



# BILAN DES PROJETS DE RESSOURCEMENT 2013-2014



**La transition énergétique apparaît maintenant comme une évidence et une nécessité.** De plus, selon le scénario tendanciel de l'AIE, malgré un ralentissement, la demande énergétique mondiale devrait croître de 37% d'ici 2040. Pour y répondre et faire évoluer les modèles actuels encore très consommateurs de ressources fossiles, vers les énergies renouvelables, nous nous devons d'encourager l'innovation.

L'innovation, que s'approprient nos entreprises partenaires, se nourrit par la détection et la maturation d'idées nouvelles développées au sein de nos laboratoires. Ce ressourcement amont par la recherche adresse tous les domaines de l'énergie.

Les instituts Carnot fluidifient le transfert de la recherche publique vers le monde industriel, en développant des compétences scientifiques à la pointe des connaissances dans leur domaine de spécialité, ainsi qu'une professionnalisation accrue dans leurs partenariats industriels, en multipliant les liens, en France et en Europe, avec les TPE, PME, ETI et grands groupes de leur secteur d'activité.

L'institut Carnot Énergies du futur encourage et développe ainsi des actions de maturation et de ressourcement dans tous les domaines des nouvelles énergies, pour répondre aux défis sociétaux qui préparent notre monde futur. Ces défis adressent les domaines de production, conversion et usages des énergies, sans oublier les technologies transverses :

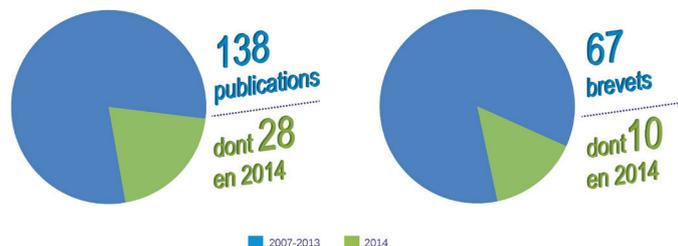
- qui permettent de développer et valider des modèles,
- qui considèrent l'analyse du cycle de vie,
- qui développent des nouveaux matériaux et procédés pour l'énergie.

Ce bilan de ressourcement 2014 donne un résumé des actions de ressourcement et maturation scientifiques soutenues par l'institut Carnot. Les 32 projets rassemblés dans ce bilan sont terminés ou suffisamment avancés pour présenter des résultats tangibles. Ils ont des durées variables comprises entre un et trois ans et couvrent 9 thématiques.

La diversité des thématiques et des projets ne permet pas de tous les citer dans cette introduction. On peut cependant relever que le thème « matériaux avancés pour l'énergie » aborde la problématique des aimants et assemblages dans une perspective d'efficacité énergétique. Des nouvelles technologies de batteries lithium intégrant des nanotubes sont également étudiées. Il faut aussi mentionner les travaux sur les matériaux de stockage hydrogène et la méthanation pour valoriser le mélange de CO<sub>2</sub> et d'hydrogène. Des recherches sont également conduites en partenariat avec d'autres instituts Carnot par exemple sur des mémoires non volatiles et des semi-conducteurs pour convertisseurs d'énergie.

En 2014, 40 projets ont été soutenus avec un budget de 8,3 M€. Ces projets ont fait l'objet d'une valorisation à travers 28 publications et 10 brevets à ce jour. Ces chiffres ne sont pas définitifs, un certain nombre de documents étant actuellement soumis en attente de validation.

Depuis la création de l'institut Carnot Énergies du futur ce sont 113 projets qui ont été soutenus. Ces derniers ont été à l'origine de la publication de 138 articles et 67 brevets. Ces résultats sont le reflet de la capacité des chercheurs de l'institut à valoriser et mettre en commun leurs compétences et développer un très fort potentiel d'innovation dans le domaine des énergies renouvelables, pour un monde plus respectueux de notre environnement.



# QUI SOMMES-NOUS ?

Afin de renforcer le développement de la recherche partenariale entre organismes publics et secteur industriel privé, le gouvernement a mis en place un label « Carnot ». Ce dernier est attribué aux structures de recherche qui ont une expertise scientifique reconnue et un portefeuille d'actions de recherche partenariale conséquent. L'Institut Carnot Énergies du Futur fait donc partie du réseau Carnot français.

## MISSIONS

L'Institut Carnot Énergies du Futur agit pour la recherche et le développement dans le domaine des nouvelles technologies de l'énergie :

### > Il soutient des projets de ressourcement scientifique:

L'institut reçoit un abondement de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce financement est mis au profit des laboratoires de l'institut, en soutenant les projets de ressourcement scientifique sélectionnés. L'objectif est d'enrichir l'expertise des laboratoires afin d'anticiper les transferts technologiques futurs.

### > Il accompagne le transfert technologique de la recherche à l'industrie :

L'institut agit comme une interface entre les laboratoires qu'il labélise et le secteur industriel privé. Il assure le professionnalisme des travaux collaboratifs dans le respect des principes de la charte Carnot. Enfin, il garantit l'optimisation des transferts de connaissances et de technologies de la recherche à l'industrie.

## COMPOSITION

L'Institut Carnot Énergies du Futur est composé des laboratoires issus de **quatre établissements partenaires**, qui couvrent à eux-seuls la quasi-totalité des recherches dans le domaine des nouvelles technologies de l'énergie à Grenoble :

- > L'Institut Polytechnique de Grenoble (Grenoble INP)
- > Le Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies Nouvelles et les Nanomatériaux (CEA-Liten)
- > L'Université Joseph Fourier (UJF)
- > Le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)



[WWW.ENERGIESDUFUTUR.FR](http://WWW.ENERGIESDUFUTUR.FR)



# SOMMAIRE

## A/CYCLE DE VIE

A2 - RECOBAT - Éco-conception des batteries Lithium-ion .....	p.05
---	------

## B/MATÉRIAUX ET COMPOSANTS PHOTOVOLTAÏQUES

B4 - PV-ESRF - Structural and electrical characterisation [...] of silicon photovoltaic cells.....	p.11
B8 - DOMINO - Installation solaire à fort rendement [...] grâce à une configuration tension courant optimisée [...]	p.19
B12 - CLAPE - Croissance localisée de nanofils de ZNO pour applications photovoltaïques et éclairage.....	p.24
B15 - PV HIPE - PV high performance, photovoltaïque à ultra haute performance.....	p.29

## C/MODÉLISATION DE SYSTÈMES COMPLEXES

C2 - MIPSE BLEU - Identification et modélisation de sources électromagnétiques [...] dans les véhicules [...]	p.35
C3 - SIEVE - High throughput search for improved environmentally friendly thermoelectrics.....	p.41
C4 - ORPHEE - Optimisation rapide de parcs d'hydroliennes .....	p.46
C6 - ULISSE - Unification de logiciels d'intégration et de simulation des systèmes énergétiques.....	p.54

## D/COMPOSANTS DE LA FILIÈRE HYDROGÈNE

D4 - HYMAPRO - Étude des propriétés [...] de l'hydrure de magnésium nanostructuré [...]	p.61
D5 - RESHYD - Réservoir de stockage de l'hydrogène en hybridation pression-hydrures [...]	p.70
D7 - OSCAR - Optimisation de design de canaux et de plaques bipolaires de pile PEMFC en fonction du type d'AME.	p.77
D8 - PROSPAC 2 - Prototype de système pile à combustible.....	p.82
D10 - REVPB - Revêtement par PVD de plaque bipolaire pour pile à combustible .....	p.87

## E/MATÉRIAUX AVANCÉS POUR L'ÉNERGIE

E7 - POLYMEM - Non-volatile polymeric memories.....	p.91
E8 - POC - Photodiodes organiques à base de matériaux cristallins.....	p.98
E11- MAGASS - Maîtrise des assemblages de matériaux magnétiques par métallurgies des poudres .....	p.105
E12- MICROCAPT - Développement de microinstrumentations imprimées [...]	p.111
E13- P2FEE - Plasma-photo catalyse à haute efficacité énergétique.....	p.118
E14- MATGAN - Matériaux pour le développement de la filière GAN d'électronique de puissance.....	p.123

