

INSTITUT CARNOT ÉNERGIES DU FUTUR
**BILAN DES PROJETS
DE RESSOURCEMENT**
2017-2018



Christian SCHAEFFER
Directeur de l'institut
Carnot Énergies du futur



Florence LEFEBVRE-JOUD
Directrice adjointe de l'institut
Carnot Énergies du futur

PASSAGE DE RELAIS À LA DIRECTION DU CARNOT ÉNERGIES DU FUTUR

Après cinq années à la direction du Carnot Énergies du futur, François Weiss a souhaité passer le relais. Au nom de la communauté de l'énergie grenobloise, nous tenons à le remercier ainsi que son équipe pour son engagement et le travail accompli pendant toutes ces années. Grâce à cet engagement, le Carnot a été une nouvelle fois labellisé en 2016, s'investit avec succès dans l'aventure Filières PME et traduit par ses résultats la dynamique collaborative portée par ses équipes de recherche pluridisciplinaires et pluri-tutelles.

C'est la richesse de notre institut que de bénéficier des collaborations croisées entre les équipes de recherches académiques et les équipes d'un organisme public de recherche à caractère scientifique, technique et industriel (EPIC). L'offre d'Énergies du futur couvre ainsi l'ensemble de la chaîne de valeur associée à l'énergie, notamment aux énergies renouvelables, depuis la synthèse de matériaux innovants à la conception, au dimensionnement et au test en vraie grandeur de systèmes énergétiques, en s'appuyant sur la maîtrise des technologies transverses dites «clés» et la digitalisation des réseaux d'énergies. Cette vaste palette d'expertises permet une large couverture de TRL¹.

La force majeure du modèle Carnot réside dans sa capacité à préparer les innovations de demain avec des moyens affectés au ressourcement aujourd'hui

C'est dans ce contexte que nous poursuivrons avec l'équipe Carnot la stratégie d'animation engagée au service des équipes de recherche à destination de nos partenaires industriels.

La force majeure du modèle Carnot réside dans sa capacité à préparer les innovations de demain avec des moyens affectés au ressourcement aujourd'hui. Ainsi, chaque année, notre appel à projet permet aux chercheurs de proposer des sujets de recherches dont la vocation est, à terme, d'ouvrir de nouveaux champs de collaborations avec le monde industriel tournés vers l'innovation et la création de nouvelles opportunités de développement.

Les activités de recherche du Carnot Énergies du futur s'articulent selon cinq axes thématiques :

- **La production d'énergies renouvelables** (solaire photovoltaïque et thermique, bioressources, hydrolien...);
- **Le stockage, la conversion et la distribution d'énergie** (multi-vecteurs énergétiques);
- **Les nouveaux usages à haute efficacité énergétique** (bâtiment, transport, industrie);
- **Les technologies transverses** (matériaux et procédés, modélisation, analyse du cycle de vie, économie de l'énergie);
- **Les réseaux d'énergie intelligents** (digitalisation des interfaces énergie-utilisateur : smart grids, smart homes, smart cities).

Chacune de ces thématiques fait l'objet d'un ou plusieurs projets de ressourcement dont vous trouverez un résumé dans ce rapport, et qui fait l'objet d'une présentation lors de notre Journée Scientifique annuelle. Ces projets sont financés par l'abondement Carnot.

¹ « Technology Readiness Level »

LE CARNOT ÉNERGIES DU FUTUR

Le label **Carnot Énergies du futur** regroupe des laboratoires de recherche publique sur les nouvelles technologies de l'énergie à faible empreinte carbone.

Les activités de recherche du Carnot sont réparties selon cinq axes thématiques :

- **Production d'énergies décarbonnées** (solaire photovoltaïque et thermique, bioressources, hydrolien ...).
- **Stockage, conversion et flux de vecteurs d'énergies** (multivecteurs énergétiques).
- **Réseaux d'énergies intelligents**
- **Nouveaux usages à haute efficacité énergétique** (bâtiment, transport, industrie).
- **Technologies transverses** (modélisation, cycle de vie, matériaux, économie de l'énergie).

Réparti entre Grenoble et Chambéry, le Carnot Énergies du futur agit pour favoriser l'innovation dans le domaine des **nouvelles technologies de l'énergie à faible empreinte carbone**. Les laboratoires publics de recherche labellisés Carnot sont sélectionnés par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MESR) sur des critères d'**excellence scientifique** et sur la **recherche partenariale**.

L'EXCELLENCE SCIENTIFIQUE

Les chercheurs sont engagés dans des projets et collaborations de haut niveau. Carnot finance des projets sélectionnés pour renforcer le ressourcement scientifique et préparer les futurs transferts et partenariats à moyen terme (3-5 ans).

LA RECHERCHE PARTENARIALE

Les laboratoires du Carnot sont engagés dans des partenariats avec l'industrie. Carnot renforce des moyens pour prospecter et construire des relations contractuelles claires, notamment sur les coûts et la Propriété Intellectuelle.

Gouvernance • Une équipe dédiée



De gauche à droite :

- François **WEISS** • (Ancien Directeur)
- Lucie **TATIN** • (Responsable Administratif et Financier)
- Michel **PONS** • (Directeur Action Carnot Filière EnergICs)
- Justine **GODIN** • (Chargée de mission Qualité)
- Christian **SCHAEFFER** • (Directeur)
- Elisabeth **BROCHIER** • (Directrice Opérationnelle Action Carnot Filière EnergICs)
- Daniel **BELLET** • (Responsable scientifique)
- Florence **LEFEBVRE-JOUD** • (Directrice Adjointe)
- Emmanuel **DAMERY** • (Directeur Opérationnel)
- Sarah **BADJI** • (Chargée de Communication)
- Cécile **ROCANIÈRE** • (Chargée d'Interface et d'Innovation - EnergICs) - Absente sur la photo
- Amal **CHABLI** • (Responsable scientifique) - Absente sur la photo

Chiffres-clés • 2017-2018



1 490
Personnels
de recherche



761
Publications
annuelles

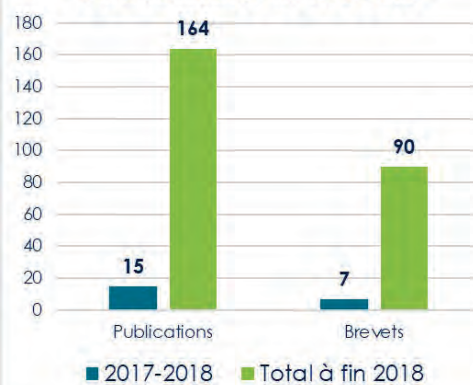


1 762
Brevets en
portefeuille



40 M€
Recettes
partenariales
directes

Publications et brevets



SOMMAIRE

BILAN 2018 DES PROJETS CARNOT

ARTEFACT - AIN pour matériaux réfractaires fonctionnels.....	p.07
ECO-LED - Nouvelle génération de LED blanche éco-efficace : couplage LED ZNO - luminophores aluminoborates.....	p.10
INTEREBAT - Modélisation [...] des bâtiments et de leurs systèmes thermiques pour interopérabilité avec les réseaux de chaleur.....	p.13
MAPPE - Design des matériaux novateurs par apprentissage automatique.....	p.15
NAEL - Nouvelles architectures pour électrodes de Lithium Métal	p.18
OLAF - Dimensionnement d'accumulateurs Na ion pour puissance à froid	p.20
PRINTPAC - Utilisation de procédés d'impression continue pour la réalisation d'une pile à combustible.....	p.23
SHOCAPIK 2 - Système à Hydrogène optimisé intégrant des concepts avancés pour des puissances inférieures au kilowatt.....	p.26
STATUQUEAU - État et quantité d'eau dans les électrodes de PEMFC	p.30
TÉMOIN - Outils et méthodologies : de l'étude d'opportunité au pilotage d'un système multi-énergies dans un territoire.....	p.33
TRICYCLE - TheRmodynamic comblned CYcle for CoolIng and Electricity production.....	p.36

PROJETS EN COURS

LISTE DES PROJETS CARNOT EN COURS	p.39
--	------





ARTEFACT

AIN POUR MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES FONCTIONNELS

Laboratoires impliqués :

- SIMAP

Auteurs : J. SU, R. BOICHOT, F. MERCIER, M. PONS

L'ESSENTIEL

Élaboration par procédés chimiques de couches piézoélectriques épaisses et texturées d'AIN sur métal afin de fabriquer des capteurs de force intégrés à des outils de coupe ou des récupérateurs d'énergie vibratoires pouvant fonctionner dans des conditions extrêmes de température.



a)



b)

a) Montage outil de coupe instrumenté sur un tour.
b) Réponse pendant usinage.

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Le projet ARTEFACT vise à transférer le savoir-faire scientifique du SIMAP sur la croissance des couches minces épitaxiales d'AIN sur substrats monocristallins de saphir, silicium ou carbure de silicium vers des supports métallurgiques réfractaires (métaux et alliages), afin de proposer un débouché industriel pour fabriquer des couches électriquement actives travaillant en conditions sévères (température > 800 °C).

L'étude permet en particulier de valider le fait que la croissance d'AIN sous une forme fortement texturée et piézoélectrique est possible sur métal. Les domaines d'applications potentiels sont variés : outils de coupe intelligents, collecteurs d'énergie vibratoire, capteurs ou actionneurs haute température, etc.

Afin de mener à bien cette étude, les surfaces métalliques utilisées pour le dépôt d'AIN seront fonctionnalisées à l'aide de couches céramiques tampon (AIN ou TiN) réalisées par CVD¹ ou PE-ALD² en interne à l'équipe et à basse température. La fonctionnalisation par une couche tampon texturée à basse température permet ensuite de déposer une couche d'AIN épaisse à haute température et haute vitesse de croissance sans craindre d'instabilité chimique de l'alliage support.

¹ Chemical Vapor Deposition

² Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition

Ce projet est actuellement en train de donner lieu à une phase de valorisation et de dépôt de brevet par le biais de la SATT Linksum. La **Figure 1** montre l'objectif initial du projet.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Dépôt sur carbure de tungstène cémenté cobalt (WC-Co)

L'objectif initial était de déposer de l'AIN épais et texturé sur outils constitutifs d'outil de coupe (Carbure de tungstène cémenté par du cobalt). Nous avons tout d'abord réalisé des calculs thermodynamiques afin d'évaluer la stabilité du matériau dans les conditions de croissance des couches tampon.



Figure 1 : Objectif du dépôt sur Carbure du Tungstène.

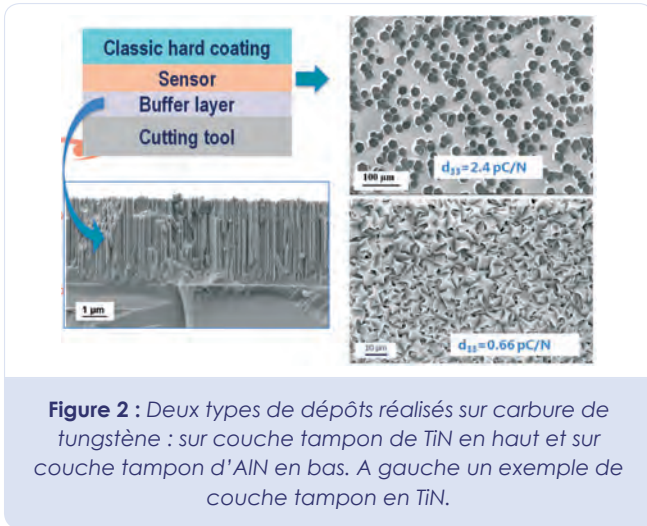


Figure 2 : Deux types de dépôts réalisés sur carbure de tungstène : sur couche tampon de TiN en haut et sur couche tampon d'AIN en bas. A gauche un exemple de couche tampon en TiN.

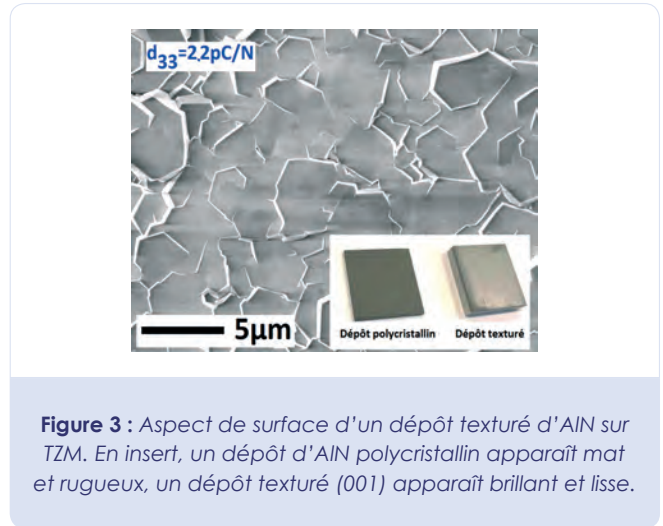


Figure 3 : Aspect de surface d'un dépôt texturé d'AIN sur TZM. En insert, un dépôt d'AIN polycristallin apparaît mat et rugueux, un dépôt texturé (001) apparaît brillant et lisse.

Le cobalt étant extrêmement instable en atmosphère chlorée, il a été décidé de déposer des couches tampon texturées à basse température (maximum 600°C). Des couches de TiN (200) et d'AIN (001) ont été déposées par CVD et PE-ALD (respectivement), puis la croissance d'une couche épaisse (20-25 µm) a été réalisée vers 1300°C. La **Figure 2** montre l'aspect typique des dépôts réalisés ainsi que les constantes diélectriques mesurées avec la méthode de Berlincourt sur ces échantillons.

Ces dépôts ont présenté soit un coefficient de couplage (d_{33}) faible et une délamination (sur AIN déposé par PE-ALD), soit une excellente texture (001) et un bon coefficient de couplage sur TiN (200), bien que ce dernier n'ait pas de relation épitaxiale avec AIN (001), mais un aspect non continu. Après une tentative d'optimisation par plan d'expérience, nous avons conclu que le dépôt d'AIN sur WC-Co avec couche tampon de TiN ne pouvait pas être continu et texturé à la fois, le dépôt continu étant obtenu à forte sursaturation et celui texturé à basse sursaturation. Nous n'avons pas d'explication à la difficulté que nous avons rencontré pour faire un dépôt continu d'AIN sur WC-Co, ayant utilisé des couches tampon qui elles restent continues après dépôt. La non continuité du dépôt est rédhibitoire pour l'application.

Dépôt sur alliages de Molybdène (TZM)

Lors des essais de dépôts sur différents substrats métalliques comme support de la couche d'AIN et avec différentes couches tampon, nous avons trouvé que le TZM (alliage de molybdène) présentait à la fois des dépôts texturés, très couvrants et parfaitement adhérents sur une large gamme de paramètres du procédé. Le TZM est de plus particulièrement facile à électro polir pour préparer la surface avant croissance contrairement au carbure de tungstène. La **Figure 3** montre l'aspect typique d'un dépôt sur TZM.

Les dépôts sur TZM, qui est un métal support très dur, ont permis à la fois de valider l'utilisation de l'empilement comme outils de coupe avec un montage expérimental sur un tour qui a permis de récupérer un voltage pendant usinage d'un bloc de graphite (fonctionnement en mode flexion, **voir image d'introduction**), ou sur un montage de type Berlincourt (compression quasi statique) avec un coefficient de couplage piézoélectrique proche de celui d'un monocristal d'AIN. Le dépôt sur TZM n'a industriellement pas d'avenir dans l'application outils de coupe (métal trop mou pour l'application), c'est par contre la première fois qu'un dépôt d'AIN déposé par CVD montre des propriétés piézoélectriques sur métal proches des propriétés idéales. Le dépôt CVD montrant une excellente adhérence chimique ainsi qu'une absence totale de porosité, nous sommes en train de procéder à la protection intellectuelle du concept (dépôt CVD sur métal avec couche tampon). Le procédé étant particulièrement robuste et très flexible industriellement pour recouvrir de grandes surfaces métalliques, il est envisagé qu'il puisse être pertinent de produire des récupérateurs d'énergie vibratoire basse fréquence avec des feuilles métalliques de TZM recouvertes d'AIN. Le procédé de protection par dépôt de brevet étant en cours, la publication de ces résultats est par conséquent différée jusqu'en juin 2019 (date probable de dépôt du brevet).

BILAN DE VALORISATION

Brevets

- Brevet déposé en 2019 : projet de brevet intitulé : «**Procédé permettant le dépôt d'AIN piézoélectrique sur métal réfractaire par voie chimique en phase vapeur et applications associées**» (Grenoble INP / Linksiem / SIMAP).

Publications et congrès

- En cours de soumission : Juan Su, Raphaël Boichot, Elisabeth Blanquet, Frédéric Mercier, and Michel Pons. **Chemical vapor deposition of titanium nitride thin films : kinetics and experiments.** Journal Coatings.
- Conference 46th ICMCTFM, San Diego (19-24 mai 2019) : J. Su, R. Boichot, D.Y. Chen, F. Mercier, M. Pons. **New Prospects for Sensors – Strongly Textured AlN Coating Directly Grown on Metal Substrates by Chemical Vapor Deposition.**
- **AlN, a miracle ceramic ?** R. Boichot, J. Su, D.Y. Chen, F. Mercier, M. Chubarov, G. Giusti, M. Pons, E. Blanquet. IFCEN scientific seminar, 8 december 2017, Zhuhai, Chine.
- **Advances in nitride film and coating growth by chemical vapor deposition.** M. Pons, D. Chen, M. Jacquemin, J. Su, R. Boichot, F. Mercier, E. Blanquet, S. Lay. The 78th Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting. September 2017, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan.
- **HVPE of aluminum nitride, film evaluation and multiscale modeling of the growth process.** M. Pons, J. Su, M. Chubarov, R. Boichot, F. Mercier, E. Blanquet, G. Giusti, D. Pique. Journal of Crystal Growth 468, 235-240, 2017.

