conversión de la Energía Solar Concentrada.* ETSII Ciudad Real, Espagne, 28 septembre 2006.

283) NEVEU P. *Dynamic simulation of engineering processes*. Université Autonome de Mexico (UAM), Mexique, 4 avril 2007.

284) NEVEU P. *Exergy analysis for process optimisation.* Université Autonome de Mexico (UAM), Mexique, 5 avril 2007.

285) BALAT-PICHELIN M. *Interaction of reactive plasma flows and ceramics at high temperature. Evaluation of the atomic oxygen recombination during planetary entry*. Josef Stean Institute, Ljubljana, Slovénie, 16/09/2008.

286) FERRIERE A. *Les centrales solaires thermodynamiques : une solution pour la production massive d'électricité verte ?* Institut Coriolis de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2008.

287) FLAMANT G. *Conversion of concentrated solar energy into hydrogen by thermochemical processes, a multidisciplinary approach*. Ecole Polytechnique de Zurich (ETH Zurich), 16 avril 2008.

288) FLAMANT G. *The PEGASE project at THEMIS.* German-French Symposium on solar energy technologies for power production. Ambassade de France, Berlin, 8 décembre 2008.

289) MASSINES F. *Décharges à barrières diélectriques homogènes à la pression atmosphérique, production, propriétés et applications*. Colloque du Réseau Plasma - Québec, Montréal, Canada, 25-26 Mai 2008.

290) MAZET N. *Transport de Chaleur et/ou de Froid à longue distance : Défis et avancées scientifiques*. Conférences "Défis et avancées scientifiques sur quelques axes forts" – Colloque PI ENERGIE 2 – CNRS, Poitiers, France, 2008.

291) NEVEU P. *Analyse exergétique, Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE).* Ouagadougou, Burkina Faso, 4 mars 2009.

292) FLAMANT G. *Solar researches at PROMES. Key laboratory of solar thermal energy and photovoltaic systems.* IEEE-CAS, Beijing, Chine, 4 juin 2009.

<u>Communications 2005</u> (avec actes et comité de lecture)

<u>Internationales</u>

293) ABANADES S., FLAMANT G., GAUTHIER D. *Development of an inverse method to identify the kinetics of vaporization of heavy metals during waste incineration in fluidized bed*. In Proceedings 1st International Conference on Engineering for Waste Treatment, Albi, France, May 17-19, 2005.

294) ABANADES S., FLAMANT G. *Hydrogen from concentrated solar thermal energy : high temperature solar chemical reactor for production of hydrogen from natural gas cracking*. In Proceedings 2nd European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2005), Zaragoza, Spain, November 22-25, 2005.

295) AZOUMAH Y., NEVEU P., MAZET N. *Constructal approach and entropy generation minimization for coupled phenomena in Solid-gas reactors*. In Proceedings Heat-SET 2005, Grenoble, France, 5-7 avril 2005.

296) BALAT-PICHELIN M., BEDRA L. *Combined approach for the experimental evaluation of the heterogeneous catalycity parameters under atmospheric re-entry conditions.* 1st European Conference for Aero-Space Sciences EUCASS, Moscou, Russie, CD-Rom, 4-7 Juillet 2005.

297) BALAT-PICHELIN M., BEDRA L., CACCIATORE M. RUTIGLIANO M. *A combined theoretical and experimental work on the catalytic activity of silica-based materials under re-entry conditions.* 1st European Conference for Aero-Space Sciences EUCASS, Moscou, Russie, CD-Rom, 4-7 Juillet 2005.

298) BALAT-PICHELIN M., KOVALEV V.L., KOLESNIKOV A.F., KRUPNOV A.A. *Experimental and theoretical predicting of the efficiency of the atomic oxygen recombination and chemical energy accommodation on space vehicles coatings*.1st European Conference for Aero-Space Sciences EUCASS, Moscou, Russie, CD-Rom, 4-7 Juillet 2005.

299) BEDRA L., BALAT-PICHELIN M., BADIE J.M., BERJOAN R. *Effect of surface impurities in alumina samples on the atomic oxygen recombination parameters at high temperature*. 4th International Symposium on Atmospheric Reentry of Vehicles and Systems, Arcachon, France, CD-Rom, 20-23 Mars 2005.

300) BEDRA L., RUTIGLIANO M., CACCIATORE M., BALAT-PICHELIN M. *Molecular dynamic simulation and experimental determination of the recombination of atomic oxygen on silica polymorphs at 1000 K.* 4th International Symposium on Atmospheric Reentry of Vehicles and Systems, Arcachon, France, CD-Rom, 20-23 Mars 2005.

301) CHARVIN P., ABANADES S, FLAMANT G. *Hydrogen production from water with thermochemical cycles using concentrated solr energy*. In Proceedings 2nd European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2005), Zaragoza, Spain, November 22-25, 2005.

302) DOUARD A., MAURY F., FRADE SUAREZ F., NADAL M., PEBERE N., JORCIN J.B. *Revêtements de protection à base de chrome déposés sous pression atmosphérique par MOCVD et DLI-CVD : microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la corrosion.* Conférence IEACM-2, Nancy, France, 22-24 novembre 2005.

303) FABRY F., GRUENBERGER T.M., GONZALEZ-AGUILAR J., OKUNO H., GRIVEI E., PROBST N., FULCHERI L., FLAMANT G., CHARLIER J.C. *Continuous mass production of fullerenes and fullerenic nanoparticles by 3-phase AC plasma processing*. 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nanotech 2005, Anaheim, California, U.S.A, May 8-12, 2005.

304) FULCHERI L., GRUENBERGER T.M., GONZALEZ-AGUILAR J., OKUNO H., FABRY F., GRIVEI E., PROBST N., FLAMANT G., CHARLIER J.C. *Synthesis of carbon nanomaterials by thermal arc plasma*. 17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC17), Toronto, Canada, August 7-12, 2005.

305) GAUTHIER D., KRIBI S., BAILLIEZ S., ABANADES S., NZIHOU A, FLAMANT G. *Vaporisation and/or Stabilisation of Heavy metals in thermal treatment of waste: case studies of municipal wastes and dredged materials*. In Proceedings 1st International Conference on Engineering for Waste Treatment, Albi, France, May 17-19, 2005.

306) GLORIEUX B., PICOT V., DESCHANELS X., JORION F., MONTEL J.M., MATECKI M., COUTURES J.P. *Confinement of plutonium and thorium in monazite/brabantite in view of actinides conditioning.* 7th International Conference ACTINIDES 2005, Manchester, U.K., July 3-8, 2005.

307) GOETZ V., PUPIER O., GUILLOT A., CAMBON J.P. *Binary gas adsorption equilibria with activated carbon*. CESEP'05, Carbon for Energy Storage and Environment Protection, Orléans, France, CD-Rom, 2-6 Octobre 2005.

308) GONZALEZ-AGUILAR J., FULCHERI L., FLAMANT G. *Particle contribution to the radiative heat transfer in a plasma reactor : Continuum approach.* 17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC17), Toronto, Canada, August 7-12 2005.

309) GUILLOT E., OLALDE G., WIECKERT C., EPSTEIN M., STEINFELD A, FROMMHERZ U., KRAEUPL S., OSINGA T. *Solar Carbothermic production of Zn from ZnO: SOLZINC*. International Solar Energy Conference, ASME, Orlando, Florida, USA, August 6-12, 2005.

310) JOINET M., THOMAS L., LUCAS V., TEYSSANDIER F*. Films a-SiC:H à faible coefficient de frottement élaborés sur alliage de titane par PACVD microondes*. Colloque IEACM-2, Nancy, France, p. 56, 22-24 novembre 2005.

311) LEPIERRES N., STITOU D., MAZET N. *New ideal process based on the exergetic analysis. Cold production using renewable energy heat*. In Proceedings ECOS 2005, Trondheim, Norvège, 20-22 Juin 2005.

312) LIU J., ABANADES S., GAUTHIER D., FLAMANT G., ZHENG C., LU J. *Modelling of the vaporization of heavy metals from waste in a fluidized –bed incinerator*. International Fluidization South Africa, IFSA 2005; Johannesburg, RSA, 16-18 nov., Proceedings, pp. 331-343, Ed. A. Luckos and P. Smit, SAIMM, 2005.

313) Mac COMAS D. J., VELLI M., LEWIS W. S., ACTON L. W., BALAT-PICHELIN M., BOTHMER V., DIRLING R. B. Jr, ENG D. A., FELDMAN W. C., GLOECKLER G., GUHATHAKURTA M, HABBAL S. R., HASSLER D. M., MANN I., MALDONADO H. M., MATTHAEUS W. H., Mac NUTT R. L. Jr, MEWALDT R. A., MURPHY N., OFMAN L., POTOKI K. A., SITTLER E.C. Jr, SMITH C. W., ZURBUCHEN T. H. *Solar probe : humanity's first visit to a star. Solar Wind 11/SOHO* 16. ESA-SP 592, pp.279-286, Conference, Whistler, Canada, 12-17 Juin 2005.

314) Mac COMAS D. J., ACTON L. W., BALAT-PICHELIN M., BOTHMER V., DIRLING R. B., FELDMAN W. C., GLOECKLER G., HABBAL S. R., HASSLER D. M., MANN I., MATTHAEUS W. H., Mac NUTT R. L. Jr, MEWALDT R. A., MURPHY N., OFMAN L., SITTLER E.C. Jr, SMITH C. W., VELLI M., ZURBUCHEN T. H. *Solar probe : Report of the Science and Technology Definition Team, Solar and Space Physics and the Vision for Space Exploration.* Wintergreen Resort, Charlottesville, VA, USA, 16-20 octobre 2005.

315) MASSIOT D., FLORIAN P., PELLERIN N., HIET J., MONTOUILLOUT V., FAYON F., SADIKI N., COUTURES J.P. *Multinuclear studies of Aluminosilicate glasses:SiO_2-Al_2O_3-CaO, La_2O_3, Y_2O_3*. ACTINET workshop - Solid State NMR of nuclear related materials. Cambridge, UK, 23/09/2005.

316) MELJAC L., GOETZ V., PY X. *Elaboration of an isothermal composite adsorbent*. CESEP'05, Carbon for Energy Storage and Environment Protection, Orléans, France, CD-Rom, 2-6 Octobre 2005.

317) MONTY C., KOUAM J., MOTOC A., SIBIEUDE F., PITICESCU R.M., PITICESCU R.R., MARTINEZ B., SANDIUMENGE F., BALCELLS L., ARBIOL J. *Preparation and characterisation by XRD and TEM of ZnO based magnetic nanophases*. European Material Research Society Meeting, E-MRS Fall Meeting, Varsovie, Pologne, 3 septembre 2005.

318) MOUSTAGHFIR A., TOMASELLA E., JACQUET M., RIVATON A., MAILHOT B., GARDETTE J.L. and BECHE E. *ZnO/Al_2O_3 coatings for the photo protection*. ICTF13/ACSIN-8, International Conference on Thin Films, Stockholm, Suède, 20-22 juin 2005.

319) PITZ-PAAL R., DERSCH J., MILOW B., FERRIERE A., TELLEZ F., ZARZA E., STEINFELD A., LANGNICKEL U., SHPILRAIN E., POPEL O., KARNI J. *Development steps for parabolic trough solar power technologies with maximum impact on cost reduction.* International Solar Energy Conference ISEC 2005, Orlando, Florida, August 6-12, 2005.