## F/BIOMASSE

F1 - ENERLIG - Valorisation énergétique de la lignine issue d'une bioraffinerie papetière.....	p.130
F2 - SYDGHAR - Système de démonstration pour la production de gaz (méthane) à partir de CO <sub>2</sub> et d'H <sub>2</sub> [...]	p.137
F3 - REACSOL - Réacteur solaire pour la gazéification de la biomasse .....	p.144

## G/STOCKAGE THERMIQUE

G2 - STOCKHIDENS - Démonstrateur de stockage inter-saisonnier pour le chauffage d'une maison individuelle .....	p.150
---	-------

## H/STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE

H9 - STA2R - Système d'autoconsommation avancé pour le résidentiel.....	p.158
H10 - VEHY-LOCO - Réalisation de chaînes complètes hybridées avec une technologie d'accumulateurs LFP/G.....	p.163
H11 - PROLION - Protection de matériaux d'électrodes positive à haut potentiel pour des batteries Li-ion [...]	p.174
H12 - PATCH SANTÉ - Système pour le monitoring de paramètres physiologiques [...]	p.179

## I/EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE

I5 - ARCLOCATOR - Système de détection d'arcs électriques dans les moyens de production photovoltaïques.....	p.184
I9 - SSORC - System of supercritical organic rankine cycle.....	p.189
I10 - NANOTHERMA- Thermal management of transient and intermittent heat sources.....	p.195
I11- 3DMMC - Conception en optimisation de modules pour onduleurs MMC de moyenne puissance [...]	p.201
I13- GAN BI-DIR - Interrupteur de puissance bidirectionnel en Gan sur Si.....	p.208

PROJETS 2013-2014

# RECOBAT

## ÉCO-CONCEPTION DES BATTERIES LITHIUM-ION

AUTEURS : P. ZWOLINSKI, G. MANDIL, L. SVECOVA, P-X. THIVEL<sup>2</sup>,  
D. BELCHI LORENTE.

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : A2
- Laboratoires impliqués : G-SCOP/LEPMI
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

### Introduction

Ce projet s'intéresse au recyclage et à l'écoconception des batteries Li-ion (LIBs). Les prévisions de la demande des LIBs dans le secteur du véhicule électrique montrent une augmentation importante dans les années à venir, et à ce jour, il n'y a pas de filière de recyclage spécifique pour traiter ces batteries en fin de vie. De plus, les LIBs en fin de vie ne doivent pas être considérées comme des déchets, mais comme des ressources en termes de matériaux récupérables car une bonne approche de cette fin de vie peut conduire à des bénéfices environnementaux et économiques.

### État de l'art

Plusieurs études ont été menées aux États-Unis et en Europe sur la modélisation environnementale des procédés de recyclage des batteries. Ces études confirment d'une part la raréfaction des ressources nécessaires à la fabrication LIBs. D'autre part, elles indiquent que le recyclage des batteries est une piste pour pallier à cette raréfaction de ressources. Cependant, les études d'impacts environnementaux associées à ces travaux semblent perfectibles dans la mesure où ces études sont, la plupart du temps, basées sur des données grossières et ne font intervenir que le critère de consommation énergétique. De même, la plupart de ces recherches ne prennent pas en compte tout le cycle de vie des batteries, mais se concentrent plutôt sur leur fabrication et leur utilisation. Très peu de recherches se focalisent sur la fin-de-vie des LIBs. Concernant la fin-de-vie des batteries les traitements les plus répandus aujourd'hui sont les procédés hydrométallurgiques et les pyrométallurgiques (Dunn et al. 2012; Laboratory Argonne National et al. 2012). Il existe aussi plusieurs procédés à l'étude, dont le *Direct Physical Recycling* (Sloop and Parker 2011) qui sont – a priori - plus respectueux de l'environnement (moindre consommation énergétique et de matériaux).

### Verrous

La première année de ce travail de recherche a permis d'identifier 2 verrous scientifiques en lien avec l'identification de procédés de récupération en fin-de-vie, acceptables selon des critères économiques et environnementaux. Le premier verrou trouvé lors de l'étude est principalement le **manque d'une base de données** de matériaux spécifiques. Ce manque a pour conséquence directe la diminution de la précision des résultats d'analyses environnementales. En effet, dans la plupart des cas, l'inventaire pour les processus énergétiques et matériaux est basé sur des données secondaires issues de la bibliographie et comportent un fort degré d'incertitude.

Le deuxième verrou identifié après une lecture approfondie de la littérature scientifique est le manque d'un **modèle du cycle de vie d'une batterie Li-ion** prenant en compte toutes les étapes de son cycle de vie. Or, ce type de modèle est nécessaire pour réaliser des études d'impacts environnementaux pouvant être intégrées lors des phases de conception d'une batterie et/ou de son processus de recyclage.



## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Durant cette première année nous avons réalisé un modèle ACV<sup>1</sup> pour étudier les batteries Li-ion, prenant en compte toutes les étapes de leurs cycle de vie, depuis l'extraction des matériaux bruts jusqu'à leur fin-de-vie. L'objectif de ce modèle est de servir comme outil pour aider à éco-concevoir une batterie, en prêtant une attention particulière aux procédés de fin-de-vie. Ce modèle est paramétrable afin de mieux décrire le cycle de vie d'une batterie. Il prend en compte les différentes méthodes de recyclage et il peut intégrer des données sur des futurs procédés et technologies. Plus particulièrement, il est à la fois possible d'intégrer dans ce modèle de nouveaux procédés de traitement en fin de vie, mais il est aussi possible de l'adapter à de nouvelles technologies de batteries (autre que Li-ion). Le modèle construit, présenté dans la **Figure 1**, traduit un cycle de vie qui peut être bouclé : les sorties de la dernière phase « Recycling/Repurposing » sont des matériaux qui, une fois récupérés, deviennent des entrées dans la phase « Components Manufacture » pour un autre cycle de vie. De cette façon nous considérons les bénéfices environnementaux du recyclage en épargnant des impacts matériaux pour une prochaine batterie. Les métaux récupérés en fin-de-vie viendront se substituer à des métaux vierges qu'il ne sera pas nécessaire d'extraire.

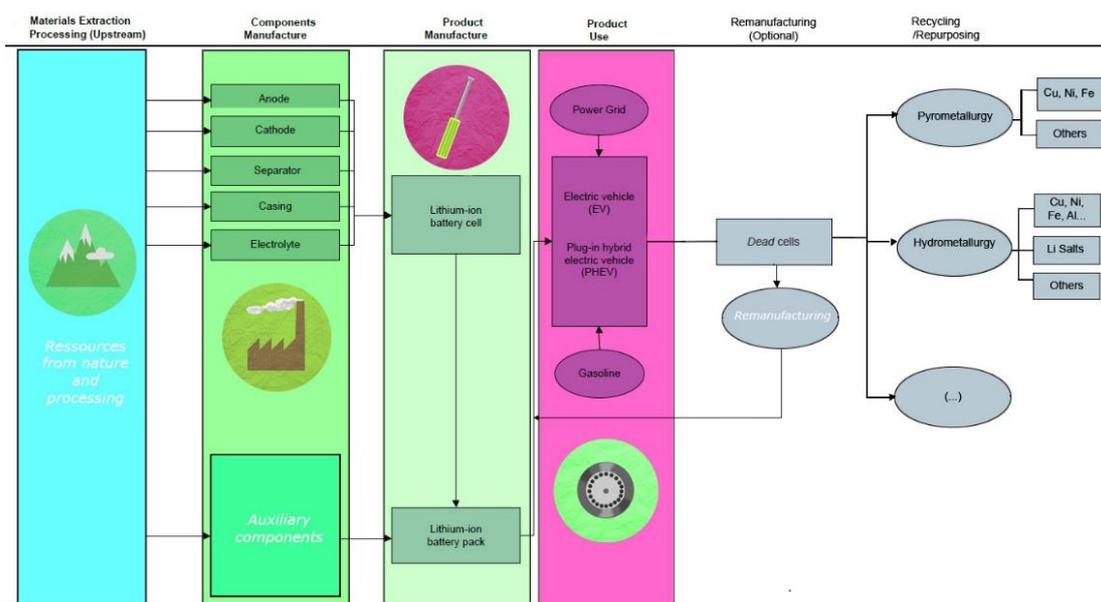


Figure 1 : Modèle simplifié du cycle de vie de la batterie Li-ion.