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

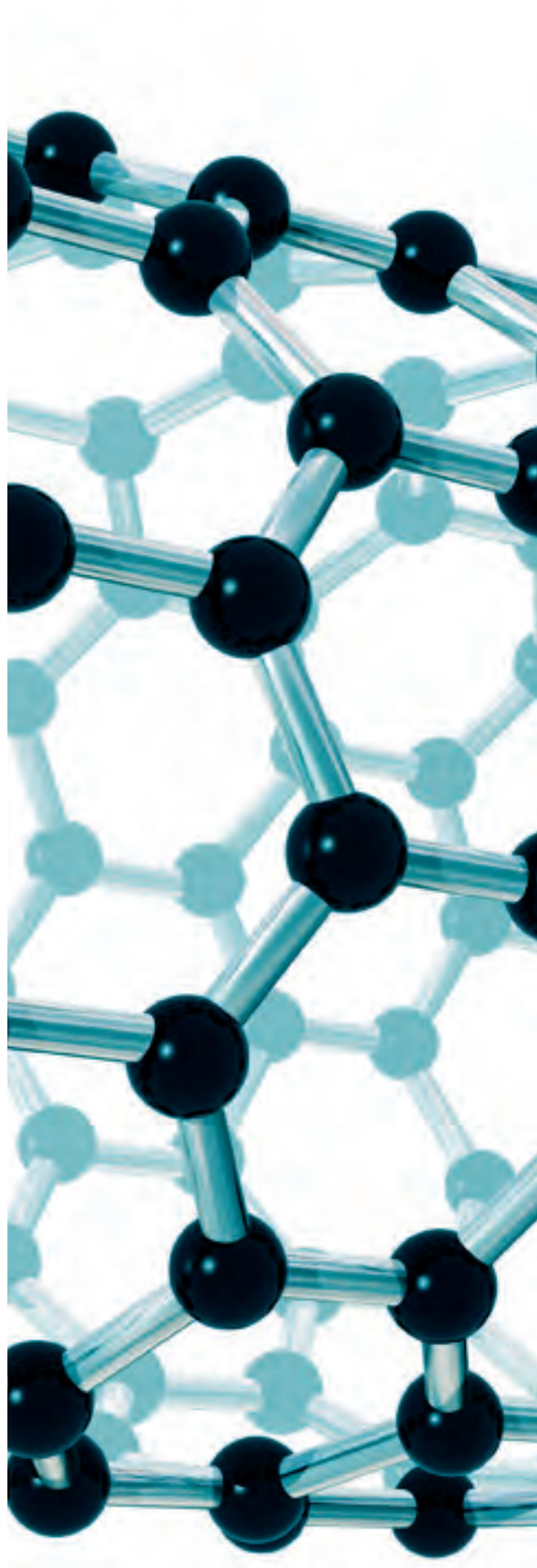
Au cours du mois de décembre 2018 nous avons candidaté au concours «Out of Lab Challenge» de la SATT Linksum et nous avons été sélectionnés pour lancer un projet de valorisation sur les couches piézoélectriques sur métal. Nous sommes actuellement en train de préparer un brevet sur le procédé de dépôt chimique d'AlN texturé sur métal. Une étude de marché financée par Linksum est également lancée sur les applications de couches piézoélectriques sur matériaux flexibles. Enfin le 6 juin 2019 nous défendrons le projet «Smart Coatings» devant des investisseurs pour tenter de montrer la faisabilité et de valoriser des capteurs d'énergie vibratoire sur substrat métallique flexible.

NOUVELLES COLLABORATIONS

- Nous relançons une collaboration avec le laboratoire TIMA pour la caractérisation des dépôts piézoélectriques sur métal.

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Concours pour financement d'un an avec la SATT Linksum (audition devant les investisseurs le 6 juin 2019).



ECO-LED

NOUVELLE GÉNÉRATION DE LED
BLANCHE ÉCO-EFFICIENTE :
COUPLAGE LED UV - LUMINOPHORES
ALUMINOBORATES

Laboratoires impliqués :

- LMGP
- L'Institut Néel

Auteurs : E. APPERT, M. SALAUN, V. CONSONNI

L'ESSENTIEL

Développement de LED blanches (WLED) à faible coût, efficaces, peu toxiques, produisant des éclairages blancs confortables pour l'œil, facilement recyclables. Couplage d'une LED-UV, constituée d'un réseau organisé de nanofils de ZnO élaborés par croissance en bain chimique, à une nouvelle génération de poudres de luminophores sans terres rares à base de poudres amorphes d'aluminoborates.

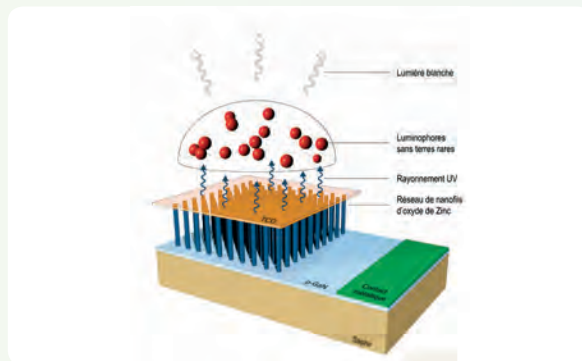


Schéma de la structure de la LED blanche.

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les diodes électroluminescentes (LED) constituent une technologie en rupture majeure au niveau de l'éclairage. Ces dispositifs tout solides présentent de faibles consommations, de longues durées de vie et de larges potentialités d'interfaçages intelligents. Cependant, leur coût ainsi que la qualité des émissions lumineuses produites restent les problèmes critiques à résoudre et entravent dans une certaine mesure leur développement à plus grande échelle.

Actuellement, les dispositifs commerciaux sont principalement basés sur des LEDs à base de nitrures de gallium et d'alliages ternaires intégrant de l'indium (éléments rares et chers) émettant dans le bleu ou le proche UV. Ces émissions UV sont converties dans le visible par un luminophore à base de terres rares composées à nouveau d'éléments chers et soumis à des quotas instaurés par la Chine qui est en position de quasi-monopole. Dans ce contexte, l'objectif de ce projet est de proposer une alternative globale originale, tant au niveau de la LED-UV que du luminophore, afin de mettre au point des LED blanches (WLED) à faible coût, très efficaces, produisant des éclairages blancs confortables pour l'œil (blanc chaud). Pour cela, des constituants chimiques abondants et peu toxiques, facilement recyclables, et des voies d'élaborations à bas coût et par chimie douce sont utilisés.

Ce projet s'articule autour de trois parties concernant le développement de la LED-UV, du luminophore et du couplage LED-UV-luminophore :

- La LED-UV sera constituée par un réseau organisé de nanofils de ZnO de type n, élaborés par dépôt en bain chimique (i.e. Synthèse basse température en solution aqueuse) au LMGP ;
- Pour convertir l'émission proche UV émise par la LED-UV en lumière blanche, nous utiliserons un nouveau type de luminophores sans terres rares à base de poudres amorphes d'aluminoborates développées à l'Institut Néel. Ces luminophores sans terres rares présentent des défauts structuraux générant une large bande de luminescence sur l'ensemble du spectre visible conduisant à la production de lumière blanche.
- Un prototype d'éclairage WLED sera réalisé en couplant la LED-UV à base de nanofils localisés de ZnO avec les nouveaux luminophores. La compatibilité LED-UV-luminophore sera assurée à partir de l'optimisation des différents éléments.

La réalisation d'un prototype WLED permettra d'évaluer la potentialité technologique de ce nouveau dispositif d'éclairage. Les résultats du projet ECO-LED seront ensuite considérés comme un tremplin vers des projets collaboratifs de plus grande envergure (en particulier des projets nationaux et européens).

Ce projet est actuellement en train de donner lieu à une phase de valorisation et de dépôt de brevet par le biais de la SATT Linksum. La **Figure 1** montre l'objectif initial du projet.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

LED UV à base de nanofils ZnO

La réalisation d'une LED-UV à partir d'un réseau organisé de nanofils de ZnO de type n, élaborés par dépôt en bain chimique, nécessite plusieurs étapes d'élaboration. Tout d'abord, il s'agit de nano-structurer des couches de type p par un procédé de lithographie (nano-impression). Ainsi, nous avons réalisé un moule à motif inverse à partir d'un substrat de Si par lithographie sous faisceau d'électrons (e-beam) et gravure ionique réactive (RIE). A partir des dimensions de ce moule, nous avons déterminé les conditions de dépôt par centrifugation d'un polymère thermodurcissable (PMMA) sur la couche, afin de réaliser le pressage à chaud du moule dans le polymère. Nous avons ensuite optimisé la gravure par plasma d'oxygène afin d'éliminer le PPMA résiduel dans les cavités.

En parallèle à ces travaux, nous avons développé la croissance spontanée de nanofils de ZnO de type n sur des couches minces de GaN de type p déposées sur saphir (**Figure 1**), ainsi que le dopage des nanofils de ZnO avec du gallium ou de l'aluminium afin de contrôler finement la longueur d'onde d'émission dans le proche UV de la LED-UV et de l'adapter à celle d'absorption du luminophore [2, 3]. Nous nous sommes également intéressés aux effets liés à la polarité oxygène ou zinc des nanofils sur ces processus de croissance et de dopage [1, 4].

Enfin, le dépôt d'ITO déposé par dépôt physique en phase vapeur (PVD) pour la prise de contact a été optimisé dans le cadre du stage de Master d'Antoine Le Cordier (Phelma) financé par le projet Eco-LED. Des contacts alternatifs à l'ITO sont envisagés afin de réduire la quantité d'indium employée.

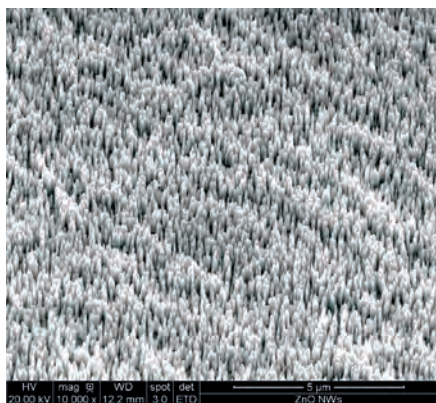


Figure 1 : Image MEB en vue inclinée à 45° de nanofils de ZnO dopés gallium déposés en bain chimique sur des couches minces de GaN de type p sur saphir.

Synthèse de nouveaux luminophores sans terres lanthanides

Modification de la nature chimique de la matrice aluminoborate

Un axe majeur de la synthèse du luminophore sans terre rare est de substituer ou supprimer l'yttrium de sa composition initiale. Nous avons testé deux formulations aluminoborates avec substitution de l'yttrium par le zinc ou le bismuth. Nous avons pu montrer que les aluminoborates de zinc présentaient d'excellentes propriétés de luminescence sans compliquer la synthèse contrairement au bismuth qui a été écarté. Enfin, un essai de formulation aluminoborate sans autre métal de transition a conduit à des résultats très encourageants.

Optimisation de la mise en forme de composites polymères/poudre luminescente

La réduction et l'homogénéisation de la taille des grains ont été menées par broyage mécanique et tamisage des poudres. Cette diminution de taille a entraîné une homogénéisation de la distribution de tailles autour de 10 microns qui a eu pour effet l'amélioration de la dispersion des poudres au sein d'une résine silicone transparente.

Ce premier essai (**Figure 2**) de mise en forme pour un couplage avec une LED UV a été réalisé avec différents taux de charges et différentes épaisseurs de composite. Ces échantillons ont été testés dans une sphère d'intégration financée en partie par l'abondement de l'institut Carnot Énergies du futur. Cet essai a montré que le composite transmettait peu de lumière blanche du fait d'une trop forte réabsorption au travers du composite. Nous avons néanmoins observé que pour une excitation en réflexion, le flux lumineux généré était maximal.

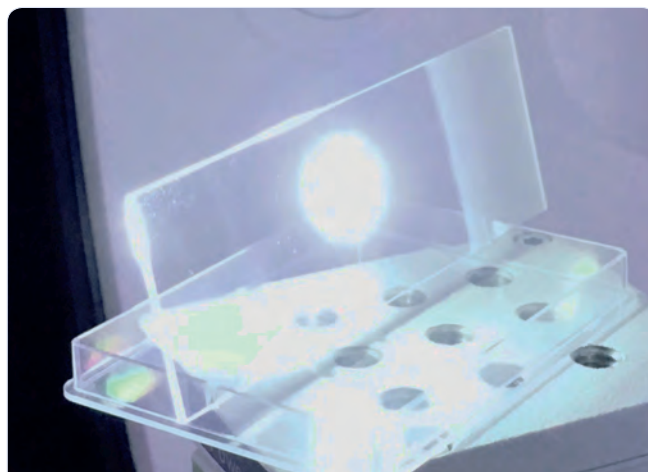


Figure 2 : Composite silicone/poudre aluminoborate illuminé dans une sphère d'intégration en vue de mesurer ses propriétés photoniques.

BILAN DE VALORISATION

Publications

- [1] Polarity-Dependent High Electrical Conductivity of ZnO Nanorods and Its Relation to Hydrogen, T. Cossuet, F. Donatini, A. M. Lord, E. Appert, J. Pernot, V. Consonni. *J. Phys. Chem. C* 122, (39), 22767–22775 (2018).
- [2] Effects of the pH on the Formation and Doping Mechanisms of ZnO Nanowires Using Aluminum Nitrate and Ammonia C. Verrier, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, Q. Raffhay, A. Kaminski-Cachopo, V. Consonni *Inorganic Chemistry* 56, 21, 13111–13122 (2017).
- [3] Tunable Morphology and Doping of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition Using Aluminium Nitrate C. Verrier, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, Q. Raffhay, A. Kaminski-Cachopo, V. Consonni *J. Phys. Chem. C* 121, 6, 3573–3583 (2017).
- [4] Polarity dependent growth rates of selective area grown ZnO nanowires by chemical bath position T. Cossuet, E. Appert, J.-L. Thomassin, and V. Consonni *Langmuir*, 33, 25, 6269–6279 (2017).
- [5] Afterglow Luminescence in Wet-Chemically Synthesized Inorganic Materials: Ultra-Long Room Temperature Phosphorescence Instead of Persistent Luminescence D. Sontakke, A. Ferrier, P. Burner, V. F. Guimaraes, M. Salaün, V. Maurel, I. Gautier-Luneau, A. Ibanez and B. Viana, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 4735–4739
- [6] P. Burner, A. D. Sontakke, M. Salaün, M. Bardet, J.M Mouesca, S. Gambarelli, A.L Barra, A. Ferrier, B. Viana, A. Ibanez, V. Maurel and I. Gautier-Luneau, *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56, 13995-98.
- EMRS Fall Meeting, Warsaw, September 17-20, 2018 - Oral Monitoring the Morphology and Doping of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition Using Metal Nitrate P. Gaffuri, E. Appert, C. Verrier, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, Q. Raffhay, A. Kaminski-Cachopo, A. Ibanez, M. Salaün, V. Consonni
- 13^{ème} Journée Sol Gel et Chimie Liquide Rhône Alpes Auvergne, Saint-Étienne, April 05, 2018 - Oral New generation of aluminum borate phosphors for white LEDs lighting prepared by the polymeric precursor method P. Gaffuri, M. Salaün, I. Gautier-Luneau, A. Ibanez, E. Appert, V. Consonni.
- EMRS 2018 Spring Meeting, Strasbourg, June 18-22, 2018 - Poster N-Type Doping of ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition Using Metal Nitrate and Ammonia P. Gaffuri, E. Appert, C. Verrier, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, Q. Raffhay, A. Kaminski-Cachopo, A. Ibanez, M. Salaün, and V. Consonni.
- Journée Eco SESA « Des jeux d'acteurs aux composants et réseaux d'énergie : presque et ailleurs », Grenoble, June 28, 2018 - Oral Eco-efficacité en science des matériaux - Cas d'une LED innovante pour l'éclairage blanc P. Gaffuri, M. Salaün, E. Appert, A. Ibanez, V. Consonni.
- Journées de la Matière Condensée 2018, Grenoble, August 27, 2018 - Oral New generation of lanthanides-free phosphors for white LEDs lighting prepared by the polymeric precursor method P. Gaffuri, M. Salaün, I. Gautier-Luneau, E. Appert, V. Consonni, A. Ibanez.
- Journées de la Matière Condensée 2018, Grenoble, August 27, 2018 - Poster Development of the Doping of ZnO Nanowires Using Metal (III) Elements in Aqueous Solution P. Gaffuri, E. Appert, C. Verrier, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, E. Sarigiannidou, Q. Raffhay, A. Kaminski-Cachopo, A. Ibanez, M. Salaun, V. Consonni.

Congrès

- EMRS spring meeting, symposium C, Strasbourg, 21 juin 2018, Invited speaker Substitution and Recycling of Critical Raw Materials in Optoelectronic, Magnetic and Energy Devices, M. Salaün, I. Gautier-Luneau, V. Maurel, M. Bardet, A. Sontake, B. Viana, A. Ibanez.
- MRS 2018 Fall Meeting Boston, November 25-30, 2018 - Poster Tunable morphology and doping of ZnO nanowires by chemical bath deposition using metal nitrate, P. Gaffuri, E. Appert, C. Verrier, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, M. Salaün, V. Consonni.
- Matériaux 2018, Strasbourg, 19-23 novembre 2018 - Poster Tunable morphology and doping of ZnO nanowires by chemical bath deposition using metal nitrate, P. Gaffuri, E. Appert, C. Verrier, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, M. Salaün, V. Consonni.