320) PUPIER O., GOETZ V., GUILLOT A. *Acquisition and modelisation of co-adsorption isotherms for the binary CH_4/CO_2.* CARBON 2005, Gyeongju, Corée, 3-7 Juillet 2005.

321) SADIKI N., COUTURES J.P., FILLET C. AND DUSSOSSOY J.L. *Crystallization of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses*. JMP1 Tétouan-Maroc, 24-26 novembre 2005.

322) SANCHEZ BAUTISTA C., LOPEZ-ALMODOVAR M., RODRIGUEZ A., VAZQUEZ A.J., FERRIERE A., RODRIGUEZ G.P. *New processing of intermetallic coatings by highly concentrated solar energy*. Euromat 2005 International Conference, Prague, Czech Republic, September 5-8, 2005.

323) SIBIEUDE F., SADIKI N., BERJOAN R., HERNANDEZ D., COUTURES J.P. *$(La_{1-x}Ce_x)_2Zr_2O_{7+y}$ Mixed oxides prepared by co-melting of La_2O_3, CeO_2 and ZrO_2 in solar furnace.* Int. Conf. Renewable sources of Energy and Heliomaterial Sciences, Tashkent, Uzbekistan, 29-30/09/2005.

324) SIBIEUDE F., SADIKI N., HERNANDEZ D., BERJOAN R., COUTURES J.P., EL MAKHLOUFI B. *Oxydes mixtes $(La_{1-x}M_x)_2Zr_2O_{7+y}$ (M=Ce ou Gd) préparés par co-fusion dans un réacteur solaire*. JMP1 24-26/11/05, Tétouan, Maroc, 24-26 novembre 2005.

325) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., TOMASELLA E. *Amorphous silicon carbide coatings grown by low frequency PACVD : Structural and mechanical description*. European Materials Research Society 2005 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 31-June 3, 2005.

326) WIECKERT C., EPSTEIN M., OLALDE G., SANTEN S., STEINFELD A. *Pilot-scale solar carbothermic reduction of ZnO to Zn for chemical storage and hydrogen production.* Int. Partnership for the hydrogen Economy, IPHER, Renewable hydrogen Worshop, Seville, Spain, October 24-26, 2005.

Nationales

327) ABANADES S., FLAMANT G. *Production d'hydrogène et de noir de carbone par décomposition thermique du méthane dans un réacteur solaire.* SFGP2005, 20-22 septembre 2005, Toulouse. Récents progrès en génie des procédés, N° 92-2005. Ed Lavoisier, Paris, ISBN 2-910239-66-7, 2005.

328) ABANADES S., CHARVIN P., FLAMANT G., NEVEU P., GOMRI R. *Production d'hydrogène par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau couplés à une source d'énergie solaire*. SFGP2005, 20-22 septembre 2005, Toulouse. Récents progrès en génie des procédés, N° 92-2005. Ed Lavoisier, Paris, ISBN 2-910239-66-7, 2005.

329) EPSTEIN M., OLALDE G., SANTEN S., STEINFELD A., WIECKERT C. *Carbothermic Solar ZnO-Reduction for Solar Hydrogen Production*. SolLab Solar Colloquium on Solar Hydrogen, 14-15 juin Cologne, Germany, 2005.

330) LEPIERRES N., STITOU D., MAZET N. *Conception d'un procédé thermochimique de congélation solaire à partir de chaleur basse température.* Proceedings 10e congrès SFGP 2005*,* Toulouse, 20-22 sept 2005. Récents progrès en Génie des Procédés, n° 92-2005, ISBN 2- 910239-66-7, Ed Lavoisier, Paris, 2005.

Communications 2006 (avec actes et comité de lecture)

Internationales

331) ABANADES S., FLAMANT G. *Solar thermochemical production of hydrogen from methane cracking in a fluid-wall solar reactor.* In Proceedings of 13th Solar PACES International Symposium, SolarPaces, Seville, Spain, June 20-23, 2006.

332) ABANADES S., FLAMANT G. *Hydrogen production by the solar thermal decomposition of methane using a high temperature solar chemical reactor.* In Proceedings of 16th World Hydrogen Energy Conference, WHEC 16, Lyon, France, june 13-16, 2006.

333) BALAT-PICHELIN M., BEDRA L., GERASIMOVA O., BADIE J.M. *Role of surface impurities in alumina samples on the recombination of oxygen atoms at high temperature.* 5th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, ESA SP-631, Août 2006, sur CD-Rom, 1-8, 17-19 Mai 2006.

334) BALAT-PICHELIN M., BADIE J.M., SANS J.L. *Effects of extreme space environment on materials: MEDIASE and MESOX solar facilities*. 10th International Symposium on Materials in Space Environment, Collioure (France), 19-23 Juin 2006, ESA SP-616, septembre 2006, sur CD-Rom, 1-8, 2006.

335) BERTHIAUD J., MAZET N., LUO L, STITOU D., DESCAMPS I. *Long-distance transport of thermal energy using sorption cycles*. 2006 ASME ATI Conference "Energy, Production, Distribution and Conservation". Milan, Italie, CD-Rom, 14-17 mai 2006.

336) CALIOT C., M. EL HAFI, Y. LE MAOULT, G. FLAMANT*. Radiation modelling of hot jets in atmosphere containing H20-CO2-CO mixture and particles*. Proceedings of Eurotherm78 - Computational Thermal Radiation in Participating Media II, Poitiers, France 5-7 avril 2006.

337) CAUDRELIER J.F., JOINET M., CHAUSSAVOINE C., THOMAS L*. A mechanical modeling of an indentation test for layered systems : application to silicon carbide coatings on titanium alloys*. JSTMM 2006, Surfaces et Interfaces, Hammanet, Tunisie, 13-14 avril 2006.

338) CHARVIN P., ABANADES S., FLAMANT G., LEMORT F. *Selection and evaluation of promising solar thermochemical cycles for hydrogen production*. In Proceedings of 13th Solar PACES International Symposium, SolarPaces, Seville, Spain, June 20-23, 2006.

339) CHARVIN P., ABANADES S., FLAMANT G., LEMORT F. *Screening and testing of promising solar thermochemical water splitting cycles for hydrogen production.* In Proceedings of 16th World Hydrogen Energy Conference, WHEC 16, Lyon, France, june 13-16, 2006.

340) EPSTEIN M., OLALDE G., SANTÉN S., STEINFELD A., WIECKERT C. *Solar thermochemical production of hydrogen - The carbothermic ZnO/Zn cyclic process.* 16th World Hydrogen Energy, Conference WHEC, Lyon, France, june 13-16, 2006.

341) EPSTEIN M., OLALDE G., SANTÉN S., STEINFELD A., WIECKERT C. *Towards an industrial solar carbothermic production of Zinc.* 13th Int. Symp. on "Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies" SolarPaces 2006, Seville, Spain, June 20-23, 2006.

342) GARCIA P., FERRIERE A., FLAMANT G., COSTERG P., SOLER R., GAGNEPAIN B. *The PEGASE project: design and performance evaluation of a hybrid solar/fossil gas-turbine system for electricity generation*. 13th Solar PACES International Symposium, SolarPaces, Seville, Spain, June 20-23, 2006.

343) HASSLERD.M., ACTON L. W., BALAT-PICHELIN M., BOTHMER V., DIRLING R. B. Jr, FELDMAN W. C., GLOECKLER G., HABBAL S. R., MANN I., MATTHAEUS W. H., Mac COMAS D. J., Mac NUTT R. L. Jr, MEWALDT R. A., MURPHY N., OFMAN L., SITTLER E.C. Jr, SMITH C. W., VELLI M., ZURBUCHEN T. H. *Solar Probe: Humanity's first visit to a star*. 36th Committee on Space Research COSPAR, Beijing (Chine), 16-23 Juillet 2006.

344) HERNANDEZ D., OLALDE G., SANS J.L., GLORIEUX B. *High temperature measurements at Odeillo solar furnace (PROMESLaboratory). High temperature fixed point solutions for research and industry*. HTFP 2006, paris, France, June 6th-7th 2006.

345) JOINET M., CAUDRELIER J.F., GUESMI I., THOMAS L., CHAUSSAVOINE C., LUCAS V., TEYSSANDIER F. *Experimental study and simulation of titanium alloys surface mechanical properties modified by plasma nitriding : influence on adhesion of a-SiC :H coatings*. PSE'2006, Garmish-Paterkirshen, septembre 2006.

346) KECK T., SCHIEL W., HELLER P., REINALTER W., GINESTE J-M., FERRIERE A. *Eurodish - Continuous operation, system improvement and reference units*. 13th Solar PACES International Symposium, SolarPaces, Seville, Spain, June 20-23, 2006.

347) LEMORT F., CHARVIN P., LAFON C., ABANADES S. *Thermodynamic and technological assessment of short thermochemical cycles for hydrogen production.* In Proceedings of 16th World Hydrogen Energy Conference, WHEC 16, Lyon, France, june 13-16, 2006.

348) ROMERO-PAREDES H., FLAMANT G., ABANADES S. *Thermochemical storage of solar energy by means of sulfates : a review.* In Proceedings of 13th Solar PACES International Symposium, SolarPaces, Seville, Spain, June 20-23, 2006.

349) VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., ZALAR A., BALAT-PICHELIN M. *High temperature oxidation of stainless steel*. *11th Joint Vaccum Conference, JVC 11*, Prague, République Tchèque, 24-28 Septembre 2006.

350) VESEL A., MOZETIC M., ZALAR A., BALAT-PICHELIN M. *Oxidation of stainless steel by oxygen plasma. 14th Conference on Materials and Technology*, Portoro, Slovénie, 16-18 Octobre 2006.

351) VERANT J.L., PERRON N., GERASIMOVA O., BALAT-PICHELIN M., SAKHAROV V., KOLESNIKOV A., CHAZOT O., OMALY P. *Microscopic and macroscopic analysis for TPS SiC material under earth and mars reentry conditions.* 14th AIAA/AHI International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, Canberra (Australia), pp. 412-436, 6-9 Novembre 2006.

352) VERANT J.L., PERRON N., BALAT-PICHELIN M., KOLESNIKOV A., CHAZOT O., RINI P., GERASIMOVA O., PROTSENKO S., SAKHAROV V. *Surface catalysis determination for Earth and Mars atmospheres re-entry vehicles: microscopic versus macroscopic methods.* 1st International ARA Days: Atmospheric Reentry Systems, Missions and Vehicles*,* Arcachon**,** France, sur CD-Rom, 2006, 3-5 Juillet 2006.

353) SCATTEIA L., COSENTINO G., CANTONI S., BALAT PICHELIN M., BECHE E., SANS J.L. *An investigation upon the catalytic and radiative behaviors of ZrB_2-SiC Ultra High Temperature Ceramic composites.* 5th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures, 17-19 Mai 2006, ESTEC, Noordwijk (The Netherlands), ESA SP-631, Août 2006, sur CD-Rom, 1-5, 2006.

354) SCATTEIA L., BALAT-PICHELIN M., SAVINO R., DEL VECCHIO A., CANTONI S. *Surface properties and oxidation behavior of Ultra High Temperature Ceramics for sharp leading edges.* 57th International Astronautical Congress, Valence, Espagne, 2-6 Octobre 2006.

355) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., DOLLET A., PICARD C. *Diagnostics of Ar-TMS low frequency plasma in a a-SiC:H hard film deposition conditions : correlations with film composition and mechanical properties*. PSE'2006, Garmish-Patenkirshen, septembre 2006.