Afin de valider la construction de notre modèle nous avons réalisé une première étude « réaliste ». Pour cette dernière nous avons sélectionné une batterie Li-ion particulière, à base de lithium fer phosphate (LFP), dont la technologie semble adaptée au véhicule électrique. De plus nous avons considéré qu'en fin-de-vie cette batterie subira un traitement par procédé hydrométallurgique. Les frontières de notre étude comprennent les composants auxiliaires de la batterie, nécessaires pour son fonctionnement dans une application de véhicule électrique. Les données utilisées pour réaliser cette analyse proviennent de différentes sources :

- En ce qui concerne les procédés de fabrication, les données sont issues de (Ellingsen et al. 2013; Notter et al. 2010; Majeau-Bettez, Hawkins, and Strømman 2011).

<sup>1</sup> Analyse du Cycle de Vie

- Les données de la phase d'utilisation sont tirées d'une étude de l'EPA (EPA 2013). Dans cette étude l'utilisation est décrite comme la distance moyenne parcourue par le véhicule en 10 ans, cela correspond à environ 200.000 km. Nous avons traduit cette distance en « énergie nécessaire pour recharger la batterie en France ».
- Pour la partie de fin-de-vie, les données sont extraites de (EPA 2013) et de J. Dunn (Dunn et al. 2012). Les procédés modélisés sont le traitement hydrométallurgique et un traitement physique. Dans les deux cas les taux de récupération des métaux les plus importants (Cu, Al, Li, etc.) et de l'électrolyte sont des paramètres modifiables.

Les résultats de notre analyse sont cohérents avec la plupart des études antérieures. Il existe cependant des différences remarquables dans certaines catégories d'impacts pour lesquelles nos résultats ne sont pas du même ordre de grandeur. Ces différences peuvent être dues à l'incertitude des données utilisées dans l'étude. Néanmoins les résultats de notre analyse ont été présentés à un groupe d'experts en batteries du CEA-Liten qui les ont jugés réalistes vis-à-vis d'études non publiées qu'ils ont déjà pu mener. De cette façon nous assumons la validité du modèle.

Pour le cas particulier de cet exemple nous avons identifié des hotspots environnementaux. Le principaux hotspots de la fabrication de la cellule LFP (sans compter l'utilisation et la fin-de-vie) proviennent majoritairement du cuivre utilisé dans les électrodes et au solvant organique (NMP) employé dans la fabrication de la pâte cathodique.

Pour le procédé hydrométallurgique de recyclage les principaux impacts sont aussi liés au cuivre. Sa récupération induit des impacts positifs et son enfouissement (rapporté à l'efficacité du recyclage) est très défavorable pour l'environnement. Une analyse de sensibilité effectuée sur le taux de récupération de cuivre, révèle que le cuivre est un composant clef à regarder attentivement lors des démarches d'écoconception. Le lithium n'est pas tellement impactant et notre modèle ne permet pas de mettre en évidence des bénéfices environnementaux liés à sa récupération. Cependant la situation du lithium ayant fortement évolué ces derniers temps il faut prendre ces conclusions avec précaution car les données obtenues pour mener cette étude ne sont plus tout à fait à jour.

Pour conclure l'analyse nous avons réalisé quelques recommandations – des guidelines pour réduire les impacts environnementaux – en regardant les résultats obtenus. Pour en citer quelques-uns, vu l'importance environnementale du cuivre dans le cycle de vie de la batterie, les procédés de recyclage doivent maximiser sa récupération, et/ou préférer l'utilisation du cuivre recyclé dans la fabrication de la pile. Du même, le solvant NMP utilisé dans la pâte cathodique doit être substitué par des autres solvants moins toxiques, comme les solvants aqueux. L'expérience acquise avec cette première utilisation du modèle nous a montré les points critiques de notre méthodologie. Connaitre les taux de récupération des métaux dans les procédés de recyclage est fondamental, car une petite variation affecte fortement l'ensemble des impacts. Les données de consommation énergétique restent des points clés dans l'analyse car ils sont responsables d'une bonne partie des impacts globaux. Mesurer ces consommations énergétiques, surtout pendant la phase d'assemblage et de fin-de-vie est une tâche importante à réaliser pour donner une plus grande fiabilité aux résultats fournis par notre modèle. Il est important de remarquer que parmi les hotspots trouvés lors cette étude certains contributeurs étaient hors de portée de notre action. En effet certaines parties du cycle de vie de la batterie sont difficilement modifiables malgré leur importance environnementale. Par exemple, malgré son grand impact environnemental, le mix énergétique utilisé pour fabriquer les piles ne semble pas être un paramètre facile à faire évoluer. Afin de rendre notre modèle utilisable dans une démarche d'écoconception il convient donc d'identifier les hotspots qui sont en lien avec des leviers d'actions accessibles.



## BILAN DE VALORISATION

Dans le cadre du projet nous avons participé au séminaire du réseau RS2E, qui a eu lieu le 7 mai 2014 à Chimie ParisTech. Nous avons exposé à un groupe de chimistes les enjeux sur les analyses de cycle de vie et notre cas particulier d'étude sur les batteries Li-ion :

- P. Zwolinski., G. Mandil, "Life cycle analysis of electrochemical storage systems ; Integration of « End of life » closed loop scenarios"

Nous avons rédigé un chapitre pour le livre « *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries and Recycling* ». Dans ce texte nous présentons un état de l'art sur le recyclage des batteries et décrivons les enjeux futurs associés:

- D. Belchi-Lorente, G. Mandil, L. Svecova, P.-X. Thivel, P. Zwolinski. Chapter 8. Lifecycle and sustainability; Alexandre Chagnes and Jolanta Swiatowska Editors; Elsevier, 2015.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Le projet a pour objectif de créer une méthodologie d'écoconception, qui puisse aider les différents acteurs du monde des batteries à prendre des décisions au moment de la conception. Une fois que la modélisation du système industriel relatif à la batterie sera faite, plusieurs objectifs resteront à atteindre pour l'aboutissement du projet :

- Premièrement l'approvisionnement de données sur les procédés de fin-de-vie. Ces données pourront être obtenues d'après des mesures expérimentales issues du travail dirigé par L. Svecova et P.-X. Thivel au sein du laboratoire LEPMI et permettront d'augmenter la fiabilité des résultats d'impacts liés au modèle ACV précédemment établi.
- Deuxièmement, la création d'une méthodologie d'écoconception basée sur le retour d'expérience de l'utilisation de notre modèle ACV par des industriels (designers, concepteurs, manufacturers, recycleurs, etc.). L'objectif de cette étape est de mieux connaître le monde industriel et d'inclure leurs connaissances dans le projet, et de créer ainsi un système avec retour d'information. Par exemple : comment les caractéristiques du produit peuvent influencer l'efficacité de recyclage ou l'inverse ; dans quelle mesure le changement du solvant pendant la fabrication facilite-il le recyclage ou modifie-t-il les performances de la batterie lors de l'utilisation, ...

En conclusion, ce projet permettra de mettre en évidence des contraintes environnementales lors du design des batteries, contraintes qui doivent coexister avec les contraintes, économiques ou fonctionnelles.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Les réalisations obtenues dans cette première année de projet ont permis de soumettre un Projet ANR intitulé « Design-2-life ». Le consortium de ce projet inclut tous les membres du consortium du projet Recobat ainsi que deux PME françaises.