INTEREBAT

MODÉLISATION DYNAMIQUE DES BÂTIMENTS ET DE LEURS SYSTÈMES THERMIQUES POUR LEUR CONNEXION ET INTEROPÉRABILITÉ AVEC LES RÉSEAUX DE CHALEUR

Laboratoires impliqués :

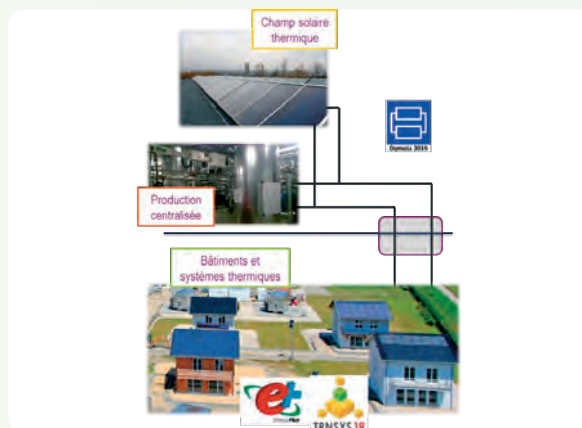
- CEA-Liten, DTS et DTBH
- LOCIE
- G2ELAB

Auteurs : A. LECONTE, P. BRISCHOUX, O. OUVRIER-BONNAZ, F. WURTZ, G. FRAISSE

L'ESSENTIEL

Développement d'une base de modèles systèmes et bâtiments interopérables.

Mise en place de la plateforme et premier cas d'étude.



Étude prévue de la connexion entre la zone INCAS et le réseau CALORIE à l'aide de co-simulations de modèles inter-opérables, issus de différents environnements numériques.

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Le projet INTEREBAT s'inscrit dans le contexte de l'évolution actuelle de **l'interconnexion entre les bâtiments et les réseaux énergétiques**. En effet, ces derniers, qu'ils soient électriques ou thermiques, sont de plus en plus alimentés par des ressources renouvelables intermittentes. En outre, les bâtiments d'aujourd'hui ne sont plus seulement consommateurs mais également producteurs d'énergie. Cette transformation nécessite une adaptation à ce nouveau paradigme de la part des différents acteurs, à la fois des réseaux et des bâtiments.

Les outils numériques actuels propres à chaque acteur ne permettent pas forcément de répondre à ce besoin d'évolution. Les hypothèses sont souvent trop simplistes pour prendre en compte l'interaction réseau/bâtiment. La prise en compte d'une interaction dynamique est nécessaire pour répondre à ce besoin. Mais ceci soulève deux problématiques principales :

- Les outils numériques des différents acteurs ne sont pas forcément compatibles entre eux et il paraît trop fastidieux et redondant de traduire tous les modèles existants dans toutes les plateformes

possibles : l'adaptation des modèles existants en modèles interopérables serait un moyen judicieux pour pallier ce problème ;

- L'augmentation de la complexité des modèles entraînera forcément une augmentation des temps de calculs : il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la complexité des modèles afin de déterminer le compromis adéquat pour répondre à cet enjeu.

Pour le laboratoire d'intégration des systèmes énergétiques (LISE) du CEA, le projet INTEREBAT est l'étape fondamentale à la meilleure prise en compte de ces interactions. L'objectif est de développer une plateforme de modèles dynamiques de bâtiments et systèmes thermiques compatibles avec les autres plateformes numériques du CEA, notamment « District Heating » (DTBH/SSETI) et « SPIDER » (DTS/S3E). Pour démontrer la fonctionnalité de cette plateforme, les modèles seront utilisés pour modéliser et optimiser l'interconnexion entre les plateformes expérimentales de l'INES : le micro-réseau de chaleur CALORIE et les maisons INCAS. Le LISE s'appuie sur l'expertise du G2ELab et du LOCIE pour l'interopérabilité des modèles et l'optimisation.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Architecture de la plateforme

La première partie du projet a consisté à mettre en place une architecture de plateforme robuste et structurée, nommée « BASTET », adaptée au travail collaboratif et transverse entre les services. Le standard FMI (« *Functional Mock up Interface* ») a été choisi pour l'interopérabilité « composant » des modèles de référence. Ce standard permet d'encapsuler dans une boîte noire un modèle dynamique avec une interface standardisée (« *FMU : Fonctionnal Mock up Unit* »). Les FMU ainsi générés à partir d'outils différents peuvent ainsi être mis en relation à l'aide d'un logiciel de co-simulation.

Les modèles de référence actuels du service sont principalement développés en TRNSYS pour les systèmes et en ENERGYPLUS pour les bâtiments. Un protocole pour intégrer ces modèles et les rendre interopérables a été mis en place.

Composition de la plateforme

Les premiers modèles de référence ont été intégrés dans la plateforme BASTET. Pour cette première partie de projet, les efforts ont principalement portés sur l'interopérabilité de modèles de bâtiments. Ainsi, les modèles des 4 maisons INCAS ont été intégrés et encapsulés en FMU dans la plateforme BASTET. Côté systèmes, le modèle TRNSYS de référence de Système Solaire Combiné (SSC) issu de la tâche 32 du programme Solar Heating and Cooling de l'IEA¹ a également été encapsulé en FMU pour réaliser les premières études d'interopérabilité.

Premier cas d'étude

Le premier cas d'étude a pour but d'évaluer l'impact du nombre de FMUs utilisés sur le temps de calcul et ainsi de déterminer les contraintes associées à l'utilisation de modèles au format FMU. Pour cela, plusieurs modèles FMUs identiques et indépendants ont été simulés dans un même environnement de co-simulation (DYMOLA 2018 FD01).

L'analyse a été effectuée pour les modèles suivants :

- ENERGYPLUS : modèle validé d'une maison INCAS, durée simulée = 1 an.
- TRNSYS : modèle de chauffe-eau solaire fourni avec le logiciel, durée simulée = 1 mois.

Dans chacun des cas, le modèle est simulé pour 1, 2, 3, 4 et 6 FMUs. Les résultats de cette étude (**Figure 1**) montrent que le temps de calcul augmente linéairement avec le nombre de FMUs ENERGYPLUS simulés, alors qu'une augmentation importante peut être observée lors du passage de 2 à 3 FMUs TRNSYS.

Pour aller plus loin dans cette étude, le modèle TRNSYS de référence de SSC¹ mentionné ci-dessus est divisé en plusieurs modèles FMUs dépendants afin d'observer

¹ Heimrath, R., and Michel Y. Haller. "Project Report A2 of Subtask A : The Reference Heating System, the Template Solar System. A Report of IEA SHC - Task 32," 2007. http://task32.iea-shc.org/data/sites/1/publications/task32-Reference_Heating_System.pdf.

l'impact de ce fractionnement sur le temps de calcul et sur les résultats de simulation. Les résultats sont à venir prochainement.

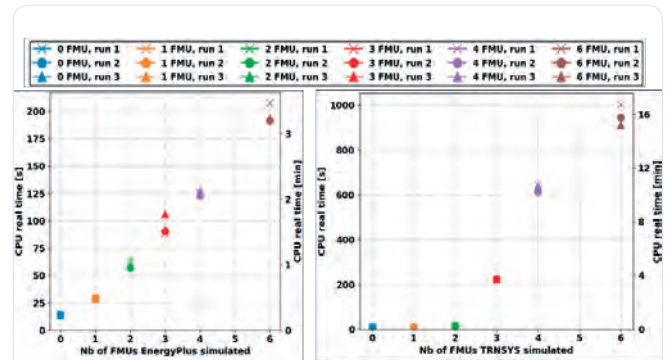


Figure 1 : Temps de simulation CPU total en fonction du nombre de FMUs identiques simulés (FMUs EnergyPlus à gauche, FMUs TRNSYS à droite).

BILAN DE VALORISATION

- Aucun brevet ou publication à ce jour.

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

- Intégration d'utilisateurs « bêta-testeurs » pour engendrer de l'expérience afin de finaliser l'architecture de la plateforme « BASTET » et valider les procédures.
- Complément de la base de modèles avec les autres modèles de référence du service, notamment les modèles de maisons COMEPOS et les systèmes thermiques nécessaires à la modélisation de la zone expérimentale INCAS.
- Modélisation et simulation de la zone INCAS en 2 temps – avec pour chaque cas, étude de l'influence de la complexité des modèles :
 - Couplage des systèmes (source TRNSYS) aux bâtiments (source ENERGYPLUS).
 - Couplage au modèle de micro réseau de chaleur (source DYMOLA).
- Étude d'optimisation en utilisant des méthodes de réduction des temps de calcul.

NOUVELLES COLLABORATIONS

- La création de la plateforme « BASTET » a déjà permis de créer des liens avec de nombreux projets en cours, avec différents services, qui peuvent s'appuyer favorablement sur les modèles disponibles et les démarches mises en place.

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Publication des résultats du premier cas d'étude en préparation pour conférence IBPSA 2020.
- Publication des résultats obtenus pour la modélisation de la zone INCAS prévue pour des journaux à comité de lecture.

MAPPE

DESIGN DES **MATÉRIAUX** NOVATEURS
PAR **APPRENTISSAGE** AUTOMATIQUE

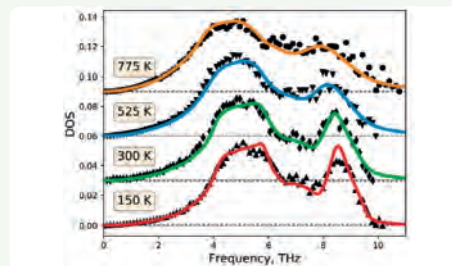
Laboratoires impliqués :

- CEA-Liten / DEHT

Auteurs : N. MINGO, A. BOCHKAREV, A. VAN ROEKEGHEM

L'ESSENTIEL

Implementation of novel machine learning techniques for the fast computation of material thermodynamic and transport properties.



Vibrational density of states for Al at four different temperatures, calculated with our neural network potential, and compared with experiment.

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Molecular dynamics (MD) calculations from first principles are computationally very expensive. Computing the trajectory of just a 32 atom periodic system throughout only 5 picoseconds can take $20\text{--}30 \times 10^3$ CPU hours using DFT. This is insufficient for calculating many thermodynamic properties, such as thermal expansion, defect formation free energies, or even specific heat, when the temperatures are high enough to drive the system away from its harmonic behavior. Because of this, most MD calculations of thermodynamic properties until recently relied on analytical interatomic potentials, parameterized to fit experimental results, or sometimes to ab-initio calculated forces or energies. In the last ten years, a new direction has emerged, trying to develop interatomic potentials which do not rely on simple functional analytical forms, but use instead generic neural networks or other machine learning regression techniques, fitted to reproduce ab-initio calculated system properties^{1–3}.

The advantage of NN potentials is that they can compute forces very quickly, with the same degree of accuracy as DFT calculations (if they are trained properly). Despite the many parallel efforts by various groups, no single method or code has yet proven to satisfy all the requirements that researchers typically seek when developing a new potential for MD based thermodynamic

calculations. Some important requirements for a NN potential are:

- It must be invariant with respect to system translations, system rotations, and atomic permutations in the input. (This is virtually satisfied by all methods nowadays, although some of them are not able to deal with infinite, translationally periodic systems in this way).
- It must be possible to train the potential using both forces and energies simultaneously. Some current NN approaches (for example PROPhet) only train with energies. This is very inefficient, and results in quite inaccurate forces, making those codes unsuitable for MD calculations.
- It must be possible to use training data that contain different numbers of atoms, and also to use the trained potential on systems much larger than the training one. Code Amp, for example, requires using the same system size for all the training samples, which strongly limits its applicability (this prevents the study of vacancies in a solid for example).
- The training should be doable on GPUs. This makes a tremendous difference in the quality of the NN. CPUs are currently very behind GPUs when it comes to perform error minimization. Minibatch methods and the like are orders of magnitude faster on GPUs, and they are very efficiently implemented

in the tensorflow library^{4,5}. Some existing codes for NN potential development are constrained to CPUs, making them unsuitable for our purposes (10.1016/j.commatsci.2015.11.047).

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Due to the above limitations, we have developed our own NN approach, which satisfies all the above requirements, and also includes other innovative features. Amongst these are:

- We do not manually decide on a list of radial parameters for our Gaussian descriptors; instead, these are automatically optimized by back-propagation. Earlier works had such descriptors parameterized beforehand.
- We have implemented a general “embedding” method to train systems that contain different chemical species.
- We are able to split the total energy into atomic contributions, and carry out thermodynamic integration computations that are not doable with DFT. One example is the calculation of finite temperature defect free energy by gradually disconnecting an atom from its environment. We are currently exploring this possibility, which provides an alternative to the less direct method currently employed for defect energetics.

We have recently developed a new approach for the rapid calculation of forces and energies in atomically described systems. The approach is based on a deep neural network architecture and it is as accurate as DFT, but at a fraction of the computational cost. Our neural network makes use of the tensorflow library running on GPUs, and it is therefore extremely efficient as compared to earlier CPU based neural networks. As a proof of concept, we have so far applied our method to study the temperature dependent thermodynamic properties of aluminum, in particular the vacancy formation energy.

Lattice anharmonicity has long been suspected to strongly affect vacancy concentrations in metals at high temperatures. It is however prohibitively expensive to account for this effect directly using density functional theory (DFT). Our deep neural network potential for aluminum overcomes the limitations inherent to DFT, and allows us to obtain accurate anharmonic vacancy formation free energies as a function of temperature. While confirming the important role of anharmonicity at high temperatures, the calculation unveils a markedly nonlinear behavior of the vacancy formation entropy and shows that the vacancy formation free energy only violates Arrhenius law at temperatures above 600 K, thus disproving claims from previous DFT calculations by other authors.

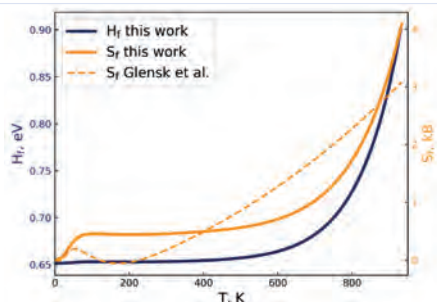


Figure 1 : Calculated vacancy formation enthalpy and entropy, displaying a highly nonlinear behavior, in contrast with a previous DFT calculation (Bochkarev et al., submitted).

BILAN DE VALORISATION

Publications et congrès

- A. Bochkarev, A. van Roekeghem, S. Mossa, and N. Mingo, Efficient Neural Network potential for aluminium. Submitted (2019).
- F. Legrain, A. van Roekeghem, S. Curtarolo, J. Carrete, G. K. H. Madsen, and N. Mingo, “Vibrational Properties of Metastable Polymorph Structures by Machine Learning,” *Journal of Chemical Information and Modeling*, Nov. 2018.
- F. Legrain, J. Carrete, A. van Roekeghem, S. Curtarolo, and N. Mingo. “How the Chemical Composition Alone Can Predict Vibrational Free Energies and Entropies of Solids.” *Chem. Mat.*, 2017.

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

The approach still requires extensive testing in order to become the norm in MD neural network potentials. Additionally, we plan to make a public repository of trained interatomic potentials for many systems. This can be revolutionary, as many researchers would be able to replace their currently expensive ab initio calculations by the ones provided on our website. This could lead to an unprecedented number of citations.

In terms of collaborations, our approach can be combined with many different approaches that are currently only available to oversimplified force fields. Thus, by using our neural networks, researchers could employ sophisticated methods of statistical mechanics on a high quality potential, leading to predictive behavior instead of the qualitative results currently obtained. This can lead to numerous collaborations in the coming year.

We expect to be able to predict things like alloy melting temperatures, defect formation energies, thermal expansion coefficients near melting, and so on, accurately and efficiently. We also aim at describing chemical equilibria for multi-component systems, and in particular for the formation of hybrid organic-inorganic compounds.

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Développer un champ de forces universel, qui fonctionne pour toutes les espèces atomiques (12/ 2019).
- Exploiter le réseau de neurones pour :
 - Prédire des diagrammes de phase à température non-nulle. (06/2020)
 - Cribler la stabilité de matériaux pour le PV (12/2020).



NAEL

NOUVELLES ARCHITECTURES POUR ÉLECTRODES DE LITHIUM MÉTAL

Laboratoires impliqués :

- CEA-Liten / DEHT

Auteurs : C. BARCHASZ, A. LASSAGNE, B. MERCIER-GUYON, Y. REYNIER, V. TARNOPOLSKIY, E. MAYOUSSE, B. CHAVILLON, L. PICARD, J. DIJON, A. FOURNIER, A. BENAYAD

L'ESSENTIEL

Développement de nouvelles architectures d'électrodes de lithium métal par différents procédés dans le but de fiabiliser l'utilisation de cette électrode négative « ultime » en batterie lithium.



Cellule symétrique Li vs. Li désassemblée après tests de cyclabilité.

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les technologies lithium/soufre (Li/S) et lithium-air (Li-air) sont activement étudiées, en raison notamment de leurs densités d'énergie massiques théoriques très attractives, respectivement de 300 à 600 Wh/kg pour le système Li/S et de 400 à 800 Wh/kg pour le Li-air. Ces deux technologies présentent de nombreux points communs, notamment de par l'utilisation quasi-incontournable d'une électrode négative de lithium métallique. De plus, différents calculs s'accordent à dire que les technologies d'accumulateurs lithium-ion à base de cathodes dites de haute énergie (du type Li-rich ou Ni-rich par exemple) verraient leurs densités d'énergie massiques augmenter de manière significative si l'électrode négative de graphite était remplacée par une électrode de lithium métal (jusqu'à 540 Wh/kg annoncés). Ainsi, l'utilisation d'une électrode négative de lithium métallique, même si elle reste toujours controversée à l'heure actuelle, semble incontournable pour l'obtention de densités d'énergie massiques bien supérieures aux valeurs actuelles. Cette utilisation est critiquée à cause des limitations du lithium métal. Aussi l'emploi de cette électrode est tributaire de sa fiabilisation. En effet, il faut trouver des solutions à la formation de dendrites et les possibles problèmes de courts-circuits induits ainsi qu'augmenter sa cyclabilité très limitée pour différentes raisons (formation de mousse, production d'une couche de passivation, consommation du lithium et de l'électrolyte, chute de

capacité rapide en cyclage).