Nationales

356) BALAT-PICHELIN M., BEDRA L., GERASIMOVA O. *Catalyse hétérogène à haute temperature-Recombinaison d'atomes d'oxygène sur des céramiques à vocation spatiale.* Matériaux *2006*, Dijon, France, 13-17 Novembre 2006.

357) ECK J., BALAT-PICHELIN M., AUDUBERT F. *Etude du comportement du SiC à haute temperature sous différentes atmospheres.* Matériaux 2006, *Dijon, France, 13-17 Novembre 2006.*

358) FERRIERE A., FLAMANT G., GARCIA P., COSTERG P., SOLER R., GAGNEPAIN B. *Le projet PEGASE à Thémis*. Conférence Internationale DERBI, Perpignan, France, 8-10 juin 2006.

359) FLAMANT G., GINESTE J-M., FERRIERE A., BOULLET N., NEPVEU F. *Performances du module de production d'électricité solaire parabole-Stirling d'Odeillo*. Conférence Internationale DERBI, Perpignan, France, 8-10 juin 2006.

360) HUSSON S., KNIKKER R., BATAILLE F. *Simulation des grandes échelles d'un écoulement turbulent fortement anisotherme*. Congrès Français de Thermique, 6p., Ile de Ré, France, 16-19 mai 2006.

361) LUO L., MAZET N., STITOU D., TONDEUR D*. Thermochemical process for heat or cold transportation over long distance*. Colloque du Collaboratoire Franco-Chinois de Génie des Procédés et de l'Environnement, Tianjing, Chine, 2006.

362) RAUNIER S., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L., HERNANDEZ D*. Matériaux du divertor d'ITER-Comportement du tungstène et du carbone sous irradiation ionique et haute température*. Matériaux 2006, Dijon, France, 13-17 Novembre 2006.

Communications 2007 (avec actes et comité de lecture)

Internationales

363) BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M., SCATTEIA L. *Catalycity of UHTC during Earth re-entry. Workshop on Ultra High Temperature Ceramic (UHTC) Materials.* Air Force Office of Scientific Research AFOSR, SRI International, Menlo Park , CA, 23-25 Juillet 2007.

364) BECHE E., CHARVIN P., PERARNAU D., ABANADES S., FLAMANT G. *CE 3d XPS studies of cerium oxides and mixed cerium oxides.* 12th ECASIA'07, Conference on applications of surface and interface analysis. Book of abstracts, p. 233, Brussels, Flagey, September 9-14, 2007.

365) BECHE B., GAVIOT E., PELLETIER N., CAMBERLAIN L., GOULLET A., BEGOU T., GROSSARD N., BECHE E., TAHANI N., CARDINAUD C., GRANIER A., HIERLE R., LANDESMAN J.P., BRUNEAU M., HUBY N., ABABOU-GIRARD S., SOLAL F., JEZEQUEL G., ZYSS J. *Microsystèmes et capteurs opto-thermo-mécaniques sur matériaux polymères*. 6e Colloque International TELECOM 2007 et 5e JFMMA (IECON'06) Organic Electronics and optoelectronics, Fès, Maroc, 14-16 mars 2007.

366) ENACHE I., CAQUINEAU H., GHERARDI N., PAULMIER T., MAECHLER L., MASSINES F. *Radical transport phenomena in a PECVD process at atmospheric pressure.* ISPC 18, Kyoto, Japon, 27-31 Août 2007.

367) ES-SEBBAR E.T., GHERARDI N., NAUDÉ N., MASSINES F. *Comparison of N_2-O_2 and N_2-N_2O Townsend Dielectric Barrier Discharge*. ISPC 18, Kyoto, Japon, 27-31 Août 2007.

368) GHERARDI N., ENACHE I., PAULMIER TH., MAECHLER L, CAQUINEAU H., NAUDE N., MASSINES F. *PACVD at atmospheric pressure using homogeneous dielectric barrier discharges.* 21st International Conference on Surface Modification Technologies, Paris, France, 24-26 septembre 2007.

369) GOETZ V., PRE P., OULAHNA D., MONNEYRON P., CAMBON J.P., GIRAUDET J.P., PALOMO E., DEVRIENT L. *Isothermal composite adsorbant : elaboration, thermo-physicalcharacterization, test in COV adsorption process.* CESEP'07 (Carbon for Energy Storage and Environment Protection), Cracovie, Pologne, CD-Rom, 2-6 septembre 2007.

370) HAILLOT D., PY X., GOETZ V., BENABDELKARIM M. *Storage composite study for solar water heating system optimization.* CESEP'07 (Carbon for Energy Storage and Environment Protection), Cracovie, Pologne, CD-Rom, 2-6 septembre 2007.

371) JOINET M., POULIQUEN S., THOMAS L., BRAMBILLA F., ALIAGA D., COURNUT D., BULOU A., TEYSSANDIER F. *Multinano Si :c :h based coatings for tribomechanical applications grown from a multifrequency PACVD device.* Proceedings of the Twenty First International Conference On surface Modification Technologies, Editors proceedings : T.S. Sudarshan, M. jeandin, pp. 429-437, Paris, France, 24-26 septembre 2007.

372) JOINET M., REBIB F., POULIQUEN S., THOMAS L., TEYSSANDIER F., ALIAGA D. *Coupling bias voltage to microwave PACVD to grow multinano - (a-SiC :H/a-SiC :H) – coatings for aeronautical applications*. ITFPC07, Nancy, France, p. 107, 20-23 novembre 2007.

373) LE PIERRÈS N., LUO L., MAZET N. *Heat transportation from the Bugey power plant*. 3rd IEEES (Int. Energy, Exergy and Environment Symposium), Évora, Portugal, July 1-5, 2007.

374) LE PIERRES N., LUO L., BERTHIAUD J., MAZET N. *Evaluation de récupérations de chaleur d'une centrale nucléaire pour le chauffage et/ou le rafraîchissement urbain*. In Proceedings CIFQ 2007, Montréal, Canada, 28-30 mai 2007.

375) MENDES A., DOLLET A., ABLITZER C., FLAMANT G., PERRAIS C. *Numerical simulation of spouted bed reactors using process engineering models : application to coal gasification.* In Proceedings 12th International Conference on Fluidization, Vancouver, Canada, May 13-17, 2007.

376) NAUDE N., OKAZAKI S., GHERARDI N., MASSINES F. *About the role of wire mesh electrodes to get an homogeneous dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure*. ISPC 18, Kyoto, Japon, 27-31 Août 2007.

377) PALACIO J.F., VIALAS N., GRILLO S.E. *Tribological properties of New-WC-CoCr coatings.* Proceedings of the twenty First International Conference On surface Modification Technologies. Editors Proceedings: T.S. Sudarshan, M. Jeandin, pp. 549-558, Paris, France, 24-26 Septembre 2007.

378) RODRIGUEZ R. , GAUTHIER D., UDAQUIOLA S., MAZZA G., MARTINEZ O., FLAMANT G. *Kinetic models for pyrolysis and combustion of sewage sludge*. IWA Specialist Conference : Wastewater Biosolids Sustainability, pp 801-809, R. LEBLANC, P. LAUGHTON and R. TYAGI Ed., Moncton (NB), Canada, June 24-27, 2007.

379) SARRA-BOURNET C., AYOTTE G., TURGEON S., MASSINES F., LAROCHE G. *Importance of hydrogen content in polymer chemical structure on surface modification in N_2/H_2 atmospheric pressure plasmas*. ISPC 18, Kyoto, Japon, 27-31 Août 2007.

380) SAVIN DE LARCLAUSE I., GHERARDI N., ENACHE I., CAQUINEAU H., SÉGUI Y., MASSINES F., RAYNAUD P. *Organosilicon plasma deposition on microstructured substrate by microwave low pressure dischargeand atmospheric pressure Townsend like discharge*. ISPC 18, Kyoto, Japon, 27-31 Août 2007.

381) SCATTEIA L., ALFANO D., BALAT-PICHELIN M., HANDRICK K.E., CANTONI S. *Characterization of emissivity and surface catalycity of Ultra High Temperature Ceramics and C/SiC composites for space*

applications. 58th International Astronautical Congress, Hyderabad, Inde, pp.5087-5093, 24-28 Septembre 2007.

382) VOSSIER A., QUOIZOLA S., GRILLO S., FLAMANT G., DOLLET A. *Experimental test and modelling of concentrator solar cells under medium and high fluxes*. Int. Conf. on Solar concentrator for the generation of electricity and hydrogen, El Escorial, Spain, CD-Rom, 12-16 march, 2007.

383) WERY S., TEYSSANDIER F. *Physicochemical reactivity of ceramic composite materials at high temperature : vaporization and reactivity with carbon of borosilicate glass.* 31st International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, American Ceramic Society, Daytona Beach, Florida, USA, 21-26 january, 2007.

Nationales

384) ABANADES S., FLAMANT G. *High temperature solar chemical reactors for hydrogen production from natural gas cracking.* SFGP 2007, St Etienne, France, 9-11 octobre 2007. Récents Progrès en Génie des Procédés, N° 96, ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France, 2007.

385) BERTHIAUD J., MAZET N., STITOU D., LUO L. *Transport de chaleur et de froid à longue distance par procédés à sorption solide/gaz.* 11ème congrès SFGP, St Etienne, octobre 2007, 8 p., Récents Progrès en Génie des Procédés – Numéro 96 - ISBN 2-910239-70-5, 2007.

386) CHARVIN P., ABANADES S., FLAMANT G., NEVEU P., LEMORT F. *Solar processes for hydrogen production from water-splitting thermochemical cycles.* SFGP 2007, St Etienne, France, 9-11 octobre 2007. Récents Progrès en Génie des Procédés, N° 96, ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris France, 2007.

387) FALCOZ Q., ABANADES S., GAUTHIER D., FLAMANT G. *Cinétique de vaporisation des métaux lourds lors de l'incinération d'ordures ménagères.* SFGP 2007, St Etienne, France, 9-11 Oct., 2007. Récents Progrès en Génie des Procédés, N° 96, ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France, 2007.

388) GARCIA P. FERRIERE A., PLAYS S., BEZIAN J.J. *Modélisation de centrales solaires thermodynamiques : cas du projet PEGASE à Thémis*. Colloque de la Société Française de Thermique, SFT 2007, Ies des Embiez, France, 29 mai-1er juin 2007.

389) HAILLOT D., PY X., GOETZ V., BENABDELKARIM M. *Storage composite for the optimization of solar water heating system*. 11e Congrès Français de Génie des Procédés, Saint-Etienne, France, 9-11 octobre 2007.

390) LE PIERRÈS N., LUO L., MAZET N. *Récupération de chaleur d'une centrale nucléaire pour le chauffage urbain*. 11ième Congrès SFGP, St Etienne, octobre 2007, 8 p., Récents Progrès en Génie des Procédés, n° 96 – ISBN 2-910239-70-5, 2007.

391) MENDES A., ABLITZER C., DOLLET A., PERRAIS C. et FLAMANT G. *Simulation de réacteurs à lit à jet par des modèles de type « Génie des Procédés.* Actes du 11ème congrès SFGP, 9-11 octobre 2007, St Etienne, France. Récents Progrès en Génie des Procédés 96, ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France, 2007.

392) NEPVEU F., FERRIERE A., BATAILLE F., VERDIER I., LEFEVRE P. *Modélisation énergétique du système Parabole/Stirling EURODISH de production d'électricité.* Congrès Français de Thermique, SFT 6p, Ile des Embiez, France, 29 mai -1er juin 2007.

393) OLIVES R., PY X. *Des matériaux composites de stockage thermique à forte capacité et à conductivité intensifiés*. La lettre Technique de l'Ingénieur : Energies. Editions T.I., septembre 2007.