Le modèle d'évaluation environnementale développé dans le cadre du projet Recobat est en cours d'utilisation dans le cadre d'un projet de développement d'un nouveau produit de la PME Solium (projet industriel financé par l'ADEME - janvier 2015). Enfin, suite à la présentation de



nos résultats dans des séminaires spécifiques, nous avons été invités à participer à un groupe de recherche (GNR) « Hydrométallurgie » en cours de création.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Cette année, nous allons participer au *congrès Life Cycle Management (LCM 2015)* à Bordeaux. « Life cycle model of Li-ion batteries including end of life closed loop strategies ».
- Nous avons également prévu de publier un article intitulé « Ecodesign methodology for the management of Li-ion batteries life cycle focusing on End of Life » dans le *Journal of Environmental Science & Technology*.

## RÉFÉRENCES

- Dunn, Jennifer B, Linda Gaines, John Sullivan, and Michael Q Wang. 2012. "Impact of Recycling on Cradle-to-Gate Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions of Automotive Lithium-Ion Batteries." *Environmental Science & Technology* 46 (22) (November 20): 12704–10. doi:10.1021/es302420z. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23075406>.
- Ellingsen, Linda Ager-Wick, Guillaume Majeau-Bettez, Bhawna Singh, Akhilesh Kumar Srivastava, Lars Ole Valøen, and Anders Hammer Strømman. 2013. "Life Cycle Assessment of a Lithium-Ion Battery Vehicle Pack." *Journal of Industrial Ecology* 00 (0) (October 1): n/a–n/a. doi:10.1111/jiec.12072. <http://doi.wiley.com/10.1111/jiec.12072>.
- EPA. 2013. "Application of Life- Cycle Assessment to Nanoscale Technology : Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles."
- Jennifer B Dunn, Linda Gaines, M Barnes, John Sullivan, and Michael Q Wang. 2012. "Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly and End-of-Life Stages of the Automotive Lithium-Ion Battery Life Cycle."
- Majeau-Bettez, Guillaume, Troy R Hawkins, and Anders Hammer Strømman. 2011. "Life Cycle Environmental Assessment of Lithium-Ion and Nickel Metal Hydride Batteries for Plug-in Hybrid and Battery Electric Vehicles." *Environmental Science & Technology* 45 (10) (May 15): 4548–54. doi:10.1021/es103607c. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21506538>.
- Notter, Dominic a, Marcel Gauch, Rolf Widmer, Patrick Wäger, Anna Stamp, Rainer Zah, and Hans-Jörg Althaus. 2010. "Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles." *Environmental Science & Technology* 44 (17) (September 1): 6550–6. doi:10.1021/es903729a. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20695466>.
- Sloop, Steven E., and Robert Parker. 2011. "System and Method for Processing an End-of-Life or Reduced Performane Energy Storage And/or Conversion Device Using a Supercritical Fluid."



PROJETS 2013-2014

# PV-ESRF

## STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERISATION AND BEHAVIOUR OF MULTI-CRYSTALLINE AND SINGLE- CRYSTAL SILICON PHOTOVOLTAIC CELLS

AUTEURS : D. CAMEL, S. DUBOIS, V.A. OLIVEIRA, B. MARIE  
T. LAFFORD, M. TSOUTSOUVA, T.N. TRAN THI, J. BARUCHEL

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : B4
- Laboratoires impliqués : ESRF, Liten/DTS/SMCP (INES)
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juillet 2011
- (signature du contrat mars 2012)

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les performances des cellules photovoltaïques réalisées à partir de silicium multicristallin élaboré par la méthode conventionnelle de solidification dirigée sont limitées par les défauts structuraux du silicium et leurs interactions avec les impuretés résiduelles. Une version améliorée de ce procédé est en cours de développement [1], qui permet d'obtenir un silicium quasi-monocristallin (monolike) dont les performances peuvent égaler celles du silicium monocristallin élaboré par le procédé plus coûteux et moins productif de tirage Czochralski. Toutefois, en l'état actuel de ce procédé, les rendements de conversion photovoltaïque du silicium monolike conservent à l'échelle du lingot une dispersion qui est due à l'extension en partie supérieure de zones de défauts structuraux issues de sources localisées (**Figure 1**). Afin d'homogénéiser les performances du silicium monolike, il est donc essentiel de pouvoir accéder à une caractérisation quantitative de ces défauts en vue :

- D'établir les relations entre défauts et caractéristiques électriques résultantes ;
- Et de mettre en évidence les mécanismes de formation de ces défauts afin de pouvoir adapter le procédé pour les éliminer.

La technique de caractérisation par topographie X en rayonnement synchrotron, très bien adaptée à l'étude des défauts structuraux à une échelle représentative (centimétrique) avec une résolution spatiale de quelques micromètres, n'a jusqu'à présent été utilisée que ponctuellement sur du silicium multicristallin, et en mode d'imagerie qualitative (par ex. [2]).

L'objectif du projet était donc de développer une cartographie quantitative par cette méthode, et de l'appliquer au silicium monolike, qui, outre son intérêt pratique, présente sur le plan fondamental l'avantage de permettre, du fait que les défauts sont bien séparés, de remonter à leurs différentes sources, et d'analyser les mécanismes de leur développement. La méthode est appliquée au matériau dans son état brut de cristallisation, mais aussi dans son état final après élaboration de la cellule photovoltaïque.

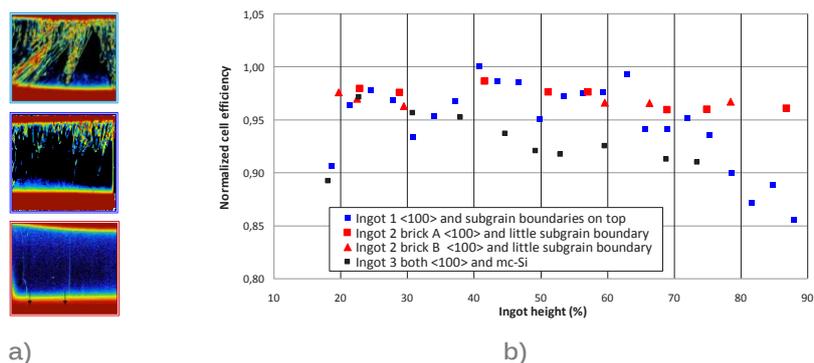


Figure 1 : a) Cartographies de durée de vie des porteurs minoritaires montrant le développement de défauts électriquement actifs en fonction de la hauteur dans différentes briques d'un lingot industriel. b) Évolutions correspondantes des rendements photovoltaïques en fonction de la hauteur dans le lingot et de la position de la brique.

<sup>1</sup> A. Jouini et al, Progr. PV : Res. Appl. 20 (2012) 735-746.

<sup>2</sup> D. Oriwol et al, Acta Materialia 61 (2013) 6903-6910.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Méthode de « Rocking Curve Imaging » en rayonnement X synchrotron

Le potentiel offert par la haute résolution spatiale et angulaire fournie par le rayonnement X synchrotron a été mis à profit pour développer la caractérisation quantitative des défauts structuraux du silicium PV (**Figure 2**). Après réalisation instantanée sur film (temps d'exposition inférieur à la seconde) d'images de Topographie X en faisceau blanc sur des zones de plusieurs cm<sup>2</sup> et simultanément selon plusieurs directions de diffraction, des cartographies de l'intensité transmise en faisceau monochromatique suivant une direction de diffraction choisie sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD avec une résolution allant de 0,75 µm à 5,8 µm. Selon la technique de « Rocking Curve Imaging » (RCI), une série d'images est recueillie par rotation au pas de 0,0002° sur une étendue de 0,1°, fournissant ainsi une Rocking Curve pour chaque pixel de l'image. L'extraction à partir de ces courbes de la largeur à mi-hauteur ou de l'intensité intégrée fournit une mesure du gradient local de la distorsion du réseau, tandis que celle de la position de pic décrit l'écart à l'angle de Bragg nominal, qui résulte principalement de l'inclinaison locale du plan diffractant. Selon une variante, le faisceau incident est divisé, à l'aide d'un masque en or sur plaquette de silicium, en pinceaux d'épaisseur 10 µm séparés de 0,5 mm, ce qui fournit autant d'images de sections virtuelles à travers l'échantillon.