Ce projet avait donc pour objectif de développer des solutions en terme de matériaux visant à améliorer la cyclabilité et la sécurité de l'électrode de lithium métal, cela en se focalisant sur deux axes :

- 1) La structuration de l'électrode négative de lithium métal ;
- 2) La protection de cette dernière.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Le projet NAEL est terminé depuis le 31/12/2018. Le projet s'est déroulé en deux étapes : la structuration et la protection d'électrode de lithium métal.

Structuration de l'électrode de lithium métal

La structuration de l'électrode de lithium métal avait pour objectif l'augmentation de sa surface spécifique et par conséquent, la diminution de la densité de courant locale en fonctionnement. Les premiers essais, réalisés à l'aide de collecteurs de courant texturés, ont montré que l'augmentation de la surface entraînait une augmentation de la SEI (« *Solid Electrolyte Interphase* »). Cette SEI peut avoir un rôle bénéfique mais dans le cas du projet, où elle fut exacerbée, elle devint néfaste au cyclage de l'électrode de lithium métal. Dans un second temps, le lithium a été mécaniquement texturé selon deux traitements différents. Les capacités obtenues avec ces électrodes en fonction du nombre de cycles sont représentées sur la **Figure 1**.

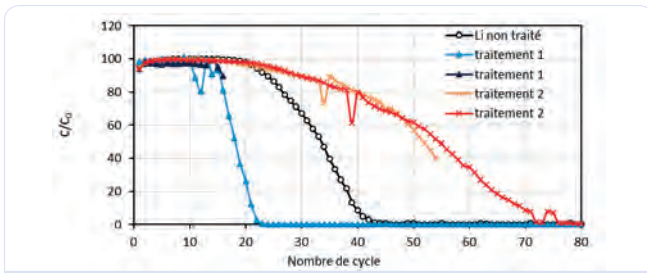


Figure 1 : Évolution de la capacité par rapport à la capacité maximale (C_0) en fonction du nombre de cycles pour 6 batteries LiFePO_4 vs. Li – Impact de la structuration du lithium.

La **Figure 1** montre que dans le cas d'électrode de lithium texturée à l'aide du traitement 2 la perte de capacité en fonction du nombre de cycles est plus lente que dans le cas d'un lithium non traité et encore plus lente que dans le cas d'un lithium texturé à l'aide du traitement 1. Néanmoins, même si la cyclabilité du lithium est améliorée, la formation excessive de SEI affecte encore les performances.

Protection de l'électrode de lithium métal

Une seconde stratégie pour améliorer la cyclabilité du lithium métal consiste en sa protection par une fine couche d'un conducteur ionique. Cette couche, suffisamment robuste doit rendre le dépôt de lithium plus homogène en bloquant la croissance de dendrites.

Les premiers tests ont été réalisés en déposant, en surface du lithium, un acide spécifique, capable de s'ancrer à la surface de l'électrode et réticulable dans un second temps. Cet acide a été dopé avec un sel de lithium pour assurer la conductivité ionique du dépôt. Les résultats obtenus avec 3 différentes techniques de dépôt mettent en évidence l'hétérogénéité de ce dernier ainsi que sa fragilité (**Figure 2, a**) en cyclage. La totalité de la surface du lithium n'étant pas protégée de façon homogène, les densités de courants sont plus importantes dans les fractures du dépôt, ce qui explique la moins bonne cyclabilité du lithium protégé (**Figure 2, b**). Cette stratégie reste néanmoins intéressante car les perspectives d'améliorations sont nombreuses.

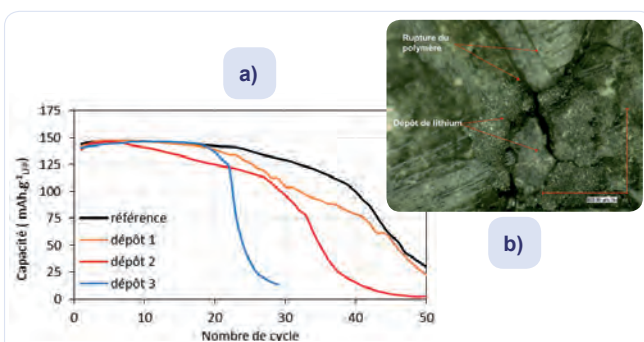


Figure 2 : (a) Évolution de la capacité de batteries LiFePO_4 vs. Li en fonction du nombre de cycles
(b) Image obtenue au microscope optique d'une électrode de lithium protégée après cyclage – Impact de la protection du lithium.

BILAN DE VALORISATION

Brevets

- Un brevet : « Cellule électrochimique pour accumulateur au lithium comprenant une électrode négative spécifique en lithium métallique et une électrode positive sur collecteur en aluminium » C. Barchasz, Y. Reynier (2019).

Publications et congrès

- Benjamin Mercier-Guyon, Benoit Chavillon, Eric Mayousse, Annaïg Le Comte, Yvan Reynier, Céline Barchasz, soumission en 2019.
- Céline Barchasz, Yvan Reynier, Guillaume Claude, Lionel Blanc, Eric Mayousse, Benoit Chavillon, Adrien Lassagne, Vasily Tarnopolskyi, Lionel Picard, « Lithium metal anodes for Li/S and solid-state batteries », Beyond Lithium Ion workshop, Nice, 2 octobre 2018.

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

L'optimisation de la cyclabilité d'électrode de lithium est un vaste sujet qui concentre beaucoup d'efforts de recherche, les perspectives au projet NAEL sont donc nombreuses. La stratégie de structuration de l'électrode lithium a montré de bons résultats. Cependant la formation excessive de SEI reste limitante. Un travail de sélection d'électrolytes plus stables sur le lithium doit donc être réalisé avec ces électrodes texturées, dans le but de limiter la formation de SEI permettant ainsi une meilleure cyclabilité. Ensuite, l'amélioration du dépôt à base d'acide présenté dans le paragraphe précédent est une seconde perspective prometteuse. En effet, malgré des performances mitigées, cette stratégie peut être facilement optimisée avec un meilleur contrôle de l'homogénéité du dépôt. Sa fragilité peut également être améliorée en ajoutant dans sa formulation des molécules apportant plus de souplesse et limitant le nombre de fonctions réticulables. Enfin, en s'inspirant de cette stratégie, de nouveaux électrolytes polymères ont également été synthétisés. Les premiers tests en batterie utilisant un matériau LiCoO_2 et du lithium métallique montrent des performances intéressantes. Là encore, le verrou reste l'application de l'électrolyte en couche mince sur l'électrode de lithium.

NOUVELLES COLLABORATIONS

- Utilisation des savoir-faire dans plusieurs propositions de projets à propos de technologies utilisant le lithium métallique tel que les batteries Lithium Soufre.

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Ouverture d'une thèse sur la modélisation du comportement du lithium métal en cyclage pour la compréhension des phénomènes limitant la cyclabilité.

OLAF

DIMENSIONNEMENT D'ACCUMULATEURS NA-ION POUR PUISSANCE A FROID

Laboratoires impliqués :

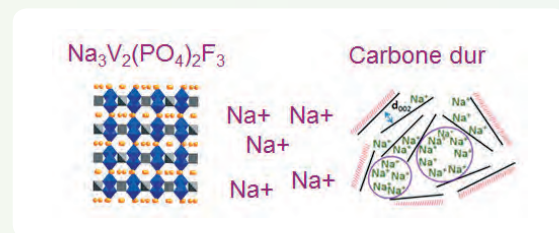
- CEA-Liten / DEHT / DTS

Auteurs : L. SIMONIN , M. CHANDESRIS, S. GENIES, M. CUGNET

L'ESSENTIEL

Les batteries Na-ion : une technologie adaptée à la puissance à froid ?

La technologie Na-ion développée au CEA ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ /Carbone dur) a montré des performances très encourageantes en terme de tenue en puissance (6 kW/kg à TA). L'objectif du projet OLAF était de dimensionner et d'optimiser cette technologie pour la rendre performante à très basse température (-20 °C) selon trois axes, la sélection d'un électrolyte, l'optimisation du matériau négatif et le dimensionnement des électrodes.



BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les travaux menés auparavant, conjointement par les équipes du CEA et des laboratoires du CNRS dans le cadre du réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) ont permis de sélectionner des matériaux actifs très prometteurs en termes de tenue en puissance, en particulier à basse température (technologie Na-ion $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ /Hard Carbon (NVPF/HC)). Cette technologie pourrait ainsi se révéler plus prometteuse en termes de durée de vie et de puissance, en particulier à très basse température que le lithium-ion. Elle a d'ailleurs fait l'objet de démonstrateurs au format 18650, ce qui, n'avait jamais été réalisé avant pour une technologie Na-ion quelle que soient les matériaux d'électrodes considérés.

L'objectif de ce projet était de démontrer cette très bonne tenue en puissance à basse température tout en conservant les capacités en énergie. Pour atteindre cet objectif, trois leviers ont été proposés et développés :

- Un travail d'optimisation du matériau actif de l'électrode négative (carbone dur) afin d'accroître ses performances électrochimiques.
- Un travail de sélection des électrolytes les plus compatibles avec les matériaux d'électrodes et

fonctionnant à basse température.

- Un travail de dimensionnement des électrodes afin d'optimiser leur tenue en puissance pour une énergie donnée.

Une des originalités de ce projet a été de mener ce travail de sélection des composants (électrolyte et matériaux actifs) conjointement avec un travail de modélisation, à la fois à l'échelle des électrodes et des matériaux actifs, afin d'identifier les différentes limitations selon les régimes de courant et les températures considérés. En effet, si le dimensionnement des électrodes (porosité, grammage, etc.) est largement utilisé afin de prédire la densité d'énergie des cellules, la prédiction de la densité de puissance reste beaucoup plus complexe. Les outils de modélisation peuvent aider à ce dimensionnement, mais restent encore largement sous-utilisés. A partir des propriétés des différents composants, les modèles de type « Newman » (à l'échelle de l'électrode) permettent de prédire les performances des électrodes à différents régimes de courant, pour différents grammages, pour différentes températures, porosités, etc. Les modèles de matériaux actifs permettent quant à eux d'analyser le lien entre microstructure et comportement électrochimique.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Un modèle multi-physique développé pour le Li-ion a été adapté à la technologie Na-ion. La **Figure 1** présente les profils comparés expérimentaux et issus de la simulation et montre d'ores et déjà une bonne corrélation. Ces résultats doivent être validés à différentes températures et différents régimes de courant. Ce modèle permet de capturer l'évolution de la tension cellule en fonction du régime de décharge et donne accès aux différentes pertes au sein de la cellule.

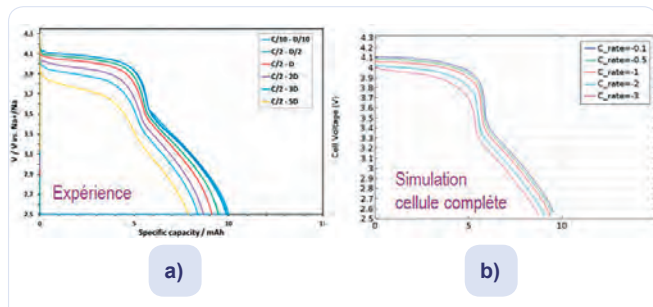


Figure 1 : Profils de décharge des accumulateurs complets Na-ion a) courbes expérimentales, b) courbes simulées.

Les performances à froid de différents électrolytes organiques ont été testées afin d'identifier l'électrolyte le mieux adapté à la puissance à basse température. Des électrolytes à base de solvants de type alkyles carbonates avec NaPF_6 ont été élaborés. Compte tenu de l'absence de graphite dans le système Na-ion, aucun problème d'exfoliation lié à l'utilisation du carbonate de Propylène (PC) n'est à déplorer, contrairement aux systèmes Li-ion. Ainsi, les bonnes propriétés à froid du PC (bas point de fusion) nous ont conduit à tester plusieurs électrolytes binaires à base de PC et d'un autre alkyl carbonate linéaire : PC/DMC, PC/DEC et PC/EMC et les comparer avec l'électrolyte de référence EC/DMC. Comme présenté à la **Figure 2**, tous les électrolytes à base de PC présentent des performances à froid (jusqu'à -20°C) meilleures que l'électrolyte EC/DMC. L'électrolyte présentant les meilleures performances est le PC/DEC.

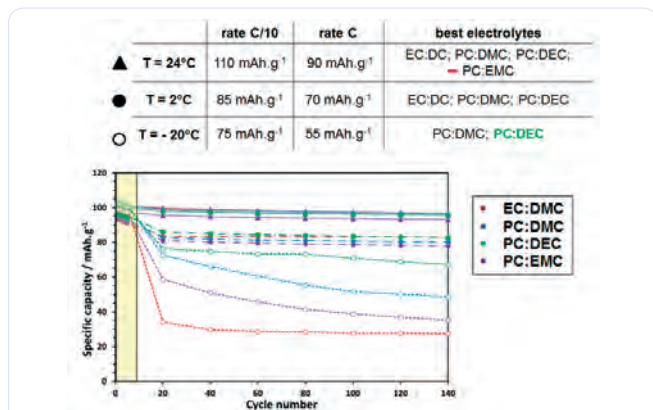


Figure 2 : Performances à froid de 3 électrolytes à base de PC.

Des cellules complètes de type « pouch cell » comportant du carbone dur comme électrode négative et du NVPF comme électrode positive ont été assemblées avec l'électrolyte sélectionné PC/DEC. Ces cellules ont été testées à basse température (0°C et -20°C) et à haut régime (jusqu'à 5C), pour différents grammages d'électrodes (7 mg/cm^2 et 13 mg/cm^2 pour la négative). On peut voir que pour un faible grammage, une rétention de 30% de la capacité initiale à -20°C est observée (**Figure 3**). Pour chaque régime de courant, deux cycles ont été appliqués et les capacités obtenues pour les deux cycles sont identiques, confirmant que les matériaux ne sont pas dégradés de façon immédiate par ces conditions extrêmes. A faible grammage, pour les régimes forts, aucune cassure de pente n'est constatée, permettant d'atteindre des performances plus intéressantes comparativement au fort grammage.

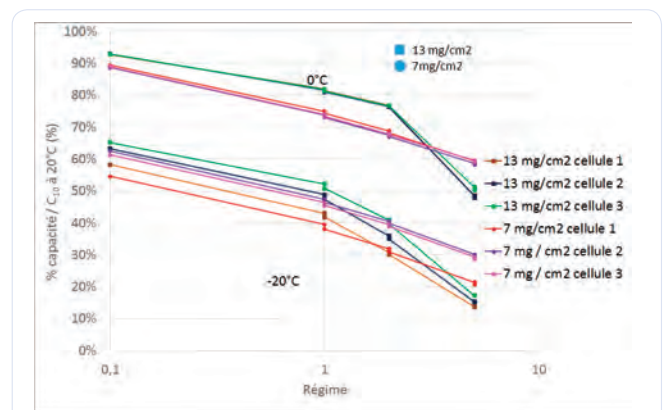


Figure 3 : Performances à froid à différents régimes de courant et pour 2 grammages d'électrode négative.

A noter également que le projet a permis de caractériser le mécanisme d'incorporation du sodium dans le carbone dur en mettant en œuvre une technique physico-chimique (SAXS in situ) et une technique électrochimique (voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage). Il a pu être confirmé que dans la gamme de potentiel 0-0,3 V Na/Na^+ , Na est adsorbé/désorbé dans les μ -porosités. Au-delà, le sodium est très probablement désinséré/inséré entre les plans de graphène.

CONCLUSION

Les résultats obtenus ont permis une optimisation des performances à froid de la technologie Na-ion en décharge à froid. Grâce à un électrolyte (PC-DEC (1 : 1) + NaPF_6 (1M) et un grammage adapté, les performances à très basse température de -20°C permettent de récupérer 60 % de la capacité pour un courant de C/10, 50 % à régime C et encore 30 % de la capacité pour un courant de 5C. La technologie lithium-ion (élément 18650-type, cathode LiCoO_2 anode graphite, capacité nominale 2600 mAh) restitue seulement 40 % de la capacité à régime C, à -20°C . Une comparaison avec un design 18650 équivalent en Na-ion serait à lancer. Par ailleurs, la modélisation multiphysique permettra

d'ouvrir des pistes d'amélioration à l'échelle des électrodes elles-mêmes (porosité, dimensions des particules).

BILAN DE VALORISATION

Brevets

- Nous n'avons pas encore atteint un niveau d'amélioration permettant de déposer un brevet car nos travaux ont été basés sur des leviers d'optimisation classiquement utilisés dans le design de cellules (électrolyte, grammage). La modélisation pourrait cependant ouvrir des pistes à l'échelle des électrodes.

Publications et congrès

- Nos travaux n'ont pas encore été publiés ni présentés en congrès. Cependant, le modèle multi-physique développé pourrait être présenté.

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

La mise en pratique du modèle ainsi que la comparaison avec les résultats expérimentaux doit être poursuivie au laboratoire. Une comparaison avec un design 18650 équivalent en Na-Ion et Li-Ion serait très intéressante à lancer à la fois en performances et en cyclabilité à froid.



PRINTPAC

ÉVALUATION DE L'UTILISATION DE PROCÉDÉS D'IMPRESSION CONTINUE POUR LA RÉALISATION D'UNE PILE À COMBUSTIBLE

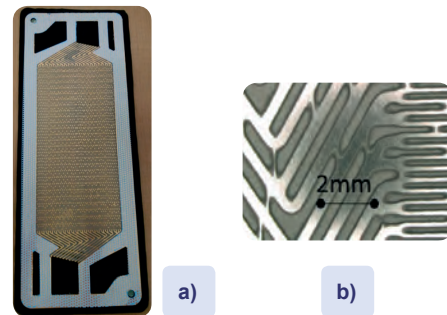
Laboratoires impliqués :

- CEA-Liten / DEHT

Auteurs : B.AMESTOY, J-F. BLACHOT, J. SALOMON, D. TREMBLAY

L'ESSENTIEL

Test en fonctionnement électrochimique de la première cellule « grande surface » intégrant des composants imprimés.



a) Circuit de refroidissement imprimé.
b) Détail d'impression.