394) PAULMIER T., SAVIN DE LARCLAUSE I., GHERARDI N., CLERGEREAUX R., RAYNAUD P., MASSINES F. *Plasma-enhanced deposition of polymer-like silicon based coatings produced from hexamethyldisoloxane at low and atmospheric pressure.* CIP, Toulouse 2007.

395) PINCEMIN S., OLIVES R., PY X. *High power level heat storage composite made of PCM and graphite for solar plant.* St Etienne, France, 9-11 octobre 2007. Récents Progrès en Génie des Procédés, N° 96, ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris France, 2007.

396) RAMBAUD G., MAURAN S., MAZET N*. Modélisation de transfert de vapeur d'eau à faible pression à travers un milieu poreux réactif.* EUROTHERM 81, Albi, France, 4-6 juin 2007.

397) RODRIGUEZ R. , GAUTHIER D., FLAMANT G., UDAQUIOLA S., MAZZA G., MARTINEZ O. *Caractérisation de boues urbaines et étude cinétique de leur incinération pour en réduire l'impact environnemental.* N°42, 11e Congrès Français de Génie des Procédés, Saint Etienne, France, 9-11 Oct., 2007.

Communications 2008 (avec actes et comité de lecture)

Internationales

398) ALAYA A., NOUIRI M. , BEN AYADI Z. , DJESSAS K., KHIROUNI K., EL MIR L. *Elaboration and characterization of Si(n)/PS/ZnO(i)/ZnO(n) structure obtained by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target materials.* In Proceedings of E-MRS (European Materials Research Society), Strasbourg, France, 2008.

399) ANDRADE DA COSTA B., LEMOS J.M., OLALDE G., GUILLOT E., ROSA L.G., FERNANDES J.C. *An adaptative temperature control law for a solar furnace.* The 16th Mediterranean Conference on Control and Automation MED'08, June 25-27, Ajaccio, France, 2008.

400) BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M., SCATTEIA L., ALFANO D. *Catalycity of zirconia and of ZrB_2-based Ultra-High Temperature Ceramics*. *6th European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles,* Versailles**,** France, 3-5 Novembre 2008.

401) BALAT-PICHELIN M., VANDEVIVERE H., BOYEZ B., CHARPENTIER L., VESEL A. *Hydrogen atoms recombination on ceramics and metals in the temperature range 300-1600K*. Advanced Plasma Technologies, MIDEM, Fiesa-Piran, Slovénie, 17-19 septembre 2008.

402) CELLIER F., MENDES A., ABLITZER C. and DOLLET A. *SB-CVD Process Modelling for high temperature Reactor Fuels Fabrication.* Proc. Annual Meeting of the American Nuclear Society (ANS), embedded topical meeting "Nuclear Fuel and Structural Material for the Next Generation Nuclear Reactors", Anaheim, CA, USA, June 8-12, 2008.

403) CHARVIN P., ABANADES S., NEVEU P., LEMORT F., FLAMANT G. *Modelling of a volumetric solar reactor for volatile metal oxide reduction*. 14th Solar Paces International Symposium, Las Vegas, Nevada, USA, 4-7 march, 2008.

404) CHAZOT O., THOEMEL J., BALAT-PICHELIN M. *Air catalycity in in-situ and diffusion reactors.* 6th European Symposium on Aerothermodynamics for space vehicles. Versailles, France, 3-5 novembre 2008.

405) COLLANGE S., DAUMAS M., DEFOUR D. et OLIVES R. *Fonctions élémentaires sur GPU exploitant la localité de valeurs*. RenPar'18/ SympA'2008/ CFSE'6, Fribourg, Suisse, 11-13 février 2008.

406) CORDIER A., SADOU A., PERAUDEAU G., ABANADES S., CHAMBON M., JULBE A., FLAMANT G. *Reactivity of doped cerium oxide for thermochemical hydrogen production by two-step water-splitting*. IWAC03, 3rd International Workshop on Advanced Ceramics, Limoges, France, November 6-8, 2008.

407) DE MONTE F., FERRIERE A., BECK J.V. *Solar absorptivity of metallic layers subject to a short flash of concentrated solar energy : theoretical-experimental evaluation*. ICIPE 2008, Paris, France, 2008.

408) EL MIR L., BEN AYADI Z., HAMROUNI H., EL GHOUL J., DJESSAS K., VON BARDELEBENH.J. *Elaboration and characterization of ZnO:Co thin films deposited by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target material*. In Proceedings of E-MRS, Strasbourg, France, 2008.

409) ENACHE I., CAQUINEAU H., GHERARDI N., MASSINES F. *The influence of the flow dynamics on deposition uniformity in Townsend discharge at atmospheric pressure.* HAKONE XI, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Oléron Island, France, September 7-12, 2008.

410) GHERARDI N., ES-SEBBAR ET., NAUDE N., MASSINES F. *Investigations of homogeneous dielectric barrier discharge in N2: LIF, TALIF and electrical measurements*. 61st Annual Gaseous Electronics Conference (GEC) Dallas, Texas, USA, October 13-17, 2008.

411) GHERARDI N., ES-SEBBAR ET., SARRA BOURNET C., NAUDÉ N., MASSINES F., TSYGANOV D., SÉGUR P., PANCHESNYI S. *Acive species generation of homogeneous DBD in N2 experimens and modelling.* HAKONE XI, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Oléron Island, France, September 7-12, 2008.

412) GOETZ V., CAMBON J.P., SACCO D., PLANTARD G. *Photocatalytic reaction engineering for solar water detoxification.* World Water Congress, Montpellier, France, 1-4 septembre 2008.

413) HAILLOT D., GOETZ V., PY X., BENABDELKARIM M. *Integrated solar collector-storage system based on phase change materials and graphite composite.* Eurosun 2008, Lisbonne, 7-10 octobre 2008.

414) LAMARCHE P., BATAILLE F., BELLETTRE J. *Numerical study of unsteady heat transfer around an engine cylinder: effect of signal frequency from combustion heat flux for knock detection*. Eurotherm, 5th European Thermal-Sciences Conference, 8p., Eindhoven, Pays-Bas, Mars 2008.

415) LECOUVREUR P., LARRIEU J., NAUDÉ N., QUOIZOLA S., POULIQUEN S., PICARD C., BÊCHE E., GHERARDI N., MONNA R., D. JAHAN D., CUEVAS A., MASSINES F. *Passivating and physico-chemical properties of silicon nitride deposited by atmospheric pressure plasma for photovoltaic applications*. 23rd EU PVSEC European Photovoltaic Solar Energy conference, Valencia, Spain, 1-5 September 2008.

416) MAECHLER L., SARRA-BOURNET C., ENACHE I., MASSINES F., GHERARDI N. *Deposition of dual layer of SiOx/SiOcxNyHz by Townsend dielectric barrier discharge.* HAKONE XI, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Oléron Island, France, September 7-12, 2008.

417) MASSINES F., ES-SEBBAR ET., GHERARDI N., NAUDE N., TSYGANOV D., SEGUR P., PANCHESHNYI S. *Comparison of Townsend dielectric barrier discharge in N_2, N_2/O_2 and N_2/N_2O: behavior and radicals density.* 35th EPS Plasma Physics Conference, Hersonissos, Crete, Greece, June 9-13, 2008.

418) MOZETIC M., VESEL A., DRENIK A., BALAT-PICHELIN M. *Dissociation fraction of CO_2 molecules in an early afterglow of microwave plasma.* 55th IUVSTA Workshop on Electron transport parameters applied in surface analysis. Siofok, Hongrie, 14-17 septembre 2008.

419) NEPVEU F., FERRIERE A., ULMER S., RODRIGUEZ B. *Optical simulation of a 10 kWe Dish-Stirling unit using ray-tracing code Soltrace.* SolarPACES Symposium, Las Vegas, USA, March 4-8, 2008.

420) OLALDE G., BOUNACEUR A., BEZIAN J.J., DERYCK A., POUSSIN J.C. *Experimental design of a fluidized-bed solar receiver with direct absorption of concentrated solar radiation.* SPIE Solar Energy Applications, August 10-14, San Diego, California, USA, 2008.

421) POULIQUEN S., LARRIEU J., NAUDÉ N., QUOIZOLA S., LECOUVREUR P., PICARD C., GHERARDI N., MONNA R., JAHAN D., MASSINES F. *Atmospheric pressure plasma for deposition of hydrogenated silicon nitride SiN_x:H films for photovoltaic applications.* 23rd EU PVSEC European Photovoltaic Solar Energy conference, Valencia, Spain, 1-5 September 2008.

422) RAMBAUD G., MAZET N., MAURAN S. *Heat and mass transfer characterisation for thermochemical heat transformers.* EUROSUN 2008, Lisbonne, Portugal, CD Rom, pp. 295-296, 7th-10th October 2008.

423) SARRA-BOURNET C., GHERARDI N., TURGEON S., LAROCHE G., MASSINES F. *Deposition of functional polymer films using C_2H_4/N_2 Townsend dielectric barrier discharge.* HAKONE XI, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Oléron Island, France, September 7-12, 2008.

424) SCATTEIA L., ALFANO D., CANTONI S., BALAT-PICHELIN M. *Characterization of emissivity and surface catalycity of ultra-high temperature ceramics and C/SiC.* 1st Workshop on Science and Technology of UHTC based Hot structures. CIRA Capua, Italie, 28-29 octobre 2008.

425) SERRA S., HUSSON S., BATAILLE F. *Interaction between a turbulent flow and heat transfers in high temperature solare receiver.* 14th International SolarPACES Concentrating Solar Power Symposium, 8p., Las Vegas, Nevada, march 4-7, 2008.

426) TESCARI S., MAZET N., NEVEU P. *Geometrical optimisation of a solar thermochemical reactor by constructal approach, GPE-EPIC*. 2nd Int. Congress on Green Process Engineering & 2nd European Process Intensification Conference, Venice, Italy, 14-17 juin 2009.

427) TSYGANOV D., ES-SEBBAR ET., PANCHESHNYI S., GHERARDI N., SÉGUR P., MASSINES F. *Surface Ion-Electron Recombination as the main source of atoms in flowing N2 DBD*. 19th European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, ESCAMPIG 2008, Granada, Spain, 15-19 July 2008.

428) VESEL A., DRENIK A., BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M., MOZETIC M. *Oxidation of graphite with neutral oxygen atoms at elevated temperature.* 35th EPS Conference on Plasma Physics, Hersonissos, Grèce, vol. 32, P-1.014, 9-13 juin 2008.

429) VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M. *Treatment of graphite in oxygen plasma at temperature of 800K*. International Conference Nuclear Energy for new Europe 2008. Portoroz, Slovénie, 8-11 septembre 2008.

430) VRINAT M., FERRIERE A., MERCIER P., PRA F. *Develoment of a high temperature air solar receiver based on compact heat exchanger technology.* SolarPACES Symposium, Las Vegas, USA, March 4-8, 2008.

Nationales

431) ANDRADE DA COSTA B., LEMOS J.M., OLALDE G., GUILLOT E., ROSA L.G., FERNANDES J.C. *Temperature control of a solar furnace for material testing*. 8th Portuguese Conference Control on Automatic Control, July 21-23, Vila Real, Portugal, 2008.

432) BECHE E., LABRUYÈRE V., PERARNAU D., FERTIER L., CRETIN M., BABAK V.G., PALMINO F., FROMM M.
Etude par XPS du greffage de couches organiques sur des substrats fonctionnalisés. ELSPEC 2008, 3ème Conférence Francophone sur les Spectroscopies d'Electrons, INSTN, Cadarache, France, 26-28 mai 2008.

433) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., MAITRE A., AUDUBERT F. *Etude de l'oxydation de SiC sous atmosphère contrôlée (He + O_2)*. Journées anuelles SF2M – Matériaux aux conditions extrêmes, Paris, France, 4-6 Juin 2008.

434) LAMARCHE P., BATAILLE F., BELLETTRE J*. Etude numérique des transferts thermiques instantanés au voisinage d'un cylindre moteur : effet de la fréquence du flux de combustion pour la détection du cliquetis.* Congrès Français de Thermique, 6p., Toulouse, France, juin 2008.

Communications 2009 (avec actes et comité de lecture)

Internationales

435) BALAT-PICHELIN M., PASSARELLI M. *Recombination of atomic oxygen on zirconium-based materials for hypersonic atmospheric re-entry.* 11th International Symposium on Materials in Space Environment, Aix en Provence, France, 15-18 Septembre 2009.

436) BEN AYADI Z., DJESSAS K., ALAYA A., MOHAMED SAID D., EL MIR L., CHEHOUANI H. *Studies on the properties of Al-doped ZnO films sputtered from aerogel nanopowder target for solar cells applications.* Proceedings of 17th International Colloquium on PLASMA PROCESSES, June 22-26, Marseille, France, 2009.

437) CALVET N., OLIVES R., BEDECARRATS J.P., PY X., DUMAS J.P., JAY F. *Latent heat storage enhancement by thermal conductivity intensification*. 11ième Conférence Internationale sur le stockage d'énergie thermique, Stockholm, Suède, 14-17 juin 2009.

438) CHAMBON M., ABANADES S., FLAMANT G. *Design of a lab-scale rotary cavity-type solar reactor for continuous thermal reduction of volatile oxides under reduced pressure.* Proceedings of the 3rd International Conference on Energy Sustainability, San Francisco, California, USA, July 19-23, 2009.

439) CHAMBON M., ABANADES S., FLAMANT G. *Reaction kinetics of volatile oxides water-splitting cycles for solar hydrogen production.* In Proceedings of 15th International SolarPACES Symposium, SolarPACES, Berlin, September 15-18, 2009.

440) CORREIA F., GOETZ V., PLANTARD G., SACCO D*. Solar Heterogeneous Photocatalytic Reactor*. 2ième Int. Green Process Engineering Congress, CD-Rom, Venise, Italy, 14-17 june, 2009.

441) DAGUENET X., TOUTANT A., BATAILLE F., OLALDE G. *Numerical analysis of high temperature pressurized-air solar receiver.* 15ième Solar Paces International Symposium, 8p, Berlin, Germany, September 15-18, 2009.

442) ECK J., SANS J.L., BALAT-PICHELIN M. *High temperature behavior of carbon/carbon composites for the solar Probe.* CARBON 2009, Biarritz, France, CD-Rom, 14-19 juin 2009.

443) ECK J., SANS J.L., BALAT-PICHELIN M. *Synergistic effect of high temperature and VUV radiation on carbon/carbon composites for solar probes.* 11th International Symposium on Materials in Space Environment, Aix en Provence, France, 15-18 Septembre 2009.

444) HAILLOT D., NEPVEU F., GOETZ V., PY X., BENABDELKARIM M. *Numerical model of a solar DHW including PCM media in the solar collector.* 11th International Conference on Thermal Energy storage (Effstock), Stockholm, Suede, 14-17 june, 2009.

445) JANIN T., CAMBON J.P., PLANTARD G., GOETZ V., LHOMME L. *A heterogenous photocatalytic adsorption hybrid process.* CARBON 2009, CD-Rom, Biarritz, France, 9-14 juin 2009.

446) JANIN T., CAMBON J.P., PLANTARD G., GOETZ V., LHOMME L. *Heterogeneous photocatalysis and adsorption hybrid process.* 2ième Int. Green Process Engineering Congress, CD-Rom, Venise, Italy, 14-17 june 2009.

447) PY X., CALVET N., OLIVES R., ECHEGUT P., BESSADA C., JAY F. *Thermal storage for solar power plants based on low cost recycled material*. EFFSTOCK, 11ième Conférence Internationale sur le stockage d'énergie thermique, Stockholm, Suède, 14-17 juin 2009.

448) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. *A high temperature tubular solar receiver for production of hydrogen and carbon nanoparticles from methane cracking.* Proceedings of the inaugural US-EU-China Thermophysics Conference, UECTC-RE'08, Beijing, China, May 28-30, 2009.

449) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. *Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype.* In Proceedings of 15th International SolarPACES Symposium, SolarPACES, Berlin, September 15-18, 2009.

450) SCATTEIA L., ALFANO D., MONTEVERDE F., BECHE E., BALAT-PICHELIN M. *Microstructural characterization of ZrB_2 and ZrB_2-HfB_2 UHTC tested in the MESOX plasma facility*. Workshop on Aerospace Materials for Extreme Environments, St Louis, Missouri, USA, 3-5 Août 2009.

451) SERRA S., TOUTANT A., BATAILLE F. *Effect of a high temperature gradient on a turbulent flow-study of kinetic-energy and temperature spectra*. 6ième International Conference on Computational Heat and Mass Transfer, 6p., Guangzhou, China, May 18-21, 2009.

452) SERRA S., TOUTANT A., BATAILLE F. *Physical mechanisms of high and transverse temperature gradient effects on solar receiver performances.* 6ième International Symposium on Turbulence, Heat and Mass Transfer (THMT'09), 4p. Rome, Italy, September 14-18, 2009.

453) VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Reduction of thin oxide films on tungsten substrate with highly reactive cold hydrogen plasma.* 12th International Workshop on Plasma-Facing materials and components for fusion applications. Jülich, Allemagne, 11-14 mai 2009.

454) VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M., ZAPLOTNIK R. *Interaction of hydrogen plasma with ASDEX graphite.* International Conference on Nuclear Energy for New Europe 2009, Bled, Slovénie, 14-17 septembre 2009.

455) ZAPLOTNIK R., VESEL A., DRENIK A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Interaction of air plasma with graphite at elevated temperature.* International Conference on Nuclear Energy for New Europe *2009*, Bled, Slovénie, 14-17 Septembre 2009.

Nationales

456) CHAMBON M., ABANADES S., FLAMANT G. *Investigation of solid-gas redox water-splitting cycles for solar hydrogen production : reaction kinetics and solar reactor studies*. Congrès de la SFGP 2009, Marseille, France. Ed. SFGP, Paris, France. Récents Progrès en Génie des Procédés, 2-910239-72-1, n° 98, 2009.

457) RODAT S., ABANADES S., FLAMANT G. Solar thermal dissociation of methane for hydrogen production in a 10 kW tubular reactor prototype. Congrès de la SFGP 2009, Marseille, France. , Ed. SFGP, Paris, France. Récents Progrès en Génie des Procédés, 2-910239-72-1, n° 98, 2009.

Communications (sans actes et/ou sans comité de lecture)

Internationales

458) CALIOT C., Y. LE MAOULT, M. EL HAFI, G. FLAMANT. *Comparaison entre le rayonnement émis par des gaz et par des particules présents dans un milieu diphasique à haute température.* Journées Internationales de Thermiques, 2005.

459) CELZARD A., GOETZ V. *Active carbon for gas storage.* French Coreen Joint Seminar, Taejon, Corée, 30 juin-1er juillet 2005.

460) GOETZ V., CELZARD A. *Natural gas storage by sorption : adsorbent and process requirements.* French Chinese Joint Seminar, Orléans, France, 29-30 septembre 2005.

461) REBIB F., TOMASELLA E., THOMAS L., CELLIER J., SAUVAGE T., JACQUET M. *Elaboration de couches minces SiOxNy par pulvérisation cathodique : analyse de la phase plasma et de la composition des couches*. Colloque IEACM-2, Nancy, France, p. 32, 22-24 novembre 2005.

462) SOUM-GLAUDE A., THOMAS L., JOINET M. Caractérisation des propriétés structurales et mécaniques de films a-SiC :H élaborés par PACVD basse fréquence. Colloque IEACM-2, Nancy, France, p. 27, 22-24 novembre 2005.

463) BEDRA L., RUTIGLIANO M., BALAT-PICHELIN M., CACCIATORE M. *Atomic oxygen recombination on two silica polymorphs at high temperature*. ESCAMPING XVIII, 18th European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases, Lecce, Italie, 12-16 Juillet 2006.

464) MOZETIC M., VESEL A., DRENIK A., BALAT-PICHELIN M. *Dissociation fraction of CO_2 molecules in an early afterglow of mocrowave plasma.* 55th IUVSTA Workshop on Electron transport parameters applied in surface analysis, Balaton, Hongrie, 14è17 septembre 2008.

465) PALACIO J.F., RAMBAUD G., GLENAT H., GRILLO S.E. *Mechanical and tribological characterisation pf new WC-CoCr coatings containing self lubricating particles.* Third International Indentation Workshop, Cambridge, U.K., july 15-20, 2007.

466) MAURAN S. *Heat storage by monovariant solid/gas reaction. Application to the regeneration at 500°C of Diesel Particulates Filter.* Workshop IEA/ECES, Annexe 19 on "Advanced high temperature thermal energy storage"**,** Perpignan, september 2008.

467) STITOU D., MAZET N., MAURAN S. *Experimental investigation of a solid/gas thermochemical storage process for solar air-conditioning*. Colloque LIA-LSE 2009, Dailan, Chine, juin 2009.

Nationales

468) BALAT-PICHELIN M. *Approche multi-échelle de la recombinaison hétérogène de l'oxyde atomique à haute temperature*. 2ième Colloque Cinétique des Plasmas, Recherches et Applications, CIPRA 2, Rouen France, 6-8 avril 2005.

469) MAZET N., STITOU D., LUO L., TONDEUR D. *Thermochemical process for the transport of heat and/or cold for long distance*. Colloque du Collaboratoire Franco-Chinois de Génie des Procédés et de l'Environnement, Toulouse, France, 2005.

470) MONTY C., SIBIEUDE F., BECHE E., ROUCAU C., THOREL A., KOUAM J., MOTOC A., PITICESCU R.M., PITICESCU R.R., MARTINEZ B., SANDIUMENGE F, BALCELLS L, ARBIOL J. *Elaboration, caractérisation et propriétés de nanophases à base de ZnO produites en utilisant l'énergie solaire*. Colloque NOIS 2005 « Nano-Objets aux InterfaceS », pp. 159-162, Montpellier, France, 22-25 Novembre 2005.

471) OLIVES R., PINCEMIN S., PY X. *Suivi expérimental d'un front de fusion-solidification avec et sans promoteur de transfert.* Congrès SFT 2005, Reims, France, 30 mai - 2 juin 2005.

472) OLIVES R., VICENTE J., TOPIN F. *Mesures de la tortuosité de matériaux cellulaires ouverts : application aux mousses métalliques*. 7e Journées d'Etudes sur les Milieux Poreux, Bordeaux, France, octobre 2005.

473) PY X., GOETZ V., PLANTARD G. *Optimisation des propriétés texturales des charbons actifs pour le stockage de gaz.* Congrès Français de Génie des Procédés, SFGP, Toulouse, France, Septembre 2005.

474) BERTHIAUD J., MAZET N., LUO L., STITOU D., DESCAMPS I. *Procédés thermochimiques pour le transport de chaleur et/ou de froid à longue distance*. Congrès Français de Thermique, SFT 2006, Ile de Ré, France, 16-19 mai 2006.