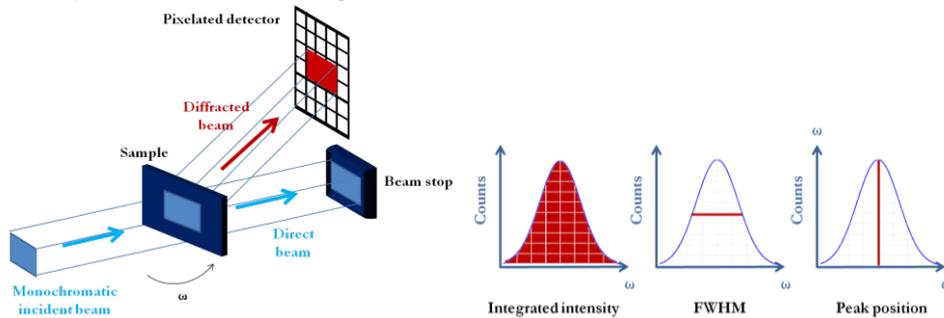


Figure 2 : Méthode de « Rocking Curve Imaging » (RCI) en rayonnement X synchrotron, et grandeurs caractéristiques extraites des courbes recueillies pour chaque pixel de l'image.

### Résultats : Si monolike

La méthode a été utilisée pour quantifier les caractéristiques structurales et identifier les mécanismes de formation des différents types de défauts du Si monolike, à savoir :

- 1) Des domaines multi-maclé ;
- 2) Des sous-joints issus des désorientations entre germes voisins du pavage de germes utilisé en fond de creuset, ou de l'endommagement localisé de ces germes ;
- 3) Des réseaux de dislocations distribués au sein des domaines monocristallins.

### Macles

Les mécanismes de formation des domaines multi-maclés caractéristiques de triple génération ( $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  et  $\Sigma 27$ ) qui sont observés dans le cas de la cristallisation dans la direction (111) ont été mis en évidence (**Figure 3a**). Des processus multiples de germination de macles impliqués, il résulte l'existence de désorientations de quelques  $10^{-3}$  degré (image de position de pic **Figure 3b**), très inférieures à celles, de l'ordre du degré, pour lesquelles des effets électriques notables sont observés (cas de joints de macles réalisés artificiellement ([Kutsukake, 2007])). Par ailleurs, les phénomènes de compétition de croissance tendent à écarter certains joints



des orientations des interfaces cohérentes de faible énergie, ce qui leur confère une morphologie en dents de scie (**Figure 3c**). À ces interfaces sont associées des distorsions particulières (image d'intensité intégrée **Figure 3d**), d'où résulte un effet électrique mis en évidence par exemple par LBIC sur des cellules photovoltaïques réalisées avec des plaquettes polies (**Figure 3e**).

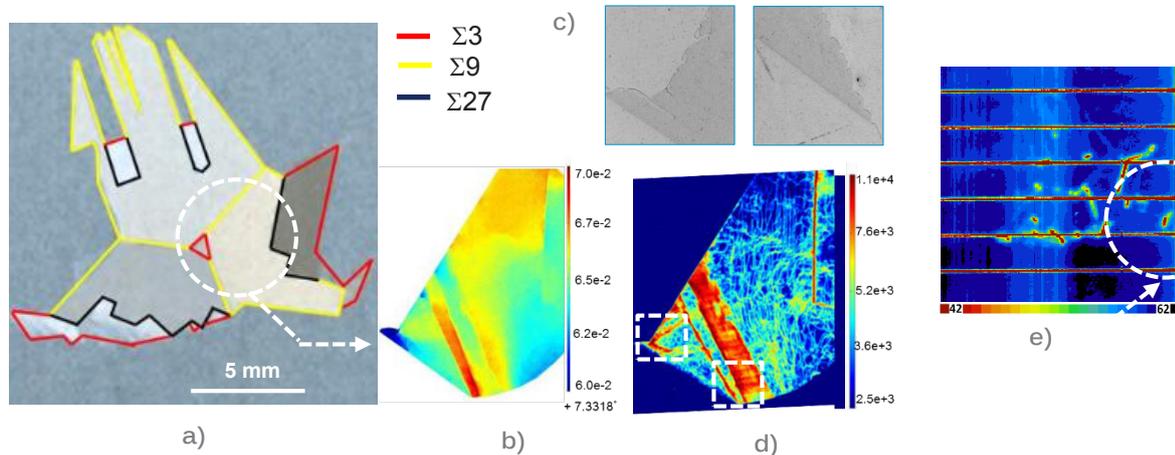


Figure 3 : a) Coupe horizontale d'un domaine multimaclé en solidification dirigée de Si PV sur germes (111). b) et d) Cartographies de position de pic et d'intensité intégrée en RCI. c) Détail en microscopie optique de joints de macles  $\Sigma 3$  non cohérents. e) Cartographie LBIC du domaine.

### Sous-joints

L'accommodation de désorientations faibles entre deux germes voisins s'effectue, en fonction des composantes de désorientation concernées (rotations selon les axes x, y ou z, où x et y sont les directions horizontales perpendiculaire et parallèle au plan de joint, et z la direction verticale de solidification), par transition progressive (rotation y, **Figure 4a** en coupe verticale) ou abrupte (rotation z, **Figure 4b**). De cette accommodation résulte le développement de dislocations dans la direction de cristallisation et leur multiplication, selon deux types d'arrangements :

- Des parois continues de sous-joints constituées de dislocations à forte composante coin, qui séparent des domaines désorientés selon l'axe de cristallisation ;
- Des cônes séparés constitués de dislocations à forte composante vis, se traduisant par une rotation locale brusque selon les axes x et y (coupe horizontale de la **Figure 4c**).

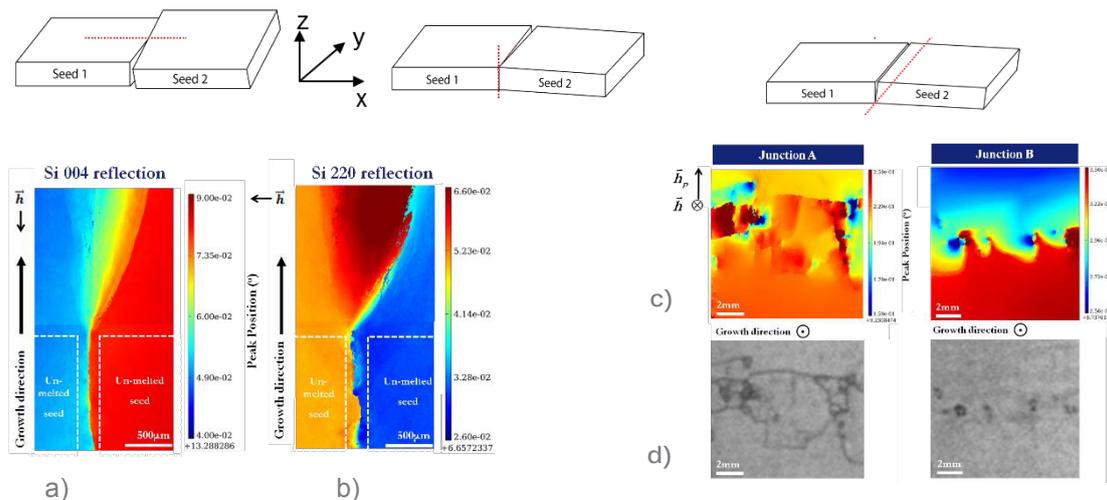


Figure 4 : Cartographies de position de pic : a) et b) en coupe verticale, rotations x et z (joint A), c) Coupe horizontale, rotation y (joints A et B), d) Photoluminescence intégrée des zones de c). (Joint A :  $\Delta\theta=0,032^\circ$ ,  $\Delta\theta<0,0003^\circ$ ,  $\Delta\theta=0,018^\circ$ ; Joint B :  $\Delta\theta=0,036^\circ$ ,  $\Delta\theta=0,055^\circ$ ,  $\Delta\theta=0,007^\circ$ ).