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les piles à combustibles sont des convertisseurs électrochimiques permettant de produire de l'électricité à partir d'un combustible. Du fait de la grande densité d'énergie atteinte à l'aide d'un système pile, un grand nombre d'industriels, en particulier du domaine du transport, s'intéresse à ce type de convertisseur pour alimenter des véhicules routiers, maritimes ou aéronautiques. En dépit de ses nombreux avantages, le coût de fabrication de la pile à combustible et la densité de puissance volumique atteinte par les systèmes actuels restent encore des freins au déploiement massif des systèmes dans des applications transports. La majeure partie des activités des grands constructeurs automobiles s'est focalisée sur le développement de plaques métalliques (inox, titane,...) embouties qui ont permis d'atteindre des densités de puissance supérieures à 3 kW/L et d'affiner les cellules à des épaisseurs proches du millimètre (Figure 1). Certains constructeurs, comme NISSAN, tente de développer de nouveaux concepts d'empilements pour dépasser les limites associées à l'intégration de plaques bipolaires embouties.

Le projet PRINTPAC se propose d'évaluer les potentialités de fabrication par des méthodes de type impression. L'utilisation de ce type de procédés devrait à terme simultanément permettre de passer d'une

densité de puissance de 3 kW/L à 6 kW/L tout en diminuant l'épaisseur des cellules à des valeurs inférieures à 1 mm (Figure 1) pour un coût global lui aussi en baisse.

Du fait des compétences développées au sein du LITEN, que ce soit au niveau des designs et des réalisations de PEMFC ou dans les procédés de fabrication continus pour des applications batteries et/ou électronique imprimée, les équipes du CEA proposent d'évaluer la faisabilité du concept de cellules imprimées et le cas échéant de réaliser un premier prototype correspondant à un TRL3 afin de valider les performances de cette nouvelle technique de mise en œuvre tant d'un point de vue électrochimique que technico-économique.

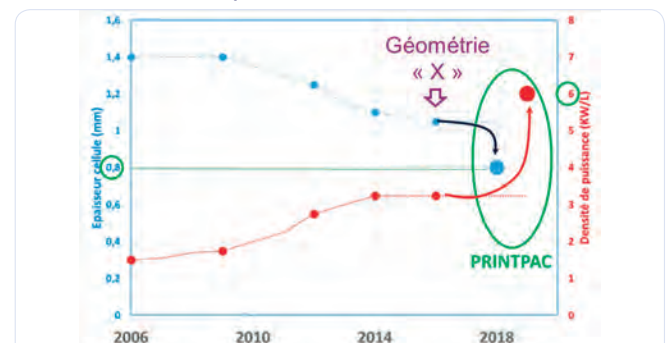


Figure 1 : Évolution de l'épaisseur des cellules et de la densité de puissance volumique.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Après l'identification des matériaux et des procédés les plus pertinents, le projet PRINTPAC s'est focalisé sur la conception et la réalisation de cellules de géométrie de 25 cm² puis de 100 cm². De même, les travaux se sont d'abord intéressés à l'impression de la zone active avant d'étudier la mise en œuvre des chemins d'étanchéité dans les cellules. Enfin, ces travaux ont été complétés par les tests électrochimiques des premières réalisations.

Test en fonctionnement des premiers circuits fluidiques imprimés sur 25 cm²

L'impression par sérigraphie « Stencil » d'un réseau de dents parallèles de 400 μm de largeur (avec un pas de 800 μm) et d'environ 150 μm de hauteur (**Figure 2**) a été effectuée sur un inox doré ayant une épaisseur de 50 μm.

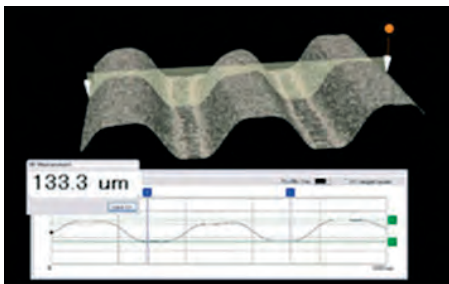


Figure 2 : Microscopie optique numérique de motifs imprimés.

Après validation des pertes de charges fluidiques générées par ces géométries imprimées, des tests de fonctionnement en monocellule ont été menés.

Les courbes de polarisation obtenues après intégration de ces nouveaux circuits anodique et cathodique ont révélé des performances proches de celles obtenues avec les cellules de référence. Ces premiers essais sur ces géométries réduites à 25 cm² ont ainsi validé la pertinence de ces nouveaux matériaux imprimés.

Validation de l'impression sur grande surface - qualification d'un circuit de refroidissement de 100 cm²

De nouveaux circuits adaptés aux techniques d'impressions présentant une zone de 100 cm² et intégrant à chaque extrémité des circuits et une zone d'homogénéisation des flux fluidiques ont été spécifiés. Ces designs ont ensuite été validés par des simulations fluidiques et thermiques (**Figure 3**) avant d'être réalisés.

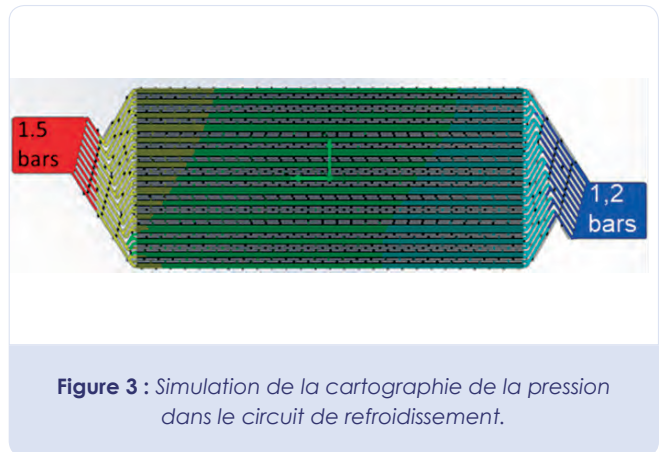


Figure 3 : Simulation de la cartographie de la pression dans le circuit de refroidissement.

Les circuits fluidiques imprimés ont été étanchéifiés par un joint microstructuré développé pour s'adapter à ces zones ne possédant pas de nervure d'étanchéité emboutie. Les seuils d'étanchéité ont été atteints pour chaque circuit et les mesures expérimentales de pertes de charge ont confirmé les valeurs calculées précédemment.

Test en fonctionnement électrochimique de la première cellule « grande surface » intégrant des composants imprimés

L'assemblage d'une monocellule a permis d'obtenir une bonne étanchéité mais les pertes de charge mesurées étaient très supérieures à celles prédites par les simulations. Néanmoins, une caractérisation en fonctionnement a pu être effectuée pour les courants faibles. La courbe de polarisation de la première cellule de 100 cm² intégrant des composants imprimés est représentée sur la **Figure 4**. Les performances sont encore inférieures aux valeurs mesurées avec des cellules standards mais restent très encourageantes ; elles permettent ainsi d'atteindre l'objectif 2018 visant à valider la faisabilité de réalisation et la démonstration de fonctionnement de composants PEMFC imprimés.

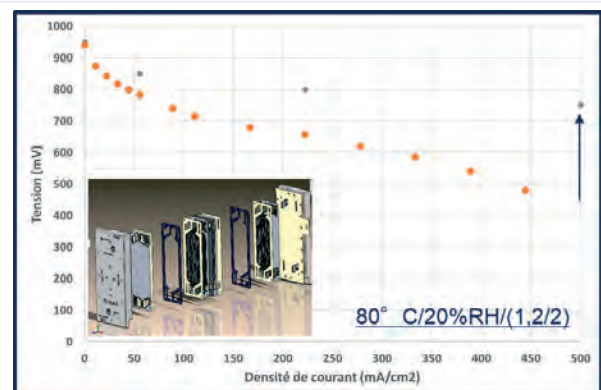


Figure 4 : Courbe de polarisation d'une monocellule.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Brevets

- Titre : « Procédé de fabrication d'un guide d'écoulement de réacteur électrochimique » .
- N° E.N. : 1871024
- Date : 12/09/2018
- Inventeur(s) CEA : Jérémie SALOMON, Benjamin AMESTOY, Jean François BLACHOT, Denis TREMBLAY.
- Déposant(s) : CEA

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

La prolongation du projet PRINTPAC va permettre de poursuivre le développement de technologies innovantes liées à l'utilisation de l'impression pour réaliser les composants des piles à combustible PEMFC. Les simulations fluidiques et thermiques ainsi que l'analyse des composants assemblés guident les développements en cours vers des améliorations des performances.

Dans une démarche de réduction des coûts de fabrication et de recherche de gain en compacité, une nouvelle géométrie a été conçue de manière à intégrer des évolutions dans l'utilisation des techniques d'impression. Celle-ci doit notamment permettre de réduire fortement la surface nécessaire à l'étanchéification des circuits.

L'étude technico-économique associée permettra de positionner les techniques développées par rapport aux autres technologies existantes. Cette étude permettra de répondre aux fortes attentes des industriels sur le développement de procédés innovants pouvant notamment intégrer des lignes de fabrication de type «roll-to-roll».

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- **Action 1** : suivant les retours d'analyse du brevet précédemment cité, soumis en 2018, le CEA poursuivra et affinera l'extension de sa demande de protection.
- **Action 2** : Après la publication de ce premier brevet, le CEA pourrait présenter une partie des travaux non confidentiels dans des journaux à comité de lecture.



SHOCAPIK 2

SYSTÈME A HYDROGÈNE OPTIMISÉ
INTÉGRANT DES CONCEPTS AVANCÉS
POUR LES PUISSANCES INFÉRIEURES AU
KILOWATT

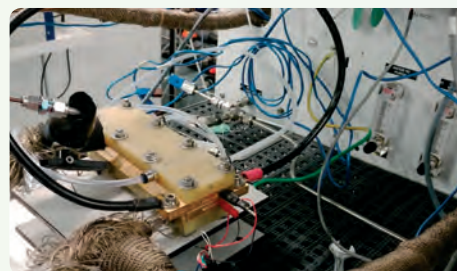
Laboratoires impliqués :

- CEA-Liten / DEHT

Auteurs : C. KINKELIN, J.-P. POIROT, L. ROUILLON, P. MARTIN, S. GERME, B. MORIN, M. LELIEVRE, P. BAZIN, F. MICOUD, C. NAYOZE, T. DONNIER-MARECHAL, R.-G. HOGRAINDLEUR, P. MANICARDI, J.-F. BLACHOT, E. PINTON, L. GARNIER, S. ROSINI, P. SCHOTT, J. LEJOSNE.

L'ESSENTIEL

Développement d'une solution innovante de pile à combustible de puissance nominale comprise entre 100 W et 1 kW pour des applications principalement aéronautiques, donc avec de fortes contraintes en termes de masse, de volume, d'altitude et de températures.



Mono-cellule « S » sur banc d'essai pour validation de la fluidique et mesure des performances électrochimiques.

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les applications mobiles, principalement aéronautiques, apportent des contraintes de masse, de volume, d'altitude et de températures extrêmes à l'utilisation de piles à combustible (PAC). L'objectif du projet est d'apporter une solution de PAC de puissance nominale comprise entre 100 W et 1 kW. Dans un projet précédent, un nouveau concept d'architecture de pile à combustible a été proposé pour répondre au mieux au besoin : une pile PEMFC modulaire multi-stack composée d'un nombre variable de stacks (entre 1 et 12) eux-mêmes composés d'un nombre variable de cellules (typiquement entre 10 et 30). Les empilements de cellules, ou stacks, sont alignés les uns à côtés des autres et sont ensermés entre deux plaques terminales communes (**Figure 1**).

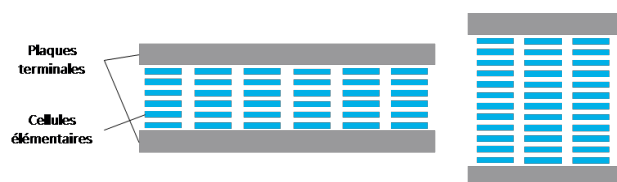


Figure 1 : Coupe schématique du nouveau concept de pile multi-stack modulaire basé sur la nouvelle plaque bipolaire « S ».

Ainsi, cette pile est modulaire géométriquement (forme de la pile) et électriquement (plage de tension de la pile), les stacks pouvant être connectés en série et/ou en parallèle en fonction de chaque application.

Les objectifs du présent projet s'articulent autour de deux axes :

- Développement de la pile modulaire « S ».
- Développement d'un système PAC démonstrateur 1 kW de niveau TRL 3, optimisé en masse et en rendement, capable de fonctionner dans des conditions environnementales sévères.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Développement de la pile modulaire « S »

Ce développement se décline en trois étapes :

- Développement d'une nouvelle Plaque Bipolaire « S » (PB « S ») de faible surface active, brique de base de la pile modulaire « S ».
- Développement du collage, technologie envisagée pour coller les PB « S » entre elles et se passer ainsi du dispositif de serrage classique du stack (gain en masse, volume, coût).
- Développement d'une pile 1 kW basée sur la PB « S », incluant les composants d'assemblages (plaques terminales, collecteurs de courant, éléments de serrage).

Les résultats des deux premières étapes sont résumés ci-après.

Conception et étude fluïdique de la nouvelle plaque bipolaire S

Un nouveau concept de plaque bipolaire en tôle emboutie de faible surface active a été élaboré (« PB S»). Les pertes de charge côté cathode sont nettement inférieures à celles des plaques PB développées antérieurement. Cela permet d'abaisser la masse et la consommation énergétique du compresseur. Cette nouvelle PB S intègre également l'amélioration de l'écoulement des gaz sous la dent. La simulation fluïdique et thermique a permis de valider le design de la PB S pour les points suivants :

- Réduction des pertes de charge côté cathode ;
- Distribution homogène des réactifs (air, hydrogène) entre les canaux d'une même cellule ;
- Distribution homogène des réactifs pour 20 cellules empilées ;
- Homogénéité thermique de l'AME (Assemblage Membrane Electrode) dans le sens perpendiculaire à l'écoulement.

Une mono-cellule S reprenant le design dent/canal de la surface active a été conçue et fabriquée. Elle permet de tester la fluïdique de la PB S en configuration mono-cellule classique, mais aussi en configuration bi-cellule. Dans cette architecture, les deux mono-cellules reliées entre elles permettent d'émuler le fonctionnement en environnement système dit « ping-pong », c'est-à-dire avec une alimentation en réactifs dont le sens d'écoulement alterne périodiquement (**Figure 2**).



Figure 2 : Mono-cellule S et bi-cellule S.

Une première version de la mono-cellule S a mis en évidence un by-pass important de la surface active par les réactifs, ce phénomène étant accru par la faible surface active de la PB S. Après une campagne d'essais destinée à identifier les paramètres en cause, une seconde version de la mono-cellule S intégrant des mesures correctives a été réalisée. Cette mono-cellule, actuellement au banc d'essai (**Figure 3**), présente un by-pass acceptable. Les premières courbes de polarisation montrent des performances encourageantes, c'est-à-dire très proches d'un design conventionnel de grande surface.

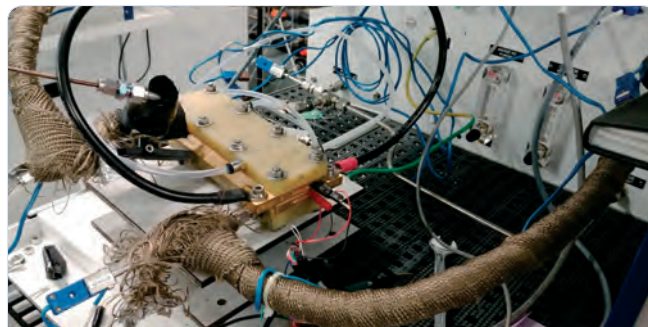


Figure 3 : Mono-cellule « S » sur banc d'essai pour validation de la fluïdique et mesure des performances électrochimiques dans différentes conditions de température, d'humidité et de pression.

Développement du collage des plaques bipolaires

Le développement de la technologie de collage a pour but de se passer du dispositif de serrage mécanique du stack et ainsi de limiter sa masse et son volume en collant les PB S entre elles. Une dizaine de colles et adhésifs ont été sollicités en cisaillement au moyen d'une machine de traction et d'éprouvettes en inox (matériau des PB) et en PEN (matériau des renforts d'AME) pour évaluer les collages inox/inox, inox/renfort et renfort/renfort. Enfin, un dispositif a été conçu et réalisé (**Figure 4**) pour solliciter les colles et adhésifs en traction ou sur des géométries de nervure réalistes ainsi que pour tester l'étanchéité de tels collages.

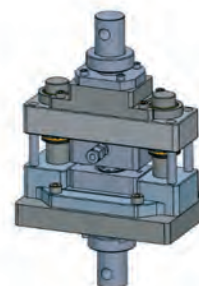


Figure 4 : Dispositif de test de traction et d'étanchéité pour des nervures collées.

Développement d'un système PAC démonstrateur de puissance 1 kW

Ce développement vise d'abord l'étude d'un premier système démonstrateur 1 kW basé sur la plaque bipolaire « X » existante puis, dans un second temps, l'intégration de la pile « S » 1 kW dans le système démonstrateur. Les résultats avec la plaque bipolaire « X » existante sont résumés ci-après.