475) CALIOT C., M. EL HAFI, Y. LE MAOULT, G. FLAMANT. *Etude paramétrique de la diffusion des particules dans un jet diphasique à haute température*. Congrès Français de Thermique, SFT 2006, Ile de Ré, France, 16-19 mai 2006.

476) FOURNIER C., MICHARD M., BATAILLE F. *Modélisation des transferts thermiques d'un écoulement en canal généré par soufflage*. Congrès Français de Thermique, SFT 2006, 6p., Ile de Ré, France, juin 2006.

477) MAZET N. *Cycles thermochimiques pour le transport de chaleur et de froid à longue distance.* Colloque de l'AC Energie CNRS/MRNT, Aix les Bains, France, 21-23 novembre 2006.

478) PINCEMIN S., PY X., OLIVES R., CHRIST M., OETTINGER O. *Elaboration et caractérisation de matériaux composites de stockage de forte puissance*. Congrès Français de Thermique, SFT 2006, Ile de Ré, France, 16-19 mai 2006.

479) ABANADES S., CHARVIN P., FLAMANT G. *Design and simulation of a solar chemical reactor for the thermal reduction of volatile metal oxides. 2ème* Colloque MFHT-2, Matériaux et Fluides à Hautes Températures, Odeillo, France, 27-29 mars 2007.

480) BALAT-PICHELIN M., ECK J., CHARPENTIER L., MAITRE A., AUDUBERT F. *Comportement de SiC fritté à haute température sous hélium et faible pression partielle d'oxygène*. Atelier MATINEX/GEDEPEON, Les matériaux pour les réacteurs de 4ème generation, Tours, France, 16-17 Octobre 2007.

481) BALAT-PICHELIN M., RAUNIER S., SANS J.L., ECK J., AUDUBERT F. *Comportement physico-chimique de matériaux pour l'énergie (fusion – ITER, fission – Génération IV) sous conditions extrêmes.* 2ème Colloque MFHT-2, Matériaux et Fluides à Hautes Températures, MFHT-2, Odeillo, France, 27-29 Mars 2007.

482) DAUDOU N., OLALDE G., BAFFIE T., FOURMIGUE JF., FERRATO M. *Céramiques pour réacteur de vapo-reformage*. Séminaire ANR-PAN-H, Grenoble, France, 29-30 Novembre, 2007.

483) HAILLOT D., PY, X., GOETZ, V., BENABDELKARIM, M. *Storage composite for the optimization of solar water heating system.* Congrès de la SFGP, Saint-Etienne, France, 8-11 Octobre 2007.

484) MAZET N. *Applications of solid-gas sorption processes for the transportation or storage of thermal energy.* Meeting project ARCUS MAR/Région LR/Municipalité de Shangaï. "Ecologie et développement durable", Montpellier, France, 16 mars 2007.

485) OLALDE G., CASSAN L. *Comportement des matériaux à haute température pour les applications énergétiques solaires*, 2ème Colloque Matériaux et Fluides à Hautes Températures, MFHT-2, Odeillo, 27-29 mars 2007.

486) PINCEMIN S., PY X., OLIVES R. *Composites graphite/PCM pour procédés solaires concentrés aux moyennes et hautes températures*. Congrès Français de Thermique, SFT 2007, Ile des Embiez, France, 29 mai-1er juin 2007.

487) SERRA S., BATAILLE F. *Etude numérique d'un écoulement en canal avec différents gradients de température.* Congrès Français de Thernique, SFT 2007, Ile des Embiez, France, 29 mai-1er Juin 2007.

488) SERRA S., HUSSON S., BATAILLE F. *Couplage écoulements pariétaux et transferts thermiques dans les récepteurs solaires à haute température.* JCCC'07 CINES (Jeunes Chercheurs Calculant au CINES), Montpellier, France, 22 mai 2007.

489) SERRA S., BATAILLE F. *Thermal large eddy simulation for high temperature solar receiver*. 3rd SolLAB Doctoral Colloquium, Odeillo, France, 11-13 septembre 2007.

490) ABANADES S. *Production d'hydrogène par cycles thermochimiques basés sur l'énergie solaire concentrée.* Atelier GEDEPEON 2008, Co-génération, Odeillo, France, 8-9 septembre 2008.

491) BALAT-PICHELIN M., CHARPENTIER L., AUDUBERT F. *Influence de faibles pressions partielles d'oxygène dans l'hélium sur le comportement de SiC à haute température pour le RNR-gaz*. Atelier bilan GEDEPEON, Paris, France, 10-11 décembre 2008.

492) BROSILLON S., GOETZ V. *Procédé d'oxydation avancée pour le traitement de la pollution organique persistante : photocatalyse de phytosanitaire et colorants textiles.* Journées techniques et Micropolluants dans le cycle de l'eau urbaine, Toulouse, France, 11-12 juin 2008.

493) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., MAITRE A., AUDUBERT F. *Effet de la pression partielle d'oxygène sur l'oxydation de SiC en présence d'hélium*. Journées Plénières du GDR MATINEX, Avignon, France, 27-28 Mars 2008.

494) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., MAITRE A., AUDUBERT F. *Tenue de SiC à haute température sous atmosphères réactives (He+O_2, N_2+O_2).* 3ième Séminaire Matériaux et Fluides à Hautes Températures, MFHT-3, Gréoux-les-Bains, France, 22-24 octobre 2008.

495) GOETZ V., LHOMME L. *Présentation d'un procédé innovant concernant l'élimination des micropolluants : la photocatalyse.* 7ième séminaire Eau, Polytech, Montpellier, France, 4-6 février 2008.

496) MAZET et al. *Cascade of sorption processes for the long distance transportation of thermal energy.* Sino Franch Laboratory for Sustainable Energy. First Annual meeting. Aix les Bains, January 9-12, 2008.

497) MAZET N., LI Yong*. Transport and storage of energy : Seasonal storage of solar energy*. Sino French Seminar "Ecology and sustainable Development", ARCUS/MAE/Region LR/Municipalité de Shanghai, Montpellier, France, 15-16 décembre 2008.

498) NAUDE N., GHERARDI N., WILD R., ES-SEBBAR ET., MASSINES F. *Etude d'une Décharge contrôlée par Barrière Diélectrique homogène à la pression atmosphérique en mélange N_2-O_2 et N_2-N_2O*. 10ième Congrès Plasma de la SFP, Paris, France, 19-21 mai 2008.

499) PERAUDEAU G., SADIKI N., MOHAMEDI R., BECHE E., HERNANDEZ D., COUTURES J.P. *Substitutions cationiques dans les composés de structure pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ ($La \rightarrow Ce$*. Journées plénières du GDR MATINEX 2007, Avignon, France, 27-28 mars 2008.

500) PINCEMIN S., PY X., OLIVES R. *Evolution de la conductivité thermique de composites PCM/graphite en fonction de la température.* Congrès SFT 2008, Toulouse, France, 3-6 juin 2008.

501) SERRA S., TOUTANT A. , BATAILLE F. *Numerical investigation of a turbulent flow submitted to a high temperature gradient.* 4rd SolLAB Doctoral Colloquium, PSA, Spain, september 10-12, 2008.

502) TESCARI S., MAZET N., NEVEU P. *Geometrical optimization of a solar thermochemical reactor by constructal approach.* 4th SolLAB Doctoral Colloquium on Solar Concentrating Technologies, PS Almeria, Spain, September 10-12, 2008.

503) AUDUBERT F., CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., MAITRE A. *Etude du comportement à hautes températures du SiC en soutien à la définition des conditions de fonctionnement du RNR-G*. Atelier « Matériaux d'usage et usage des Matériaux », GDR Matinex, Lille, France, 29-30 janvier 2009.

504) BALAT-PICHELIN M. *Etude des matériaux en conditions extrêmes.* Journées MIPA « Matériaux Innovants pour la Propulsion des Aéronefs », CEAT-DGA, Toulouse, France, 12-13 mai 2009.

505) CALVET N., OLIVES R., BEDECARRATS J.P., PY X., DUMAS J.P., JAY F. *Intensification de la conductivité thermique du stockage par chaleur latente.* Congrès de la Société Française de Thermique, SFT 2009, Vannes, France, 26-29 mai 2009.

506) CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., MAITRE A., AUDUBERT F. *Comportement de SiC sous hélium à haute température pour le gainage de combustible dans le RNR-gaz.* Journées Plénières du GDR Matinex, Lille, France, 29-30 janvier 2009.

507) CHEHOUANI H., ABDENOURI N., DJESSAS K., BEN AYADI Z. *Optimization of CSVT process for growing $CuInTe_2$ and $CuGaTe_2$ thin solid films for photovoltaic application.* XIIe Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Marseille, France, 14-16 octobre *2009*.

508) CORREIA F*., GOETZ V., PLANTARD G., SACCO D.* Simulation of solar photocatalytic process application to 2-4 Dichlorophenol removal*.* XIIe Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Marseille, France, 14-16 octobre *2009*.

509) SERRA S., TOUTANT A., BATAILLE F*. Etude de la modélisation thermique d'un écoulement turbulent soumis à un fort gradient de température avec la simulation des grandes échelles thermiques.* Congrès de la Société Française de Thermique, SFT 2009, Golfe du Morbihan, France, 26-29 mai 2009.

<u>Autres conférences et/ou Cours Ecoles, Ecoles thématiques ou Institut</u> (2005-2009)

510) AZOUMAH Y., MAZET N., NEVEU P*. Approche constructale appliquée à l'optimisation des réacteurs thermochimiques*. 3ème Ecole de Printemps du PRI CARNOT Thermodynamique, Pau, 6-9 juin 2005.

511) DOLLET A. *La modélisation en traitement de surface par l'approche multi-échelles*. Ecole d'Eté CNRS « Elaboration des Matériaux et Génie des Procédés ». Actes de l'Ecole, pp. 333-353, Oléron, 20-24 juin 2005.

512) MAZET N. *Réacteur autotherme pour cycles cascades*. PRI Carnot, Séminaire de Thermodynamique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 26-28 janvier 2005.

513) MONTY C. *Des procédés pour explorer le nanocosme : des nanopoudres aux nanomatériaux massifs.* Ecole d'Eté CNRS « Elaboration des matériaux et génie des procédés », Actes de l'Ecole, pp.231-259, Oléron, 20-24 juin 2005.

514) NEVEU P. *Développement durable : outils thermodynamiques*. 3ième Ecole de Printemps du PRI CARNOT Thermodynamique, Pau, 6-9 juin 2005.

515) OLIVES R. *Matériaux composites pour le stockage d'énergie haute température*. Colloque Energie 2005, Grenoble, 2-4 novembre 2005.

516) PY X. *Stockage de chaleur*. Journée thématique « Une haute efficacité énergétique pour le bâtiment», GAT4-AICVF, Paris, 26 octobre 2005.

517) THOMAS L. *Diagnostics in-situ pour la maîtrise et le contrôle des procédés d'élaboration.* Ecole d'Eté CNRS "Elaboration des Matériaux et Génie des Procédés". Actes de l'Ecole, pp. 109-138, Oléron 20-24 juin 2005.

518) STITOU D. *Cycles Endoréversibles multithermes : vers une nouvelle référence de l'Idéalité.* PRI CARNOT, Séminaire de Thermodynamique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 26-28 Janvier 2005.