L'activité électrique associée à ces défauts est révélée par imagerie en photoluminescence intégrée. Ainsi, on constate que des parois de sous-joints électriquement actives apparaissent pour une désorientation entre germes voisins de  $0,018^\circ$  selon l'axe de rotation z, alors que ce n'est pas le cas si cette désorientation n'est que de  $0,007^\circ$  (Figure 4d en coupe horizontale). Cette structure de défauts en sous-joints est la plus nocive, car la multiplication des dislocations qui la constituent conduit, au cours de l'avancée du front de cristallisation, à l'accroissement de la densité de sous-joints et à leur extension latérale, et souvent ainsi à l'augmentation de la désorientation selon z entre les domaines qu'ils délimitent, ceci aboutissant à une texture de fibre caractéristique selon cet axe, qui couvre un domaine angulaire pouvant dépasser  $10^\circ$  en haut de lingot. Un développement semblable de sous-joints peut se produire à partir d'un endommagement localisé d'un germe, ou d'un effet de rassemblement local de dislocations (« dislocation bunching », voir Figure 5b) au cœur d'une zone monocristalline où la densité de dislocations distribuées devient élevée (cf.ci-dessous). Ces différents processus sont responsables de l'essentiel des régions à faibles durées de vie de porteurs dont on observe par cartographie  $\mu\text{W}$ -PCD l'extension en partie supérieure de lingot (Figure 1a), et expliquent l'abaissement du rendement de conversion avec la hauteur solidifiée (Figure 1b).

### Réseaux de dislocations distribuées au sein des domaines monocristallins

L'imagerie en faisceau blanc aussi bien que monochromatique révèle que les dislocations réparties qui sont présentes à l'intérieur des domaines monocristallins sont généralement organisés en réseaux cellulaires (Figure 5a), semblables à ceux observés dans les cristaux III-V élaborés par tirage Czochralski [P. Rudolph, 2005]. Ces réseaux, qui sont formés à haute température par montée des dislocations, sont également observés dans la partie non fondue des germes, qu'ils soient issus de cristaux CZ ou FZ. Lorsque la densité de dislocations est suffisamment élevée au voisinage du front de cristallisation, des processus de regroupement local de dislocations (« dislocation bunching ») peuvent être observés (Figure 5b et 5c). Ceux-ci sont la source du développement de zones de sous-joints semblables à celles décrites plus haut.

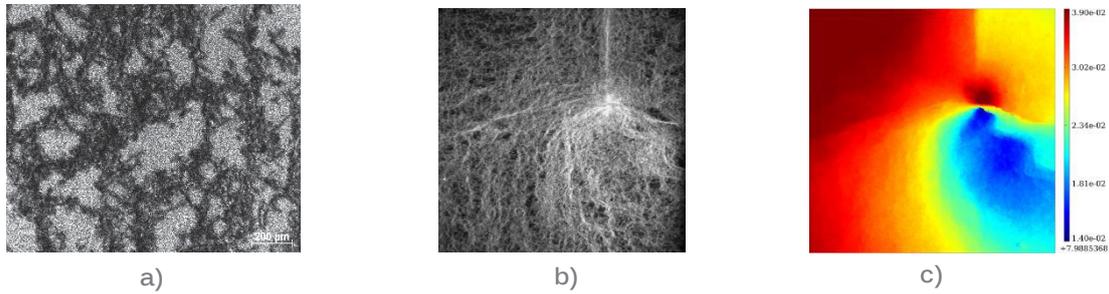


Figure 5 : a) Image en faisceau blanc des cellules de dislocations dans les germes utilisés pour la cristallisation mono-like. b) Image RCI et c) Cartographie de position de pic d'un groupement local de dislocations (« bunching ») à l'origine de nouveaux sous-joints à mi-hauteur du lingot.

### Résultats : application aux cellules photovoltaïques

Les étapes de réalisation des cellules peuvent conduire à une évolution de caractéristiques structurales du silicium en particulier au voisinage des interfaces (jonction p-n, couches de passivation électrique, contacts électriques). La méthode a donc été appliquée à la mesure des distorsions dans le silicium dans l'état final après élaboration des cellules. Pour des cellules conventionnelles de type p à contact Al en face arrière, il a été observé par RCI en section que ce contact introduit en partie inférieure des plaquettes Si une distribution hétérogène de distorsions dont l'amplitude dépend de la pâte de sérigraphie utilisée (Figure 6a et 6b). Et il apparaît qu'à des niveaux de distorsions plus faibles sont associés des rendements plus élevés, plusieurs mécanismes pouvant expliquer un effet du niveau de contraintes sur les performances. Par comparaison, des cellules bifaciales de type n présentent une distribution de contraintes au voisinage des deux faces de longueur caractéristique plus faible (Figure 6c).

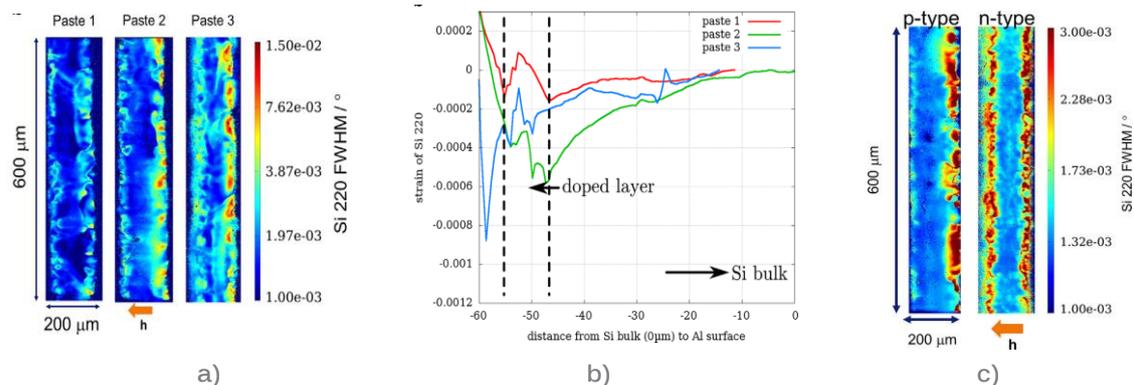


Figure 6 : a) RCI en section de cellules type p (pâte 1 donne le meilleur rendement). b) Profils locaux correspondants de déformation ( $\mu$ -diffraction). c) Comparaison avec une cellule bifaciale type n.

## BILAN DE VALORISATION

### Communications 2013

- T.A. Lafford et al. Cristech 2012 (présentation orale invitée).
- Villanova et al. (Lafford) *J. Synchr. Rad.* 19 (2012).



- T. A. Lafford *et al.* CSSC6 2012 (présentation orale).
- T. A. Lafford *et al.* E-MRS Spring 2013 (présentation orale).
- M.G. Tsoutsouva *et al.*, ICCGE17 11-16 août 2013, Varsovie : Communication orale invitée.
- M.G. Tsoutsouva, *et al.*, CSSC7, Fukuoka, 22 – 25 octobre 2013 : Communication orale.
- T.N. Tran Thi *et al.*, CSSC7, Fukuoka, 22 – 25 octobre 2013 : Poster.
- T. N. Tran Thi *et al.* SiliconPV mars 2014 : Communication orale.
- V.A. Oliveira, E-MRS mai 2014 : Communication orale, Student Award Symposium U.
- T. N. Tran Thi *et al.* E-MRS mai 2014 : Communication orale invitée.
- M. G. Tsoutsouva, E-MRS mai 2014 : Communication orale.
- V.A. Oliveira *et al.* 29 th EUPVSEC Amsterdam sept 2014 : poster.
- M.G. Tsoutsouva, X-TOP septembre 2014 : Communication orale invitée.
- M.G. Tsoutsouva, 3CG novembre 2014 : Communication orale invitée.