Pré-dimensionnement du système

Une étude de l'état de l'art des systèmes PEMFC de type aéronautique et des besoins exprimés au niveau industriel ont permis de définir les spécifications fonctionnelles du système PAC (ex : température ambiante comprise entre -40 °C et +55 °C). Le pré-dimensionnement du système pile (nombre de cellules,

température de pile, pression de fonctionnement, humidité) a ensuite été réalisé au moyen d'un outil logiciel interne (**Figure 5**). Cet outil est alimenté par des modèles de composant adaptés à la faible puissance et par un modèle de réponse de pile recalé au moyen de mesures sur banc d'essai dans les conditions opératoires visées par le projet (**Figure 6**).

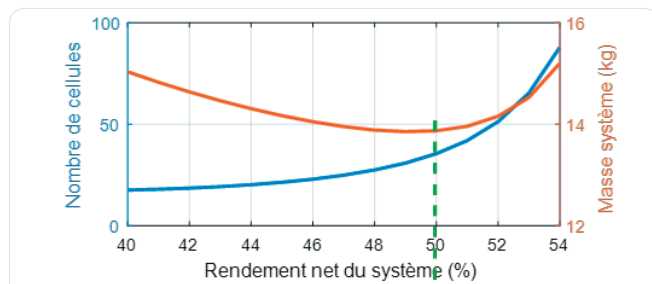


Figure 5 : Exemple de donnée de sortie du code OSS : nombre de cellules et masse du système pile incluant le stockage hydrogène en fonction du rendement système. Ici, seule la tendance de la courbe de masse doit être considérée. La masse est minimum pour un nombre de cellules optimal.

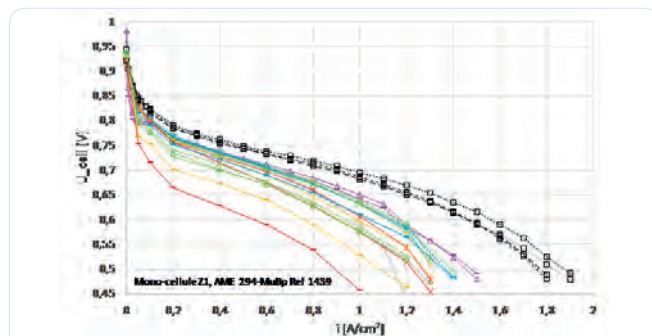


Figure 6 : Courbes de polarisation (tension en fonction de la densité de courant) mesurées sur mono-cellule pour différentes conditions d'humidité, de température pile, de pression et de stoechiométrie.

Architecture fluide et thermique

L'architecture retenue pour la ligne hydrogène est de type « ping-pong » et fait l'objet d'un brevet. Elle permet une gestion flexible de l'humidité de la pile, paramètre essentiel pour la performance électrochimique, et elle devrait permettre de limiter la masse et le volume des organes traditionnellement dédiés à l'humidification. Un compresseur commercial a été approvisionné et caractérisé sur banc pour des températures ambiantes allant de -40 °C à +55 °C (**Figure 7**). Une analyse multicritères de différents fluides caloporteurs a permis de retenir le plus adapté aux spécifications. Le diamètre des conduites de caloporteurs résulte d'un calcul d'optimum entre la masse du caloporteur et les pertes de charges. Ces dernières se traduisent en masse additionnelle du système PAC et du stockage d'hydrogène. Une pompe caloporteur a été sélectionnée et est en cours de caractérisation. La régulation thermique de la ligne caloporteur est en cours d'étude.

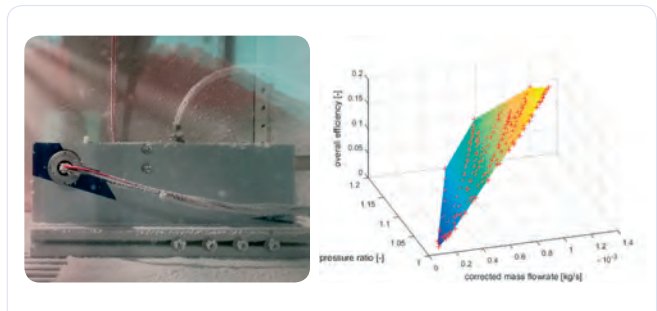


Figure 7 : Compresseur d'air testé en enceinte climatique à -40 °C et cartographie du compresseur issue des essais.

Composants d'assemblage du stack

Les composants d'assemblage envisagés pour la pile S consistent en des plaques terminales de type PCB intégrant le collecteur de courant, l'interconnexion électrique en série/parallèle des stacks, tout ou partie de l'électronique de puissance ainsi que la fonction de serrage mécanique du stack. L'intégration de multiples fonctions aux plaques terminales vise à réduire la masse, le volume et le coût du système pile. Pré-qualifié lors d'un projet antérieur sans empilement, ce concept doit ici être développé jusqu'au démonstrateur de pile S multi-stack.

Afin d'anticiper ce développement, les composants d'assemblage du stack X sont également conçus autour de plaques terminales de type PCB avec collecteur de courant intégré. De plus, une démarche de créativité a été menée pour identifier de nouvelles solutions de serrage mécanique alternatives aux tirants métalliques classiques. Des fibres synthétiques ont été retenues pour un serrage par sangles. Deux matériaux synthétiques ont été identifiés, dont un a subi des premiers tests sur machine de traction. Un nouveau système de mise en tension des sangles a été conçu puis réalisé par impression 3D et enfin testé avec sangle. L'effort de serrage cible a été atteint, pré-validant ce nouveau concept. Une solution intermédiaire basée sur des tirants métalliques, des plaques PCB multifonction et des composants d'assemblage optimisés topologiquement a été retenue pour le démonstrateur.

Architecture électrique

Une pré-étude multicritères comparant différents types d'hybridation pile/batterie a mené à un choix d'architecture électrique de type prolongateur d'autonomie avec un convertisseur en sortie de PAC. Cette architecture offre une grande flexibilité en termes de dimensionnement de la PAC et de la batterie et permet ainsi de s'adapter à une multitude d'applications, conformément au cahier des charges du projet. Un convertisseur sur mesure basé sur de tous nouveaux composants de puissance commerciaux à haut rendement (jusqu'à 96%) est en cours de développement. Ce convertisseur a un potentiel élevé en termes de réduction de consommation énergétique,

de masse, de volume et de coût par rapport à un convertisseur traditionnel. Une stratégie de pilotage de ces composants de puissance a été développée. Des briques élémentaires de ce convertisseur ont été testées avec succès. Un démonstrateur de convertisseur délivrant la pleine puissance est en cours de fabrication. La stratégie d'hybridation PAC/batterie est en cours de développement.

Architecture contrôle-commande

Une analyse de l'état de l'art des systèmes de contrôle-commande a été menée pour identifier une solution adaptée à la gamme de puissance PAC 100 W – 1 kW. Une solution basée sur un nano-ordinateur commercial a été retenue comme étant le meilleur compromis en termes de masse, de volume, de coût, de consommation énergétique et d'autres besoins fonctionnels (programmation, câblage, archivage...). Le logiciel a été adapté afin de répondre aux spécifications et de permettre l'ajout de nouvelles fonctions, telles qu'un dispositif d'archivage des données et un serveur http pour l'interface Homme-Machine (IHM). Une carte électronique spécifique au système a été développée pour assurer les fonctions non présentes sur le nano-ordinateur (communication CAN, convertisseurs analogique/numérique, horloge temps réel, etc.). La validation de tous les composants unitaires ainsi que de la communication entre les différents organes et programmes a été réalisée. L'ensemble doit encore être intégré puis testé dans le système PAC complet. En comparaison avec les solutions utilisées antérieurement sur des PAC de puissance supérieure, la solution de contrôle-commande choisie permet de gagner un ordre de grandeur en masse, en volume, en coût et en consommation électrique.

BILAN DE VALORISATION

Brevets

- Brevets déposés en 2018 et 2019 : 1

Publications et congrès

- Aucune.

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

Les principales étapes jusque fin 2019 sont : définition de l'AME S suite aux essais mono-cellule, fabrication des PB S, étude et qualification des composants d'assemblages de la pile S, fabrication et qualification de la pile S ; étude, réalisation et qualifications élémentaires des architectures fluide et thermique, électrique, contrôle-commande et des composants d'assemblage du stack X, qualification du système PAC 1 kW avec le stack X puis avec la pile S.

La poursuite des travaux au-delà de ce projet viserait l'intégration du démonstrateur dans une application type drone. Ceci nécessiterait d'étudier l'intégration mécanique, thermique, fluide, électrique et contrôle-commande du système PAC dans l'application en parallèle de la montée en TRL du démonstrateur lui-même. Dans cette optique, la gestion thermique du système PAC et la résistance aux vibrations/accélérations/inclinaisons (compréhension des phénomènes, optimisation...) devront être abordées. Les travaux sur le collage et le serrage par sangle pourraient également être poursuivis pour améliorer et fiabiliser le système.

NOUVELLES COLLABORATIONS

- Contact avec un fabricant de drones professionnels.

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Brevets potentiels : ~ 5.
- Publications et congrès :
 - WHTC 2019 Tokyo, Japon, juin 2019 : abstract accepté, poster.
 - FCS 2019 Long Beach, USA, novembre 2019 : abstract soumis.

STATUQUEAU

ÉTAT ET QUANTITÉ D'EAU DANS LES ÉLECTRODES DE PEMFC

Laboratoires impliqués :

- CEA-Liten / DEHT et DTNM
- CEA-INAC

Auteurs : A. MORIN, J. LEE, S. ESCRIBANO, F. MICOUD, L. JACQMIN, P. SCHOTT, L. GUETAZ, G. GEBEL, S. LYONNARD

L'ESSENTIEL

Première mesure de l'humidité et de la quantité d'eau liquide dans les électrodes de PEMFC par une nouvelle technique de diffusion de rayonnements à l'aide des grands instruments.

Une nouvelle technique basée sur la diffusion de rayonnement neutron et synchrotron a été développée afin d'avoir accès aux conditions locales lors du fonctionnement, jusqu'alors inconnues, des électrodes de pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

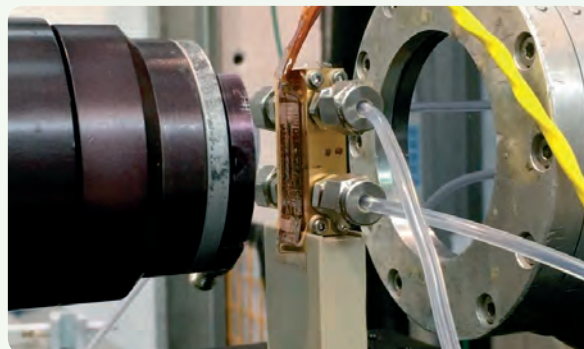


Image d'une pile à combustible sur la ligne de diffusion de neutrons de l'Institut Laue-Langevin

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Contexte et état de l'art

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est un dispositif de conversion d'énergie écologique alternatif visant à remplacer les moteurs à combustion interne. Elle génère de l'électricité et de la chaleur à partir d'hydrogène et d'oxygène de l'atmosphère, produisant de l'eau comme seul produit. Comparés aux véhicules électriques alimentés par batteries, les véhicules à pile à combustible offrent, pour un coût similaire, une plus grande autonomie et un temps de charge beaucoup plus rapide.

Toutefois, afin de devenir abordable pour le plus grand nombre et pouvoir concurrencer significativement les technologies existantes, des progrès doivent être réalisés en termes de coût, de performances et de durée de vie, en particulier au niveau de l'électrode où se déroule la conversion électrochimique. Ce composant reste toutefois encore très mal connu alors qu'il joue un rôle majeur dans le fonctionnement et le vieillissement. L'amélioration de la PEMFC doit nécessairement passer par une meilleure connaissance et description des phénomènes se déroulant dans l'électrode. En particulier, les conditions locales en fonctionnement, et notamment, l'humidité et la quantité et l'activité de l'eau, ne sont pas connues alors que tous les mécanismes élémentaires (physiques, chimiques, électrochimiques)

en dépendent. Pour cette raison, de nombreux efforts ont été consentis par différents groupes de recherche dans le monde pour avoir accès à ces informations. Si d'importants progrès ont été accomplis grâce aux techniques d'imagerie par neutron et rayons X synchrotron, aucune quantification n'a été possible jusqu'à présent. Ceci est dû à la nanostructure complexe de l'électrode ainsi qu'à sa finesse, de l'ordre de 10 μm .

Objectif

L'objectif de ce projet est de développer une technique de caractérisation permettant d'avoir enfin accès à cette donnée fondamentale pour la compréhension et l'amélioration de la PEMFC qu'est l'humidité et la quantité d'eau liquide dans une électrode.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Implication de l'utilisation des grands instruments

Ce projet s'est étalé sur plusieurs années en raison de l'organisation imposée par le mode de fonctionnement et la disponibilité des grands instruments nécessaires à ces caractérisations. Pour avoir accès à ce type d'instrument il convient de faire des demandes de temps, qui ont lieu deux fois par an. Ces demandes de temps sont en compétition avec d'autres et sont évaluées par un panel d'experts internationaux.

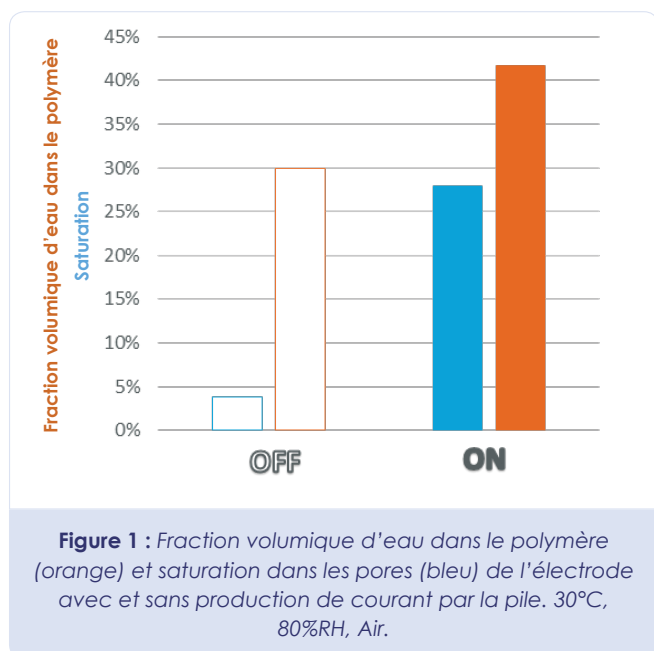
Ainsi, l'accès à ce type d'infrastructure n'est pas garanti et repose sur sa qualité scientifique et son intérêt sociétal. Toutes nos demandes ont été acceptées sauf une et nous avons bénéficié chaque année de quelques jours de temps de faisceau pour conduire nos expériences. Au regard de la difficulté des mesures *operando* d'une pile à combustible, le temps alloué est finalement assez modeste. Ainsi, les expériences doivent être préparées avec soin. En outre, elles génèrent une grande quantité de données dont la méthode d'analyse est complexe et longue à mettre en place. Le processus itératif requis pour développer la technique est donc délicat et s'étend sur plusieurs années.

Définition et mise en place des méthodes

L'idée générale du projet est d'utiliser les techniques de diffusion de rayonnement pour évaluer les conditions locales dans les électrodes de PEMFC. Plusieurs possibilités étaient envisageables ou sont apparues en cours de projet grâce aux améliorations des instruments. En particulier, les mesures ont été envisagées en utilisant les neutrons ou les rayons X. La première partie du projet a consisté à définir les méthodes, concevoir les expériences, et les moyens de caractérisations (banc et cellule) et faire les demandes de temps de faisceau. Les cellules de pile ont ensuite été fabriquées et validées.

Mesures préliminaires sur électrodes épaisses

Les premières expériences ont permis de démontrer la faisabilité avec les neutrons sur des électrodes très épaisses (100 μm) par rapport à celles employées dans les prototypes réels. Ainsi, nous avons pu déterminer l'humidité relative et la quantité d'eau dans le polymère et dans les pores de l'électrode, à une température proche de l'ambiante (30°C) (**Figure 1**). Les techniques développées permettent en outre d'avoir accès à des informations sur la nanostructure de l'électrode, et donc de suivre son évolution au cours du vieillissement.



Comparaison avec les techniques d'imagerie

Afin de valider nos mesures, nous avons réalisé des expériences de radiographie neutron. En outre, nous avons conçu une cellule pour faire de la tomographie simultanée neutrons et rayons X afin d'avoir une information 3D sur la répartition d'eau liquide lors du fonctionnement. À l'heure actuelle, seule une information 2D est accessible grâce à la radiographie. Ces techniques d'imagerie nous permettent de mieux comprendre les mesures réalisées par diffusion de rayonnement et d'avoir une cartographie plus complète du fonctionnement de la PEMFC.

Mesures sur électrodes fines

Les mesures sont ensuite réalisées sur des électrodes d'épaisseur plus proches (40 μm) des systèmes applicatifs, à la fois avec les neutrons et les rayons X. Nous avons démontré la possibilité d'extraire des mesures locales par rayons X avec un faisceau de 3 μm . Il est ainsi envisageable d'étudier des électrodes d'une épaisseur de 10 μm .

Mesures en conditions réelles

En 2019, des mesures sont prévues dans les températures nominales de fonctionnement d'une PEMFC, à savoir entre 70 et 80°C avec des électrodes de l'ordre de 10 μm d'épaisseur.

Conclusion

Nous avons donc pu atteindre les objectifs fixés au cours du projet. Les techniques sont maintenant en cours d'amélioration afin d'accroître les résolutions spatiales et temporelles dans une large gamme de conditions opératoires.

BILAN DE VALORISATION

Brevets

- Aucun brevet déposé à ce jour.