519) STITOU D. *Stockage de chaleur à Haute Température par Réactions solide/gaz renversables.* Atelier SOLTEC, Groupe de discussion sur les technologies du solaire concentré, PROMES, Perpignan, 5 décembre 2005.

520) OLALDE G. *Énergie Solaire : aujourd'hui ou demain ?* Les rendez-vous scientifiques du CNRS, 2006-2007, Montpellier, France, 7 février 2007.

521) OLIVES R. *Stockage de l'énergie dans l'habitat.* Séminaire Cap Energies - DERBI, Aix-en-Provence, 4 avril 2007.

522) PY X. *Le stockage thermique appliqué aux procédés solaires.* Séminaire ANR STOCK-E, Paris, France, 15 janvier 2008.

523) DOLLET A. *Conversion de l'Energie Solaire en vecteurs énergétiques*. Séminaire invité au collège doctoral de l'Institut Français du pétrole, IFP, Rueil-Malmaison, 12 janvier 2009.

524) NEVEU P. *Constructal approach and entropy generation minimization for coupled phenomena.* Journée SFT/Réseau Carnot, Théorie constructale et géométries multi-échelle : procédés, énergétique et matériaux, ENSTA, Paris, 11 juin 2009.

Organisation de manifestations (congrès, colloques, séminaires, ateliers)

525) GOETZ V. Membre du comité de programme du congrès international : « CESEP » Carbon for Energy Storage and Environment Protection, Orléans, France, en 2005.

526) BATAILLE F. Co-animation du Groupe SFT depuis 2006.

527) BATAILLE F. Organisation de la Journée SFT *Convection dans les systèmes complexes*, 15 mars 2007.

528) Doctorants de PROMES. *Organisation du « 3rd Sollab Doctoral Colloquim on Solar Concentrating Technologies* » du 11 au 13 septembre 2007 à Odeillo.

529) BATAILLE F. Organisation des Colloques MFHT2 et MFHT3 *(Matériaux et Fluides à Hautes Températures),* CNRS-PROMES/CEA Cadarache, Odeillo, France, les 27 au 29 mars 2007 et Gréoux les Bains, France, 22 au 24 octobre 2008.

530) THOMAS L. Organisation du congrès *SMT21*, *Twenty First International Conference on Surface Modification Technologies,* Paris, France, 09/2007.

531) THOMAS L. Organisation du Congrès *ITFPC Innovations on thin Films processing and Characterization*, Nancy, France, 11/2007.

532) THOMAS L. Organisation des 6e et 7e Journées du *Réseau des Plasmas Froids*, MRCT/CNRS, *Plasmas et Rayonnement*, Bonascre, France, 10/2007 et 09/2009.

533) FLAMANT G. Organisation de l'atelier du *GDR GEDEPEON* du 8 au 9 septembre 2008 à Odeillo.

534) BALAT-PICHELIN M. Organisation de la 44th International Conference on Microelectronics devices and materials, MIDEM 2008, Piran, Slovénie, 17-19 septembre 2008.

535) GOETZ V. Membre du comité de programme de CARBON 2009, Biarritz, France, Juin 2009.

536) THOMAS L. Co-organisateur du Congrès *CIP09*, Marseille, 06/2009.

Thèses 2005

537) LAHMIDI H. Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 1er février 2005 à Perpignan. Titre : *Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide-gaz : application au chauffage et à la climatisation.* Financement : Contrat européen. Codirection de thèse : S. Mauran, V. Goetz.

538) BEDRA L. Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 27 juin 2005 à Odeillo. Titre *: Etude de la recombinaison de l'oxygène atomique à la surface de céramiques à haute température : détermination expérimentale du coefficient de recombinaison en relation avec la microstructure-Modélisation des mécanismes réactionnels.* Financement : Bourse MENRT. Cotutelle France-Italie, codirection de thèse : M. Balat-Pichelin, M. Cacciatore (IMIP-CNR, Bari).

539) CASSAN L. Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 7 juillet 2005 à Odeillo. Titre : *Fluorescence induite par rayonnement solaire concentré. Application à la mesure de températures et à la détermination de coefficients de désexcitation collisionnelle de la molécule YO"*. Financement : bourse MENRT. Codirection de thèse : B. Granier, J. M. Badie.

540) LE PIERRES N. Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 29 septembre 2005 à Perpignan. Titre : *Procédé solaire de production de froid basse tempérture (-28°C) par sorption solide-gaz.* Financement : Bourse ADEME/Techn'Ice. Codirection de thèse : N. Mazet, D. Stitou.

541) AZOUMAH Y. Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 7 octobre 2005 à Perpignan. Titre *: Conception optimale, par approche constructale, de réseaux arborescents de transferts couplés pour réacteurs thermochimiques*. Financement : bourse MENRT. Codirection de thèse : N. Mazet, P. Neveu.

542) KACEM M. Thèse de l'Université de Perpignan préparée à l'EMAC depuis octobre 2002 et soutenue le 14 décembre 2005. Titre : *Mécanismes de transfert dans les solides poreux en cours de transformation physico-chimiques*. Financement : Ecole des Mines. Codirection : A Nzihou, S Salvador, G. Flamant.

HDR 2005

543) THOMAS L. Habilitation à Diriger des Recherches soutenue le 5 décembre 2005 à Perpignan au Site Carnot. Titre : *Nécessité du croisement des diagnostics en volume et surface pour les procédés PACVD : de la caractérisation du plasma à la maîtrise de la propriété*.

Thèses 2006

544) CALIOT C. Thèse de l'INPT préparée à l'EMAC depuis octobre 2002 et soutenue le 31 mars 2006. Titre *: Modélisation et simulation de l'émission énergétique et spectrale d'un jet réactif composé de gaz et de particules à haute température issus de la combustion d'un objet pyrotechnique.* Financement : contrat CIFRE avec Lacroix. Codirection de thèse : Y. Lemaoult, G. Flamant.

545) GERASIMOVA O. Thèse de Doctorat en cotutelle avec l'Ural State University, Ekaterinburg, Russie, soutenue le 14 décembre 2006. Titre : *Study of surface microstructure and chemical composition influence on gas dynamics characteristics of gas-solid systems*. Financement : CE INTAS. Codirection : S. Borisov et M. Balat Pichelin.

546) SOUM-GLAUDE A. Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 8 décembre 2006. Titre : *Analyse et simulation multi échelles d'un procédé de dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma*. Financement : Bourse MENRT. Codirection de thèse : A. Dollet, L. Thomas.

Thèses 2007

547) AIT- AHCENE T. Thèse d'Etat soutenue en juin 2007 à l'université de Constantine, Algérie. Titre : *Elaboration, caractérisation et propriétés de nanomatériaux de ZnO allié à Bi_2O_3*. Financement : Bourse du gouvernement algérien. Codirection de thèse : C. Monty, A. Djemel.

548) BERTHIAUD J.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 18 octobre 2007 à Perpignan. Titre : *Cycles thermochimiques pour le transport de chaleur et/ou de froid à longue distance.* Financement : Bourse BDI CNRS cofinancée EDF. Codirection de thèse : N. Mazet (PROMES), Mme LUO Lingai (LOCIE, Chambéry).

549) CAUDRELIER J.F.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 12 décembre 2007 à Perpignan. Titre : *Modélisation et optimisation des propriétés thermomécaniques d'un dépôt multicouches de carbure de silicium amorphe élaboré par PACVD*. Financement : BDI CNRS/Région. Codirection de thèse : C. Chaussavoine, L. Thomas.

550) CHARVIN P.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan, soutenue le 5 novembre 2007 à Odeillo. Titre : *Production d'hydrogène par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau couplés à une source d'énergie solaire.* Financement : Bourse BDI CNRS/CEA. Codirection de thèse : S. Abanades, G. Flamant, P. Neveu.

551) GARCIA P.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 4 octobre 2007 à Odeillo. Titre : *Outils d'évaluation technico-économique et d'aide à la conception de centrales électrosolaires thermodynamiques*. Financement : Bourse ADEME/TOTAL. Codirection de thèse : A. Ferrière (PROMES), G. Flamant, J.J. Bézian (Ecole des Mines d'Albi).

552) LASSALLE-HERRAUD O.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue à Odeillo le 10 octobre 2007 à Odeillo. Titre : *Etude des phénomènes de recristallisation sur les verres de stockage des déchets nucléaires.* Financement : Bourse MENRT. Codirection de thèse : B. Glorieux, M. Matecki.

553) MENDES A.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 18 octobre 2007 à Perpignan. Titre : *Modélisation des phénomènes d'écoulement et de transferts thermiques couplés aux mécanismes de dépôt lors de l'élaboration de particules enrobées dans un lit fluidisé à haute température*. Financement : Bourse CEA , Cadarache. Codirection de thèse : A. Dollet, G. Flamant.

554) PINCEMIN S.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 5 octobre 2007 à Perpignan. Titre : *Elaborations et caractérisations de matériaux composites à hautes performances énergétiques pour l'intégration d'un stockage thermique dans les centrales électrosolaires.* Financement : Contrat CEE DISTOR. Codirection de thèse : X. Py, R. Olivès.

555) JOINET M.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 17 décembre 2007 à Perpignan Titre : *Elaboration par PACVD de multicouches a-SiC :H à faible coefficient de frottement et forte tenue mécanique : potentialité des revêtements et du procédé pour des applications aéronautiques.* Financement : Bourse CIFRE (EADS). Codirection de thèse : L. Thomas, S. Grillo, F. Teyssandier.

Thèses en co-tutelle

556) ACEM Z.

Thèse de Docteur en sciences de l'ingénieur en cotutelle avec l'Université de Bordeaux I , soutenue à Bordeaux en septembre 2007. Titre : *Nouveaux matériaux composites graphite/sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température : de l'élaboration au développement de méthodes de caractérisation des propriétés thermophysiques de matériaux conducteurs orthotropes.* Financement : Bourse MENRT. Codirection de thèse : X. Py, R. Olivès, E. Palomo (LEPT, Talence).

557) RODRIGUEZ R.
Thèse de docteur en sciences de l'ingénieur en cotutelle entre l'Université de Perpignan Via Domitia et l'Université Nationale de La Plata en Argentine soutenue le 14 décembre 2007 à La Plata. Titre : *Incinération de boues urbaines en lit fluidisé.* Codirection de thèse : O. Martinez (Université La Plata), G. Flamant (PROMES).

Thèses 2008

558) BOUNACEUR A.
Thèse de docteur Ingénieur de l'Ecole des Mines Albi-Carmaux soutenue le 9 décembre 2008. Titre : *Interaction lit fluidisé de particules solides-rayonnement solaire concentré pour la mise au point d'un procédé de chauffage de gaz à plus de 1000K.* Codirection de thèse : G. Olalde, J.J. Bézian (Albi).

559) FALCOZ Q.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 19 novembre 2008 à Odeillo. Titre : *Vaporisation des métaux lourds pendant l'incinération des ordures ménagères : cinétiques et processus de transfert*. Financement : Bourse ADEME. Codirection de thèse : G. Flamant, D. Gauthier.

560) NEPVEU F.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 28 novembre 2008 à Odeillo Titre : *Production décentralisée d'électricité et de chaleur par système parabole/stirling. Application au système EURODISH.* Financement : Bourse BDI CNRS/CREED/EDF. Codirection de thèse : F. Daumas-Bataille, A. Ferrière.

561) WERY S.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 26 septembre 2008 à Perpignan. Titre : *Etude de la réactivité de céramiques à matrice composite à haute température.* Financement : Bourse DGA. Direction de thèse F. Teyssandier.