### Publications

- J. Baruchel *et al.* (Lafford) *Comptes Rendus Phys.* 14 (2013).
- T. A. Lafford *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.* 425 (2013).
- *Segregation, precipitation and dislocation generation between seeds in directionally solidified mono-like Si for PV application*, M.G. Tsoutsouva, V. A. Oliveira, D. Camel, T.N. Tran Thi, J. Baruchel, B. Marie and T.A. Lafford, *J. Crystal Growth* 401 (2014) 397-404.
- *Mono-like Silicon Ingots Grown on Low Angle Misoriented Seeds: Defect Characterisation by Synchrotron X-Ray Diffraction Imaging* M.G. Tsoutsouva, V.A. Oliveira, D. Camel, J. Baruchel, B. Marie, T.A. Lafford, *Acta Mater.* 88 (2015) 112-120.
- *Characterisation of defects in mono-like silicon for photovoltaic applications using X-ray Bragg diffraction imaging* " M.G. Tsoutsouva, V.A. Oliveira, J. Baruchel, D. Camel, B. Marie and T.A. Lafford, accepté *Journal of Applied Crystallography*.
- *CZ and mono-like p-type and n-type Si solar cells : Relationship between strain and stress induced by the back contact, and PV performance*, T.N. Tran Thi, S. Dubois, J. Baruchel, N. Enjalbert, B. Fernandez, T. Schüllli *et al.* T.A. Lafford, *Solar Ener. Mat. & Solar Cells*, sous presse.
- *Multiple twinned structure occurrences on (111) growth facet during seeded directional solidification of Si : characterisation and mechanism*, V.A. Oliveira, B. Marie, C. Cayron, M. Marinova-Atanassova, M.G. Tsoutsouva, T.A. Lafford, J. Baruchel *et al.* D. Camel, *Acta Mater.* en preparation.
- E. Capria, T. A. Lafford *et al.* E. Mitchell, *SRN Industry* 27(3) (2014) 15-18.
- T. A. Lafford, R. Bytheway *et al.* D. Bright, *Photovoltaics International* sept. 2014.



# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

L'application réalisée dans ce Projet de la diffraction X en rayonnement synchrotron au silicium cristallin photovoltaïque a permis d'accéder à la caractérisation quantitative des différents types de défauts structuraux présents, et ainsi d'améliorer la compréhension de leurs mécanismes de formation. Ces travaux ouvrent des possibilités nouvelles pour :

- Analyser les interactions entre impuretés et défauts, qui sont déterminantes pour les performances photovoltaïques ;
- Et étudier les moyens de réduire le développement des défauts les plus nocifs.

Dans ce but, le nouveau Projet SiDeRA vise à mettre en œuvre le couplage de caractérisations structurales, chimiques et électriques, sous la forme de cartographies locales à l'échelle des différents types de défauts, avec deux objectifs complémentaires :

- Caractériser le pouvoir recombinant des différentes zones de défauts du Si monolite en relation avec leur processus de formation et leurs interactions avec les impuretés ;
- Exploiter la réduction de la mobilité des dislocations pouvant résulter de leur interaction avec les éléments légers résiduels (O, N) et/ou certains éléments d'ajouts électriquement non actifs, comme Ge, pour limiter la propagation et la multiplication des dislocations.

En parallèle, sur la base des résultats de ces travaux, sera poursuivie l'optimisation des paramètres du procédé de cristallisation de silicium monolite à l'échelle pilote, en termes de : caractéristiques des germes (orientations cristallines, teneurs en éléments durcissant), mode de préparation de surface et arrangement de ceux-ci en pavage, conditions de recyclage, et cycle de température (chauffage, recuit, refroidissement).

## NOUVELLES COLLABORATIONS

De nouvelles collaborations sont engagées dans le cadre du Projet SiDeRA avec la Plateforme Nano Caractérisation du CEA-Leti et du CEA-Liten concernant la cartographie chimique des défauts par ToF-SIMS et XPS, et leur cartographie optique par  $\mu$ -photoluminescence spectroscopique.

Concernant les mesures électriques, les cartographies de durée de vie des porteurs de charges minoritaires par  $\mu$ -PCD vont être comparées avec les cartographies à haute résolution à l'aide de la méthode, en développement au CEA-Leti et à l'INAC, d'imagerie de photo-potential de surface par microscopie à sonde de Kelvin (KFPM).

Enfin, en vue de pouvoir remonter à la détermination des pouvoirs de recombinaison des différents types de défauts, une collaboration est engagée avec D. Macdonald (National Australian University) sur deux aspects : d'une part, la détermination des modalités d'obtention de cartographies quantitatives et à haute résolution de la densité de porteurs minoritaires sous éclairage par imagerie de photoluminescence intégrée, et d'autre part, la mise en œuvre de modèles permettant d'en tirer le pouvoir recombinant du défaut observé.



PROJETS 2012-2014

# DOMINO

INSTALLATION SOLAIRE À FORT  
RENDEMENT MINIMISANT LA  
DISSIPATION D'ÉNERGIE GRÂCE À UNE  
CONFIGURATION TENSION/COURANT  
OPTIMISÉE

AUTEURS : E.PILAT, D.BERTRAND, N.COUDURIER, A.BIER  
B.DREVET, Y.VESCHETTI

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : B8
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/ LMPV, LSPV, LHMJ, LCIPV
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juillet 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

L'objectif du projet DOMINO est de réaliser et tester un démonstrateur solaire conçu pour minimiser la dissipation d'énergie et ainsi optimiser le rendement global du système photovoltaïque. Il est le fruit d'une réflexion globale verticale orientée sur la performance du système en fonction de son application.

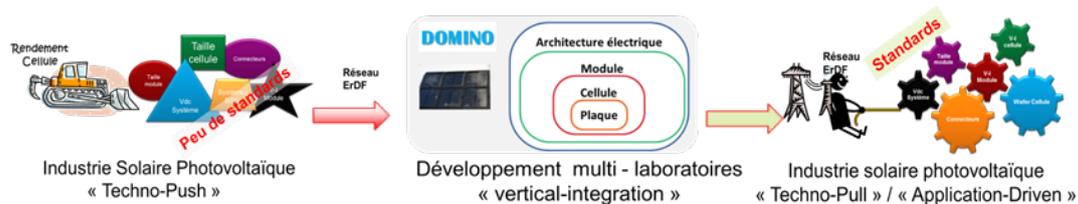


Figure 1 : Système PV DOMINO : Réflexion globale verticale orientée sur les performances

Pour atteindre cet objectif, le projet DOMINO propose deux axes d'étude avec plusieurs voies innovantes :

- L'axe principal consiste à favoriser la tension pour véhiculer le moins de courant possible.
- Le second axe vise à diminuer la résistance des conducteurs et connecteurs.

## SYNTHÈSE DU PROJET

Le projet est décomposé en quatre parties : Matériau (wafer), Cellule, Module, Système.

### Partie Matériau (wafer)

Croissance type Czochralski à vitesse variable

Afin d'augmenter la tension de circuit ouvert du module, une solution originale réside dans la réalisation de plaques à conductivité composite, sous forme de bandes alternatives, perpendiculaires au plan de la plaque, de type n et/ou de type p séparées par des bandes isolantes (notées i). De telles plaques peuvent être découpées dans des lingots obtenus par cristallisation Czochralski en mettant en œuvre des variations de vitesse de solidification au cours du tirage. Cette méthode est basée sur le fait que le coefficient de partage effectif dépend de la vitesse de solidification. Une expérimentation sur des lingots 8 et 9 pouces ont permis une première évaluation de la topographie potentielle des couches. Une autre expérience a été menée en utilisant comme dopant de l'antimoine (Sb) et du bore (B) leurs coefficients de diffusion étant très éloignés l'un de l'autre. Il a été constaté une évaporation importante de l'antimoine qui s'est condensé sur les parties supérieures du creuset générant une inhomogénéité rédhibitoire à l'analyse. Les recherches futurs vont se porter sur des dopants avec des points de fusion plus élevés afin d'éviter ce type de réaction.