Publications

- J. Lee, S. Escibano, F. Micoud, S. Rosini, A. Tengattini, D. Atkins, G. Gebel, S. Lyonnard, A. Morin, Neutron imaging of operando fuel cell with novel membrane, To be submitted to JPS
- J. Lee, N. Martinez, S. Escibano, F. Micoud, L. Porcar, G. Gebel, S. Lyonnard, A. Morin, Probing local conditions in PEMFC catalyst layer using Small Angle Neutron Scattering, To be submitted to JES

Publications

- ASCoF Spring conference (05/2018, Paris): Oral
- YPF (06/2018, Séoul): Oral
- Gordon Research Conference (07/2018, USA): Poster
- ILL user meeting (10/2018, Grenoble): Poster & Oral
- "Measurement of water activity and content in PEMFC catalyst layer using Operando small angle

scattering”, FDFC (02/2019): 2 oraux

- EVS32 (05/2019, Lyon): Oral
- ECS Fall meeting (10/2019, USA): Oral

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

Les techniques développées sont mises en œuvre dans le cadre d'un projet Européen FCH-JU intitulé PEGASUS et démarré début 2018. L'objectif est d'aider au développement d'électrodes sans matériaux nobles, et donc moins onéreuses que celles actuellement utilisées.

NOUVELLES COLLABORATIONS

Les études menées dans ce projet ont permis d'établir de nouvelles collaborations avec :

- le National Institute of Standards and Technologies (NIST) aux Etats-Unis pour des mesures en imagerie de neutron dans le cadre du Fond Thomas Jefferson.
- L'ILL avec une thèse commune prévue à partir d'octobre 2019 pour étudier la dégradation des électrodes avec la nouvelle technique développée

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Montage projet Européen FCH-JU, appel 2019 pour étudier l'effet de la structure de l'électrode sur le fonctionnement.
- Projet ANR dans le cadre de l'Appel à Projets de Recherche Collaborative – International, Franco-Suisse avec le Paul Scherrer Institut (PSI) pour améliorer la technique avec les rayons X et étudier l'influence des autres composants du cœur de pile sur le fonctionnement des électrodes.



TÉMOIN

OUTILS ET MÉTHODOLOGIE : DE L'ÉTUDE D'OPPORTUNITÉ AU PILOTAGE D'UN SYSTÈME MULTI-ÉNERGIES DANS UN TERRITOIRE

Auteurs : C. BOURASSEAU, A. RUBY, R. BAVIERE, M. VALLEE, G. PICHENOT, L. HA DUY, F. BOURRY, C. PAULUS

L'ESSENTIEL

Les enjeux associés à la planification et l'évolution des systèmes énergétiques à l'échelle des territoires sont de plus en plus nombreux et complexes : multi-échelles spatiale et temporelle, multi-énergies, multi-technologies, multi-acteurs, stockage, ...

Une approche méthodologique cohérente (de la planification à l'opération) et des outils de simulation et optimisation interopérables sont nécessaires !

Laboratoires impliqués :

- CEA-Liten / DTBH et DTS



BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Contexte

Le projet TEMOIN s'inscrit dans le contexte de l'évolution des systèmes énergétiques à l'échelle d'un territoire (quartier, métropole, communauté de communes, région). Le recours croissant aux EnR&R et l'évolution des besoins nécessitent le développement et l'opération de moyens de flexibilité comme par exemple les systèmes de stockage électrique, gaz ou thermique pour pallier le problème de l'intermittence de ces sources EnR&R. Ce contexte d'évolution technique est aujourd'hui associé à l'évolution des responsabilités en matière de compétence énergétique et de volonté des acteurs territoriaux de mieux maîtriser les systèmes énergétiques et leur fonctionnement.

La complexité croissante de ces systèmes (multi échelles, multi sources, multi-vecteurs, multi technologies) impose l'utilisation d'outils de simulation permettant d'évaluer et d'optimiser :

- Le modèle de valorisation économique du système ;
- Les choix technologiques et leur dimensionnement ;
- Les performances de technologies innovantes dans une intégration systémique ;
- La stratégie d'opération du système ;

- La planification des investissements.

En effet, la grande diversité des solutions, leur hybridation et leur pilotage rendent les décisions complexes et nécessitent une aide qui doit être apportée par des outils numériques capables d'explorer en un temps acceptable le champ des solutions.

Une fois le système en exploitation, ces outils numériques peuvent également être utilisés comme outil de pilotage permettant l'optimisation de la gestion du système énergétique.

Les échelles de territoire considérées dans ce projet sont variées (**Figure 1**) et les questions qui peuvent se poser diffèrent d'une échelle à une autre.

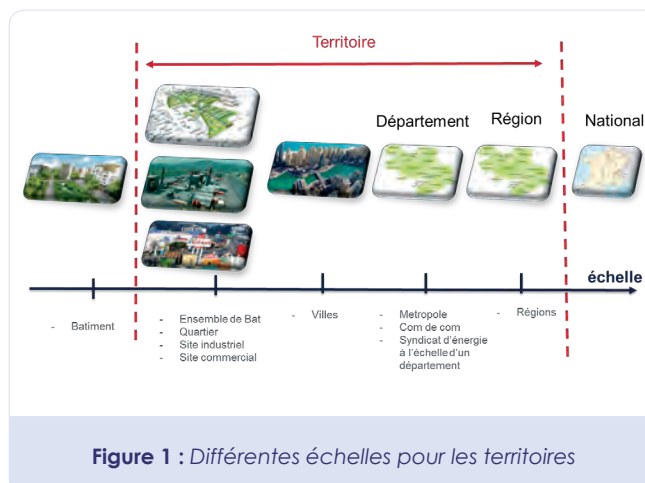


Figure 1 : Différentes échelles pour les territoires

Objectifs du projet

Le projet TEMOIN, porté par le CEA/LITEN, débuté en septembre 2017 a pour ambition :

- D'aboutir à une proposition méthodologique basée sur des outils de modélisation/simulation/optimisation pour accompagner les territoires dans la transition énergétique ;
- De favoriser l'interopérabilité des différents outils utilisés ou développés au LITEN

L'atteinte de ces objectifs passe par une analyse poussée de l'état de l'art des outils de modélisation des systèmes énergétiques afin d'identifier les enjeux principaux et l'apport des équipes du LITEN sur le sujet.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Identification des enjeux

Le travail d'état de l'art des outils et méthodes existantes, réalisé en début de projet à travers l'analyse de publications de référence ([CONNOLLY], [MANCARELLA], [HERBST], ...), a permis d'identifier les enjeux principaux pouvant constituer les axes stratégiques de travail et de réflexion des équipes du LITEN :

- La capacité à avoir une approche cohérente (méthodes, outils, modèles) depuis l'étude d'opportunités jusqu'au pilotage de systèmes énergétiques ;
- La représentation de systèmes multivecteurs (thermique-électrique-gaz) ;
- La capacité à associer des modèles fins et la commande optimale ;
- La modélisation MILP (Mixed Integer Linear Programming) pour l'optimisation du dimensionnement et du pilotage ;
- La capacité à prendre en compte la flexibilité des besoins dans les simulations ;
- Intégrer la dimension environnementale à l'optimisation des systèmes.

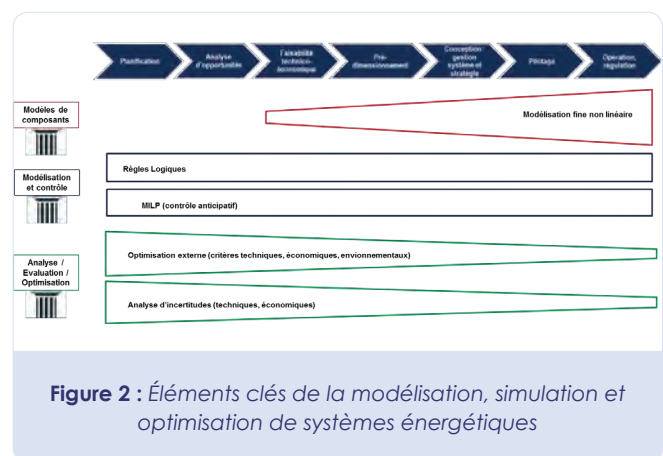
Si la variété des objectifs et des moyens mis en œuvre exclut a priori la possibilité pratique d'élaborer un seul outil pour couvrir l'ensemble de ces besoins, il existe un enjeu fort à :

- Mieux comprendre les apports et les limites des différents environnements actuellement utilisés au LITEN ;
- Harmoniser autant que possible les méthodes et les pratiques ;
- Exploiter les synergies et les mutualisations possibles entre les outils.

Résultats – État d'avancement

L'état de l'art réalisé et l'analyse des différents outils et des développements en cours au LITEN a permis de clarifier le positionnement méthodologique et d'initier un travail visant à favoriser l'interopérabilité entre les outils existants, en particulier ODYSSEY (évaluation technico-économique), SPIDER (évaluation et opération de systèmes électriques), MORE (contrôle prédictif), PEGASE (plateforme d'intégration de modèles)

La **Figure 2** illustre de façon simplifiée les éléments clés des méthodologies utilisées aux différentes étapes de définition et d'opération d'un système énergétique pour les trois piliers de la modélisation, simulation et optimisation que sont (i) les modèles de composants, (ii) la modélisation des contrôles et (iii) l'analyse, l'évaluation et l'optimisation des systèmes.



L'analyse méthodologique a également permis d'identifier la programmation linéaire mixte (MILP), déjà utilisée au LSED et LSEI pour le contrôle anticipatif de systèmes énergétiques, comme axe de travail stratégique en vue de son utilisation pour l'optimisation du dimensionnement de système multi-vecteurs. En effet, cette approche est complémentaire des approches de pré-dimensionnement mettant en œuvre des règles d'opération logiques et une optimisation du dimensionnement via un algorithme génétique. Dans certains cas multi-énergies complexes intégrant du stockage et nécessitant du contrôle anticipatif, l'approche avec règles de contrôle logiques, utilisées initialement dans ODYSSEY notamment, a pu montrer des limites.

Un travail commun LSEI / LSED d'analyse de l'outil MORE (développée au LSEI) de modélisation MILP pour le contrôle de systèmes électriques intelligents a eu lieu. Ce travail associé à l'analyse de l'état de l'art d'outils de modélisation MILP a permis d'initier les spécifications d'un modèleur MILP (PERSEE) pour les systèmes énergétiques multi-vecteurs complexes.

Le travail réalisé au sein du projet TEMOIN s'est appuyé sur différents cas d'études traités par le passage dans les

équipes ou bien correspondant à des cas actuellement en cours de réflexion. Afin de favoriser le partage d'expérience et de connaissances ainsi que l'interopérabilité entre les outils issus du LSED et du LSEI, l'évaluation de l'outil PEGASE (initialement développé pour l'optimisation du pilotage des réseaux de chaleur) par le LSEI a eu lieu sur un cas d'étude thermique/électrique intégrant du stockage.

BILAN DE VALORISATION

Brevets

Le travail en cours n'a pas donné lieu au dépôt de brevets. Néanmoins, une réflexion est en cours sur les modes de valorisation associés aux outils de modélisation et simulation de systèmes énergétiques.

Publications et congrès

- **Publication 1** : "A review of environmental assessment methodology of hybrid energy system simulation software", H. SHARMA, E. MONNIER, G. MANDIL, P. ZWOLINSKI, S. COLASSON, 2018, 26th CIRP Life Cycle Engineering (LCE) Conference.
- **Publication 2** : "Advanced Management of a Multi-Energy Production Plant for District Heating", N. LAMAISON, S. COLLETTE, M. VALLEE, R. BAVIERE, 2018, 4DH Conference.

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

Suite au travail mené en 2017 et 2018, les perspectives suivantes ont été identifiées et feront l'objet du travail en 2019 dans le cadre du projet TEMOIN.

Dans la continuité du projet TEMOIN en 2019, les actions suivantes seront poursuivies :

- **État de l'art** : dans la continuité de la première année, les outils et méthodes traitant de l'évaluation des systèmes énergétiques feront l'objet d'une revue à travers la littérature scientifique disponible, très riche ces dernières années.
- **Approche méthodologique** : l'un des objectifs du projet reste méthodologique. L'analyse des questions posées à l'échelle territoire, des méthodes et outils et de l'interopérabilité permettra d'aboutir à une proposition méthodologique cohérente au niveau du LITEN.
- Continuité de la thèse d'Hemant Sharma ayant pour objectif d'intégrer la **dimension environnementale** à l'optimisation des systèmes. Dans un premier temps, la méthodologie sera déterminée puis une mise en pratique sur un outil CEA sera envisagée.
- Approche de **modélisation MILP** : Spécification et initiation du développement d'un modèleur MILP (PERSEE) pour le dimensionnement et le pilotage

de systèmes énergétiques multi-vecteurs, en collaboration avec le LSEI

En parallèle, les actions suivantes ont été lancées fin 2018 ou seront lancées en 2019 et contribueront à préciser la proposition méthodologique du LITEN vis-à-vis des systèmes énergétiques à l'échelle d'un territoire:

- Démarrage de la thèse d'Étienne Cuisinier : «Méthode d'aide à la décision pour la recherche de l'architecture optimale d'un système énergétique multi-vecteur énergétique». Cette thèse traite de l'utilisation de la programmation linéaire pour la planification et l'optimisation des systèmes énergétiques à l'échelle d'un territoire.
- Stage ENERGYPLAN vs. MILP en 2019 : ce stage a pour objectif la comparaison de l'approche MILP et d'une approche par la simulation (à travers l'utilisation de l'outil ENERGYPLAN) pour l'évaluation de système énergétique multi-vecteurs
- Prise en compte des incertitudes : Le travail de thèse d'Amelia NADAL (démarrée fin 2016) traitant des incertitudes (propagation, optimisation robuste) associées au dimensionnement et au pilotage de systèmes énergétiques contribuera à la proposition méthodologique du LITEN.

D'une manière générale, les travaux initiés continuent et contribuent à définir une stratégie intégrée et cohérente de développement pour les outils logiciels du LITEN en lien avec les systèmes énergétiques, en particulier à l'échelle des territoires.

NOUVELLES COLLABORATIONS

- **Collaboration 1** : Laboratoire G-SCOP pour l'encadrement de la thèse d'Étienne Cuisinier
- **Collaboration 2** : Laboratoires G2ELAB et GIPSA-lab pour l'encadrement de thèse d'Amelia NADAL
- **Collaboration 3** : Autres laboratoires du LITEN

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- ECOS 2019, (International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy) - "An efficient co-simulation and control approach to tackle complex multi-domain energetic systems: concepts and applications of the PEGASE platform", M. Vallée et al.
- Les travaux de thèse (H. Sharma, E. Cuisinier, A. Nadal) associés au projet TEMOIN donneront lieu à des publications dans des revues scientifiques ou à la participation à des conférences.
- Les cas d'étude multi-énergies évalués par les différents outils du LITEN pourront également donner lieu à des publications scientifiques et contribueront à valoriser les activités du LITEN sur le sujet de l'évaluation (dimensionnement et pilotage) des systèmes énergétiques complexes.

TRICYCLE

THERMODYNAMIC COMBINED CYCLE FOR COOLING AND ELECTRICITY PRODUCTIONS

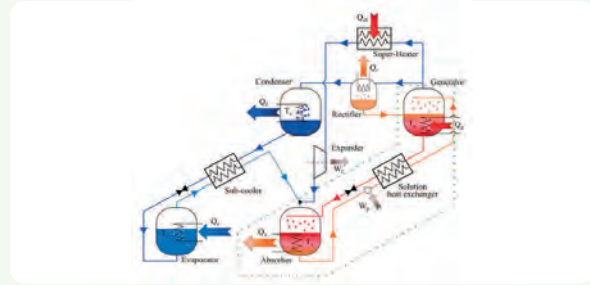
Laboratoires impliqués :

- LOCIE
- CEA-Liten
- L2ST

Auteurs : N. VOELTZEL, H.T. PHAN, B. STUTZ, N. TAVERON, B. GONZALEZ, F. BOUDEHENN, N. LE PIERRES & M. WIRTZ

L'ESSENTIEL

Le projet TRICYCLE vise à l'étude et au développement d'un cycle thermodynamique de valorisation de la chaleur pour la production combinée de froid et d'électricité de petite puissance (5 kW de froid, 1 kW d'électricité) valorisant une source de chaleur à basse température (80 à 160°C) pouvant être de la chaleur fatale industrielle, des réseaux de chaleur ou du solaire thermique non concentré.



Architecture permettant la production conjointe de froid et d'électricité à partir d'une source d'énergie thermique

BILAN

RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

La consommation énergétique des procédés industriels représente une part significative estimée en 2013 à 21%, soit 32 Mtep/an, de la consommation énergétique française. Ainsi, l'efficacité énergétique dans l'industrie devient un des leviers forts vis-à-vis des objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre définis lors de la COP21.

Parallèlement, les rejets de chaleur industriels sont conséquents et pourraient être valorisés sur le réseau de chaleur, mais également via une transformation thermodynamique de cette chaleur en froid et/ou en électricité pour satisfaire d'autres types de besoins sur le site industriel. La chaleur à moyenne température (entre 80 et 160°C) peut, en effet, être utilisée pour produire un effet frigorifique à travers des machines trithermes comme les pompes à chaleur à absorption ou pour produire de l'électricité à l'aide de machines motrices dithermes tels que les ORC («Organic Rankine Cycle»).

Le projet TRICYCLE vise à l'étude et au développement d'un cycle thermodynamique de valorisation de la chaleur pour la production combinée de froid et d'électricité de petite puissance (5 kW de froid, 1 kW d'électricité). Il s'agit d'un cycle unique et non de la juxtaposition de deux machines (froid + électrogène), ce qui en fait un système particulièrement innovant.

Spécifiquement, le projet a pour objectif de lever les principaux verrous techniques permettant à terme la réalisation d'un prototype et notamment : les niveaux de pression acceptable pour le fonctionnement et les différents composants, la compatibilité chimique des composés avec l'ammoniac et l'ammoniaque, la régulation liée à une production conjointe de deux types d'énergies, la taille des composants pour les puissances ciblées (quelques kW) éloignés des tailles des cycles ORC ou des machines frigorifiques historiquement développés, la qualité de la vapeur de fluide frigorigène générée qui conditionne les performances globales et l'architecture thermodynamique, associée à un critère de performance globale du système. Ces différents verrous ont été abordés selon les trois axes principaux détaillés ci-après.

DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Étude thermodynamique du cycle combiné :

Un modèle numérique a été développé sous EES¹, afin de quantifier les performances thermodynamiques du cycle de production combinée de froid et d'électricité. La configuration du cycle «en parallèle» a été retenue pour ce projet (**Figure 1**), en raison de sa modularité. Dans un premier temps, l'expandeur a été représenté de façon simplifiée, à partir d'un rendement isentropique. L'influence de l'efficacité des différents échangeurs sur les performances du cycle a été mise en évidence.

¹ Engineering Equation Solver

D'un point de vue exergetique, le fait de privilégier la production de froid au détriment du travail a un impact faible sur la performance du cycle.

Dans un second temps, un modèle détaillé de l'expandeur a été développé, validé avec des données issues de la littérature et intégré au modèle global qui devra être validé expérimentalement.

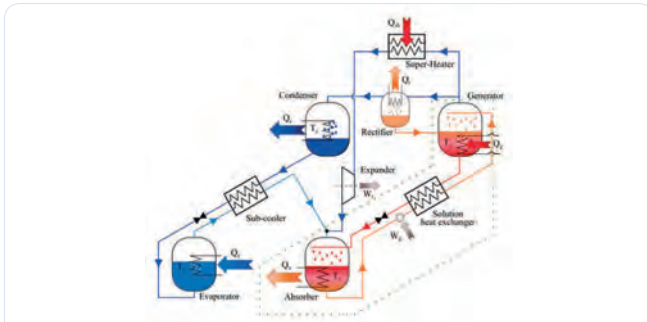


Figure 1 : Cycle combiné de production de froid et d'électricité par procédé à absorption (Configuration « parallèle »)

Étude des technologies d'expandeur

A l'heure actuelle, il n'existe aucun organe d'expansion directement adapté au projet (compatibilité fluide et puissance). Afin d'identifier les technologies prometteuses, une analyse bibliographique et statistique a été réalisée et a permis la constitution d'une base de données (machines réellement testées, pour différents fluides et différentes technologies). Autour d'une puissance de 1 kW électrique, la technologie volumétrique à spirales (« scroll ») est la technologie dominante. La technologie de type turbomachine (« turbine ») semble possible même si les performances restent à confirmer d'un point de vue quantitatif. Ces deux technologies sont testées et comparées dans le cadre du projet via la conception et la mise en œuvre de deux installations permettant chacune de tester une technologie. Les essais concernant la technologie turbomachine, comparés à ceux issus de la base de données, ont permis une première démonstration technologique de la possibilité de déploiement d'une

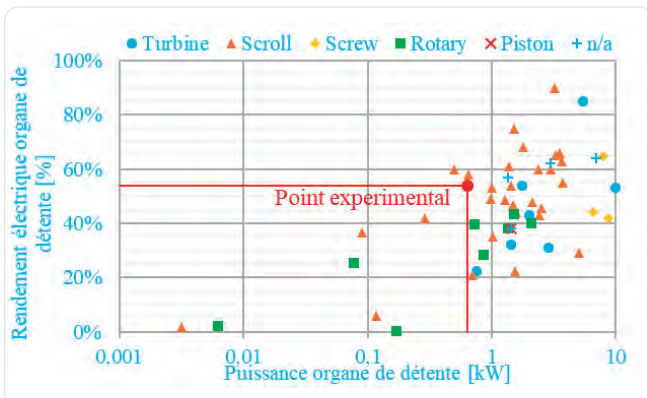


Figure 2 : Superposition du point expérimental optimal obtenu et de la répartition des points de la base de données

turbomachine avec un rendement comparable à celui atteint sur une technologie dominante (scroll) à petite échelle (**Figure 2**).

Suite à ces études, un appel d'offres d'organe de détente a été lancé en novembre 2018. L'offre d'un fournisseur de technologie « turbine » a été ensuite retenue. Le montage d'un prototype du cycle combiné peut être ainsi réalisé en 2019.

Étude de nouveaux composants pour le cycle à absorption

Modification et adaptation du prototype existant

La conception globale du prototype de machine à absorption $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ existant (financé par ICF 2010) a été revue de manière à permettre l'intégration de nouveaux composants et de compléter ou mettre à niveau l'instrumentation en place (**Figure 3**). L'absorbeur a été remplacé et la réserve de solution associée augmentée en volume pour permettre une plus grande flexibilité d'utilisation. De nouvelles technologies de composants (détendeur thermostatique, pompe à solution à engrenage à entraînement électromagnétique, rectificateur brasé cuivre avec traitement de surface pour la compatibilité avec l'ammoniac) ont été mises en œuvre afin d'être évaluées expérimentalement. L'instrumentation en place a été ré-étalonnée et mise à niveau lorsque nécessaire. La future intégration d'un nouveau générateur de vapeur a été prévue en parallèle de l'ensemble actuel de génération de vapeur réadapté en conséquence.

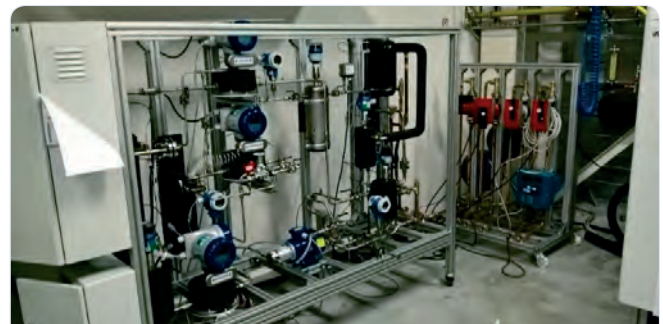


Figure 3 : Prototype adapté de machine à absorption

Développement d'un nouveau générateur de vapeur :

La performance des machines de production de froid par absorption $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ dépend sensiblement de la pureté du réfrigérant (NH_3) en entrée du condenseur. L'ensemble actuel de génération de vapeur (plaques noyées – séparateur – rectifieur à plaques) est une solution industrialisable compacte intéressante pour les températures réduites de source chaude, mais les performances se dégradent lorsque cette température augmente. L'utilisation d'un générateur à films ruisselants permettant une pré-rectification de la vapeur offre des perspectives intéressantes pour pallier ce problème, notamment en termes de compacité.

Un prototype a été conçu dans ce sens et les consultations lancées fin 2017 pour une fabrication en 2018 (**Figure 4**). Le montage, l'instrumentation et la caractérisation du composant sont planifiés au cours du premier semestre 2019. En parallèle, un modèle numérique décrivant les transferts de masse et de chaleur au sein des générateurs à plaque et films ruisselants a été développé. Sa validation sur des configurations similaires est en cours. Différentes stratégies de calcul sont à l'étude pour permettre la convergence en présence de films liquides s'écoulant à contre-courant de la vapeur. Les résultats expérimentaux obtenus sur le prototype permettront de valider le modèle qui sera alors utilisé pour concevoir un composant optimisé.

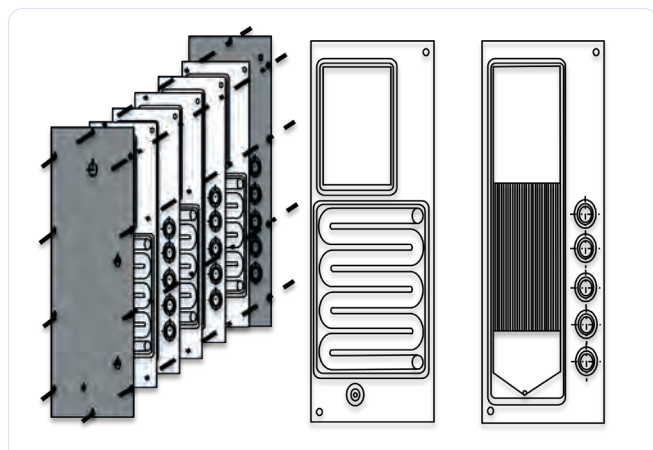


Figure 4 : Prototype de générateur à plaque et films ruisselants développé dans le cadre du projet.

BILAN DE VALORISATION

Brevets

- Dispositif de régulation de la charge fluide en circulation dans un système basé sur un cycle de Rankine, demande de brevet n° 1757413, déposée le 02.08.2017, inventeurs : Arnaud LANDELLE & Nicolas TAVERON

Publications et congrès

- Landelle A., Tauveron N., Haberschill P., Revellin R., Colasson S., Organic Rankine cycle design and performance comparison based on experimental database. Applied Energy 204, pp. 1172-1187
- Shyam, Le Pierrès N., Boudehenn F., Perier-Muzet M., Thermodynamic Analysis of Small Scale Cooling and Power Cogeneration Cycle Using Ammonia-Water Couple, présentation orale, conférence SDEWES2017, 4-8 octobre 2017, Dubrovnik, Croatie
- N. Tauveron et al. 2018. Interest of ammonia-water absorption chiller to enhance closed gas turbine performance during peak demand. Comparison with centrifugal chiller. 13th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, Valencia, 18-20/06/2018

- Blondel Q. et al., Etude expérimentale d'un ORC compact pour la conversion de chaleur basse température en électricité, Congrès SFT, Pau, 29/05-01/06/2018.
- A. Gaur, B. Stutz, F. Boudehenn, Performance evaluation of solar assisted absorption machine, JNES 2018, 27 au 29 Juin 2018 Campus de LyonTech-la Doua, Villeurbanne
- Q. Blondel, N. Tauveron, N. Caney, J. Bentivoglio, Experimental study of a compact ORC for low grade heat conversion to electricity, 5th Annual Engine Organic Rankine Cycle Consortium Workshop, Lyon, 2018.

PERSPECTIVES

SUITE DU PROJET

Fort des travaux menés en 2016-2018, le projet TRICYCLE a été prolongé jusqu'au 31/12/2019 avec pour objectif de réaliser l'analyse détaillée et combinée des travaux précédents de manière à établir les spécifications techniques nécessaires à la réalisation d'un prototype opérationnel.

Les objectifs des travaux planifiés en 2019 concernent ainsi :

- La réalisation d'un prototype opérationnel du cycle combiné par l'intégration d'un expander sur le prototype de machine à absorption disponible au L2ST ;
- L'optimisation de l'architecture du générateur de vapeur développé en 2018 ;
- La comparaison des résultats numériques et expérimentaux.

NOUVELLES COLLABORATIONS

- Thèse 2019-2022 : co-encadrée CEA-LOCIE : Étude expérimentale & simulation numérique d'une machine de production combinée de froid et d'électricité, début prévu 10/2019

ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Publication et congrès à venir :
 - A. Gaur, B. Stutz, Shyam, F. Boudéhenn, Ammonia water desorption heat and mass transfer studies in a falling film desorber, submitted to Int.J. Refrigeration, 2019
 - 6 congrès (ICP Japon, SFT Nantes, JNES, HEFAT, ORC, SAC 2019)

PROJETS EN COURS DE L'INSTITUT CARNOT ÉNERGIES DU FUTUR



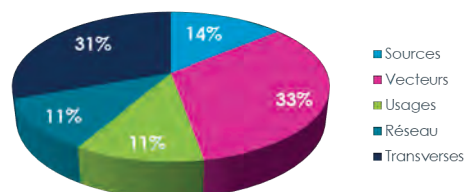
TROIS TYPES DE PROJETS

- Les projets dits de « **ressourcement** » permettent de conserver ou développer une avancée scientifique sur une thématique donnée par rapport à l'état de l'art.
- Les projets dits de « **développement partenarial** » font progresser les technologies de la preuve de concept jusqu'à l'innovation, voire au transfert industriel.
- Enfin, les projet dits « **d'intégration du dispositif Carnot** » sont menés avec d'autres Carnot afin d'associer leurs compétences.

RÉPARTITION DE L'ABONDEMENT

L'abondement du Carnot Énergies du futur est réparti selon cinq axes thématiques. Pour ces axes, les projets visent à développer des sujets, soutenir des preuves de concepts ou encore renforcer des actions existantes en vue de les faire progresser en maturité pour déboucher sur des nouvelles solutions technologiques.

Répartition abondement



25 actions de ressourcement en cours et distribuées dans les cinq axes stratégiques :

Sources d'énergies (2 projets)

- Un projet porte sur les nouveaux matériaux pour cellules photovoltaïques et vise à augmenter les rendements de conversion.
- Un second projet concerne le développement de structures architecturées de couches minces pour la conversion photovoltaïque intégrée à l'habitat.

Vecteurs d'énergie (10 projets)

- Trois projets portent sur la réalisation de piles à combustible innovantes réalisées en suivant les techniques d'impression, ainsi que sur l'étude, la caractérisation fine et le développement de piles à combustible moyenne puissance et compacte.

- Une projet porte sur le refroidissement des batteries par matériau diphasique.
- Un projet vise à développer des composites pour le stockage thermique en collaboration avec l'institut Carnot MICA.
- Une projet cherche à développer la récupération d'énergie par électrodes flexibles.
- Deux projets portent sur la valorisation énergétique des bioressources. Le premier sur la thermochimie, le second sur la gazéification hydrothermale.
- Un projet vise à étudier des batteries lithium « tout solide » à sécurité renforcée.
- Un projet ambitionne de développer le stockage de l'hydrogène dans des molécules organiques.

Usages (3 projets)

- Un projet porte sur l'étude d'un système de refroidissement innovant basé sur le couplage entre un échangeur sec et un réservoir de stockage de chaleur et d'humidité.
- Deux projets visent à optimiser l'efficacité énergétique des « bâtiments intelligents » avec des traitements massifs de données (big data) et le développement de modèles numériques.

Réseaux (1 projet)

- Un projet vise à développer des capteurs associés compatibles avec des systèmes de récupération d'énergie sur substrat souple.

Transverses (9 projets)

- Deux projets portent sur la recherche de nouveaux matériaux pour l'énergie par criblage haut débit de leurs propriétés intrinsèques (big data) et sur la composition d'alliages multicaloriques.
- Un projet étudie les cellules à oxydes solides (SOC), qui fonctionnent soit en pile (production d'électricité) soit en électrolyseur (production d'hydrogène) et visent à optimiser ces systèmes.
- Un projet cherche à réaliser des matériaux métalliques par techniques d'impression 3D pour des applications d'échangeurs de chaleur et connecteurs.
- Un projet vise à améliorer la détection des défaillances de centrales hydroélectriques.
- Un projet ambitionne d'améliorer les cellules solaires par remplacement d'éléments.
- Un second projet vise à développer la modélisation des procédés de cristallisation du silicium.
- Un projet vise à développer un filtre de purification hydrogène original.
- Un dernier projet s'engage dans l'observation et l'étude fine de la matière dans le domaine des matériaux utilisés en photovoltaïque et stockage par couplage de techniques d'analyse et de traitement des données associées.



Les 12 actions de professionnalisation et développement de partenariats concernant les axes stratégiques suivants :

Sources d'énergies (3 projets)

- Un projet porte sur le développement d'un cycle thermodynamique de valorisation de la chaleur pour la production combinée de froid et d'électricité.
- Un autre a pour objectif le développement d'un module souple à base de micro cellules III-V pour application spatiale.
- Le troisième projet porte sur la réalisation d'une preuve de concept d'hydrolienne à pas contrôlé.

Vecteurs d'énergie (2 projets)

- Un projet porte sur la conception d'une base de données des technologies de stockage d'énergie pour améliorer le positionnement et les réponses techniques aux partenaires.
- Un projet vise à permettre d'étendre la durée de vie des batteries lithium-ion.

Usages (1 projet)

- Ce projet porte sur le développement d'une plateforme intégrant à la fois des modèles énergétiques du bâtiment, en lien avec la plateforme réseau de chaleur.

Réseaux (3 projets)

- Un projet envisage de nouvelles approches d'analyse et de validation d'un réseau électrique intelligent par les méthodes holistiques de co-simulation et de simulation temps réel.
- Un second projet porte sur les travaux de modélisation et simulation à l'échelle d'un territoire des modèles énergétiques.
- Le dernier projet vise à réaliser un convertisseur «cluster» multidirectionnel communiquant permettant d'interconnecter, des réseaux DC, AC, du stockage et de la production.

Transverses (2 projets)

- Un projet vise à proposer une méthodologie d'innovation pour renforcer la performance environnementale des projets en amont.
- Un projet vise à développer des nouveaux composants pour l'électronique de puissance haute puissance et fréquences, en lien avec l'institut Carnot LETI.

Autres (1 projet)

- Ce projet vise à faire émerger des idées nouvelles et réaliser un démonstrateur sur des matériaux nouveaux.



CRÉDITS

La recherche



pour l'innovation
des entreprises

Édition : Carnot Énergies du futur, bâtiment GreEn-ER, 21 avenue des martyrs, CS 90624, 38031, Grenoble Cedex 1.

Directeur de la publication : Christian Schaeffer, Directeur du Carnot Énergies du futur.

Conception & Graphisme : Sarah Badji, chargée de communication.


Crédits photos : © CEA-Liten / © P.AVAVIAN / © No Comment Studio - D.GUILLAUDIN / © L.CHAMUSSY / © Pierre JAYET / Laboratoire SIMaP
© Laboratoire G2Elab - © A.CHEZIERES /

© Spiral media - Fotolia.com / © Shutterstock.com - Alexander Rath. / © Pixabay.com / © Paul Fleet - Shutterstock.com / © Tracy Hebden.



Bâtiment GReEn-ER
21 avenue des martyrs
CS 90624
38031 GRENOBLE Cedex 1
FRANCE

 04 76 82 62 93

 contact@energiesdufutur.fr

 www.energiesdufutur.fr

 @CarnotEF

 Institut Carnot Énergies du futur