Thèses 2009

562) PASSARELLI M.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 3 avril 2009 à Odeillo. Titre *: Evaluation des paramètres de catalycité sur de nouveaux matériaux réfractaires oxydes destines à la protection thermique d'un véhicule spatial réutilisable*. Financement : BDI CNRS/CNES. Direction de thèse : M. Balat-Pichelin.

563) VOSSIER A.
Thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur de l'Université de Perpignan soutenue le 1er avril 2009 à Odeillo. Titre : *Etude du vieillissement de matériaux pour la conversion de l'énergie solaire concentrée*. Financement : Bourse MENRT. Codirection de thèse : A. Dollet, S. Grillo.

Thèses en cours

564) BAALBAKI D.
Doctorant à compter du 1er octobre 2008 à Perpignan dans l'équipe « Vecteurs Energétiques Durables ». Sujet : *Modélisation des écoulements diphasiques anisothermes turbulents en présence de changement de phase.*
Financement : IRSN. Codirection de thèse : F. Daumas-Bataille, A. Toutant.

565) BAUD G.
Doctorant en cotutelle avec l'Ecole des Mines Albi Carmaux, Ecole doctorale MEGEP, UPS de Toulouse à compter d'octobre 2008. Sujet : *Etude théorique et expérimentale d'un récepteur d'énergie solaire concentrée à lit fluidisé pour un cycle thermodynamique à gaz.* Codirection de thèse : G. Olalde, J .J. Bézian.

566) CALVET N.
Doctorant à compter du 1er octobre 2007 à Perpignan dans l'équipe « Stockage pour Hélioprocédés photochimiques et énergétiques ». Sujet *: Intensification de la conductivité thermique de modules de stockage*

par ajout de charges minérales. Financement : Bourse CIFRE/CRISTOPIA . Codirection de thèse : X. Py, R. Olivès.

567) CHAMBON M.
Doctorant à compter du 1er octobre 2007 à Odeillo dans l'équipe « Vecteurs Energétiques Durables ». Sujet : *Production d'hydrogène par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau couplés à une source d'énergie solaire : développement technologique et modélisation.* Financement : BDI CNRS/Région. Codirection de thèse : G. Flamant, S. Abanades.

568) CORREIA F.
Doctorant à compter du 1er novembre 2007 dans l'équipe « Stockage pour Hélioprocédés photochimiques et énergétiques ». Sujet *: Réacteur de photocatalyse solaire et matériaux carbonés.* Bourse : MENRT. Codirection de thèse : V. Goetz, G. Plantard.

569) DAGUENET-FRICK X.
Doctorant à compter du 1er octobre 2008 dans l'équipe « Vecteurs Energétiques Durables ». Sujet : *Etude et développement de récepteurs solaires en céramique pour le chauffgage de gaz à haute température.* Applications à la production d'éléctricité. Financement : Bourse MENRT. Codirection de thèse : G. Olalde, A. Toutant..

570) DELALEUX F.
Doctorant à compter du 1er novembre 2008 dans l'équipe « Stockage pour Hélioprocédés photochimiques et énergétiques ». Sujet : *Stockage d'énergie par couplage solaire et géothermie basse température*. Financement : Bource CIFRE/Dominguez Energie. Direction de thèse : X. Py.

571) ECK J.
Doctorant à compter du 1er octobre 2006 à Odeillo dans l'équipe « Matériaux Haute Température pour l'Espace et l'Energie ». Sujet : *Effet conjugué du rayonnement VUV, des hautes températures et du bombardement ionique sur des matériaux composites carbonés destinés à des boucliers thermiques (Solar Probe)*. Financement : BDI CNRS/CNES. Direction de thèse : M. Balat-Pichelin.

572) GAUDY T.
Doctorant à compter du 1er janvier 2009 à Perpignan dans l'équipe « Traitements de surface et Matériaux pour applications thermomécaniques et photovoltaïques». Sujet *: Caractérisation d'un pinceau plasma fonctionnant à pression atmosphérique pour le dépôt d'oxyde de silicium dense*. Financement : CIFRE/Dow Corning . Direction de thèse : F. Massines

573) GRANGE B.
Doctorant à compter du 1er février 2009 à Odeillo dans l'équipe « Vecteurs énergétiques Durables». Sujet *: Projet PEGASE.* Financement : Bourse CIFRE/EDF. Codirection : A. Ferrière, G. Flamant.

574) HAILLOT D.
Doctorant à compter du 1er octobre 2006 à Perpignan dans l'équipe « Stockage pour Hélioprocédés photochimiques et énergétiques ». Sujet : *Matériaux composites pour l'optimisation des performances des capteurs solaires thermiques.* Financement : Bourse CIFRE/Saunier-Duval. Codirection de thèse : V. Goetz, X. Py.

575) JANIN T.
Doctorant à compter du 1er octobre 2008 dans l'équipe « Stockage pour Hélioprocédés photochimiques et énergétiques ». Sujet : *Développement et optimisation d'une unité de traitements des effluents phytosanitaires pr photocatalyse solaire.* Financement : Bourse CIFRE/Résolution. Codirection de thèse : V. Goetz, S. Brossillon, G. Plantard.

576) LECOUVREUR P.
Doctorant à compter du 1er décembre 2007 à Perpignan dans l'équipe « Traitements de surface et Matériaux pour applications thermomécaniques et photovoltaïques». Sujet *: Etude structurale, optique et électrique de couches minces élaborées par plasma à pression atmosphérique pour application photovoltaïque.* Financement : contrat ADEME/SINPA. Codirection de thèse : F. Massines, L. Thomas.

577) LE GAL A.
Doctorant à compter du 1er octobre 2008 dans l'équipe Vecteurs Energétiques Durables ». Sujet : *Développement d'oxydes mixtes supportés pour la production d'hydrogène solaire par cycles thermochimiques.* Financement : Bourse MENRT. Direction de thèse : G. Flamant, S. Abanades.

578) MARTINS M.

Doctorant à compter du 1er octobre 2007 à Perpignan dans l'équipe « Thermodynamique, Energétique et Systèmes réactifs». Sujet : *Climatisation reversible solaire par un nouveau procédé de transformateur thermomécanique.* Financement : Bourse CIFRE/Saunier-Duval. Direction de thèse : S. Mauran, D. Stitou.

579) POULIQUEN S.
Doctorant à compter du 1er octobre 2007 à Perpignan dans l'équipe «Traitements de surface et Matériaux pour applications thermomécaniques et photovoltaïques ». Sujet : *Dépôt de couches minces par plasma froid à pression atmosphérique pour applications photovoltaïques : propriétés anti-reflets et de passivation.* Bourse MENRT. Codirection de thèse : F. Massines, S. Quoizola.

580) PUJOL L.
Doctorant à compter du 1er octobre 2008 à Odeillo dans l'équipe «Traitements de surface et Matériaux pour applications thermomécaniques et photovoltaïques ». Sujet : *Etude, caractérisation et optimisation de systèmes de conversion photovoltaïques sous forte concentration*. Financement : Bourse MENRT. Codirection de thèse : A. Perona, A. Dollet.

581) RAMBAUD G.
Doctorant à compter du 1er septembre 2006 à Perpignan dans l'équipe « Thermodynamique, Energétique et Systèmes réactifs». Sujet : *Chauffage et rafraichissement de l'habitat par transformateur thermochimique utilisant des capteurs solaires plans.* Financement : contrat CLIPCOOL (ANR-PREBAT). Codirection de thèse : S. Mauran, N Mazet.

582) RODAT S.
Doctorant à compter du 1er août 2007 à Odeillo dans l'équipe « Vecteurs Energétiques Durables ». Sujet *: Production d'hydrogène et de noirs de carbone par décomposition thermique de gaz naturel dans un réacteur solaire*. Financement : Contrat Solhycarb. Codirection de thèse : G. Flamant, S. Abanades.

583) RODRIGUEZ B.
Doctorant à compter du 1er octobre 2007 à Perpignan dans l'équipe « Thermodynamique, Energétique et Systèmes réactifs». Sujet : *Matériaux et procédés de stockage pour climatisation solaire.* Financement : Bourse ADEME. Codirection de thèse : X. Py, R. Olivès.

584) SERRA S.
Doctorant à compter du 1er octobre 2006 à Perpignan dans l'équipe « Vecteurs Energétiques Durables ». Sujet : *Couplage écoulements pariétaux et transferts thermiques dans les récepteurs solaires à haute température*. Financement : Bourse MENRT. Direction de thèse : F. Daumas-Bataille.

585) TESCARI S.
Doctorante à compter du 1er octobre 2007 à Perpignan dans l'équipe « Thermodynamique, Energétique et Systèmes réactifs». Sujet : *Approche constructale des réseaux de diffusion couplés. Application aux récepteurs ou réacteurs thermochimiques solaires.* Financement : Bourse MENRT . Codirection de thèse : N. Mazet, P. Neveu.

Thèses en co-tutelle

586) HERISSON A.
Doctorant en cotutelle à compter du 1er octobre 2007 à Montpellier. Sujet : *Gazéification de biomasse imprégnée de catalyseur pour la production d'hydrogène et de gaz de synthèse*. Financement : bourse Région/CIRAD. Codirection de thèse : G. Flamant (PROMES), L. Van de Steene (CIRAD, Montpellier).

587) NETCHAIEFF A.
Doctorant en cotutelle à compter du 1er Février 2008 à Odeillo dans l'équipe « Matériaux Hautes Températures pour l'Espace et l'Energie ». Sujet : *Expertise des méthodes pyréflectométriques multicolores.* Financement : Bourse CIFRE/LNE. Codirection de thèse : D. Hernandez, V. Le Sant (LNE). .

588) VRINAT M.
Doctorant en cotutelle à compter du 1er octobre 2006 dans l'équipe « Vecteurs Energétiques Durables ». Sujet : *Développement d'un adsorbeur solaire à gaz à très haute température basé sur une technologie d'échangeurs compacts, en vue de la production d'énergie par voie solaire thermodynamique.* Financement : bourse CNRS-CEA. Codirection de thèse : G. Flamant, A. Ferrière, P. Mercier (CEA).

589) WU Z.
Doctorant à compter du 1er octobre 2008 à Odeillo dans l'équipe « Vecteurs Energétiques Durables Sujet : *Simulation et expérimentation d'un récepteur solaire en mousse céramique*». Thèse en cotutelle avec l'Université de Beijing, Chine. Codirection : G. Flamant, C. Caliot., Professeur Zhifeng Lu.

590) LI Qi
Doctorant à compter du 1er janvier 2009 à Odeillo dans l'équipe « Vecteurs Energétiques Durables ». Sujet : *Intensification des transferts dans un absorbeur solaire à haute température.* Thèse en cotutelle avec l'Université de Tianjin, Chine. Codirection : G. Flamant, P. Neveu., Professeur Xigang Yuan.


rapport scientifique
PROMES
cnrs
UPVD
LABORATOIRE
PROCÉDÉS, MATÉRIAUX
et ENERGIE SOLAIRE
UPR 8521 du CNRS,
conventionnée avec
l'université de Perpignan
PROCESSES, MATERIALS
and SOLAR ENERGY
LABORATORY
2007. 2008. 2009
scientific report
PROMES-CNRS
Directeur : Gilles Flamant
►7 rue du four solaire, ODEILLO - 66120 FONT- ROMEU, France
Tél.: 33 (0) 468 307 700. Fax: 33 (0) 468 302 940
►Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud - 66100 PERPIGNAN, France
Tél.: 33 (0) 468 682 222. Fax: 33 (3) 468 682 213
► www.promes.cnrs.fr