### Partie Cellule

Ablation laser et clivage

La méthode la plus simple pour obtenir un module à tension élevée est de cliver les cellules de format standard 156 PSQ. Le clivage est ici réalisé par une gravure laser puis une



cassure par pression mécanique. Pour une même surface (25 cm<sup>2</sup>), différents formats (longueur / largeur) de cellule ont été clivés.

La largeur du busbar étant constante quelle que soit la largeur de la cellule clivée, le taux d'ombrage engendré par celui-ci n'est pas identique pour chaque format, ce qui implique une variation du courant de court-circuit (Jsc) de la cellule.

Ceci étant, même le rendement à ombrage équivalent diminue avec l'augmentation de la longueur périphérique de la cellule. Cette perte de rendement est liée à la diminution de la tension de circuit ouvert (Voc) et du courant de court-circuit (Jsc) de la cellule qui s'explique par la forte présence de défauts à la périphérie de la cellule engendrant une recombinaison importante dans cette zone. À surface donnée, une cellule carrée est donc optimale pour réduire les pertes par recombinaisons périphériques.

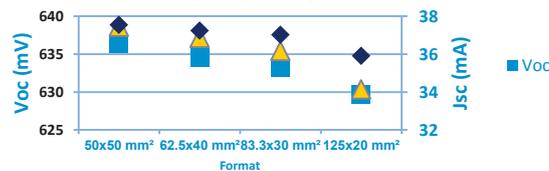


Figure 2 : Caractéristiques électriques des cellules clivées 25 cm<sup>2</sup>

Dans l'objectif de réaliser un module d'environ 300V au point de puissance maximale et compte tenu de contraintes pratiques, il a été choisi de fabriquer 576 cellules de formats 45x45 mm<sup>2</sup> avec une grille de métallisation qui permet d'augmenter le courant de court-circuit tout en ayant peu de pertes par résistance série puisque le Fill Factor (FF) reste relativement élevé. Les cellules ainsi obtenues atteignent un rendement de 19.0%, très proche des performances des cellules 156 PSQ dont elles sont issues.

## Partie Module

### Modèle pour évaluation du rendement énergétique d'un module en fonction de son architecture électrique

Trente-quatre paramètres influents, comme par exemple le nombre de busbars par cellules, la résistivité des matériaux, l'espace entre les cellules, sont pris en compte. Les résultats font ressortir entre autres un gain potentiel en puissance de 5%.

### Adaptation du procédé d'assemblage aux mini-cellules

La réalisation de plusieurs maquettes a permis l'élaboration d'un cahier des charges pour automatiser. Le point critique réside dans l'alignement des mini-cellules entre elles. Pour des cellules dont la taille serait supérieure à 30 cm<sup>2</sup> un équipement usuel appelé « tabber stringer » peut répondre moyennant un outillage adapté.

### Architecture électrique module pour la forte tension

Dans les modules traditionnels des diodes « bypass » sont intégrés dans les boîtes de jonction. La mise en configuration forte tension, engendre de plus faibles courants ce qui autorise l'utilisation de mini diodes. Un procédé a été développé pour intégrer ces mini diodes dans le laminé du module. Cette possibilité d'intégrer les diodes dans le laminé a permis de définir et développer un concept connecteur intégré dans un cadre (3 brevets).

### Réalisation de maquettes et démonstrateurs

Nous avons réalisé un banc de test et défini une méthode pour évaluer des diodes et l'architecture module en fonction du type d'ombrage propre à l'application. Plusieurs maquettes ont été réalisées : 18 Watts, 50 Watts, 150 Watts (cette dernière maquette est actuellement en test outdoor). Ces tests mettent en évidence un gain de productible (Wh/Wc) de l'ordre de 1% sur la période allant de juillet 2013 à décembre 2014 comparé à un module en configuration traditionnel assemblé avec des cellules du même lot.



Un prototype de module 220 Watts a été fabriqué pour une tension de 300V, l'objectif étant de connecter en direct avec ce module un micro onduleur (cf. « Partie Système »)

### Partie Système

Initialement le projet avait pour objectif de réaliser un démonstrateur de système 3 Kw. Pour diverses raisons, cet objectif a été réorienté vers la réalisation d'un module forte tension avec onduleur décentralisé.

Les onduleurs décentralisés au niveau module usuels, souvent appelés « micro-onduleurs », ont pour but de convertir le courant continu du module (sous une tension comprise entre 20V et 50V environs au point de puissance maximale MPP) en un courant alternatif injecté sur le réseau monophasé 230V (application résidentielle). Ces convertisseurs comprennent deux étages de conversion, le plus souvent selon l'architecture suivante :

- Un convertisseur continu/continu élévateur [20V ; 50V] vers 400V environ (le rapport d'élévation important nécessite l'utilisation d'un convertisseur isolé à transformateur haute fréquence, par exemple de type « flyback »).
- Un onduleur de tension (abaisseur) entre un bus DC 400V et le réseau électrique monophasé 230V<sub>rms</sub>.

Cette architecture est illustrée **Figure 3**.

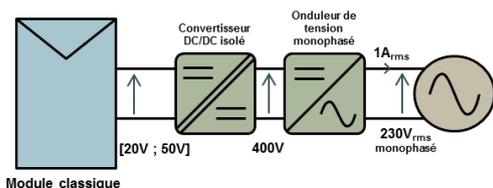


Figure 3 : Architecture usuelle

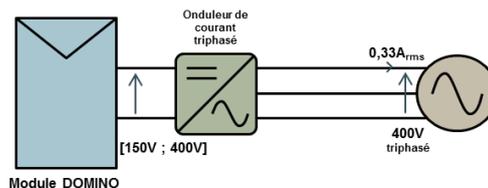


Figure 3 : Onduleur triphasé décentralisé

Le projet Domino propose l'utilisation d'un onduleur de courant triphasé.

Par rapport à l'architecture convertisseur DC/DC + onduleur de tension, l'onduleur de courant procure des avantages intéressants :

- Structure élévatrice directe (suppression du convertisseur élévateur de tension)
- Suppression des inductances de liaison avec le réseau
- Suppression des condensateurs du bus continu et du busbar

Cet onduleur nécessite de fonctionner avec des modules à tension plus élevée que les modules classiques, à savoir entre 150V et 400V environ. Le module DOMINO forte tension est dimensionné dans ce sens. La maquette de l'onduleur de courant réalisée met en œuvre des interrupteurs au carbure de silicium bidirectionnels en tension par mise en série d'un transistor et d'une diode. L'onduleur a été dimensionné pour fonctionner avec un module DOMINO forte tension 225W, 300V<sub>MPP</sub> (cf. « Partie Module ») et fonctionne à une fréquence de commutation égale à 100kHz. La structure connectée au réseau 400V triphasé délivre trois courants sinusoïdaux de fréquence 50Hz déphasés de 120 degrés.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Une nouvelle maquette d'onduleur est en cours de conception, celle-ci intégrera dans un boîtier la partie puissance déjà réalisée et la partie commande (carte supplémentaire destinée à la régulation et au pilotage de l'onduleur) ainsi que son auto alimentation. Cet

onduleur sera assemblé au dos du module 300 V<sub>MPP</sub> déjà réalisé et l'ensemble sera évalué sur un banc de test en extérieur sous des conditions de fonctionnement réelles. Les études pour réaliser et intégrer des cellules fortes tensions se poursuivent de même que celles pour réaliser des wafers à conductivité composite.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Transfert des brevets concernant la partie connecteur intermodule vers l'industriel.
- Recherche de collaboration pour l'industrialisation, fabrication module forte tension avec cellules clivées.



PROJETS 2013-2014

# CLAPE

## CROISSANCE LOCALISÉE DE NANOFILS DE ZNO POUR APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES ET ÉCLAIRAGE

AUTEURS : E. APPERT, V. CONSONNI

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : B12
- Laboratoires impliqués : LMGP, SIMAP
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2014

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Depuis quelques années, les travaux dans le domaine de l'énergie sont en plein essor, visant à diminuer sa consommation et son coût. L'éclairage à lui seul représentant 20% de la consommation mondiale annuelle d'électricité, il est donc nécessaire de développer des systèmes à économie d'énergies. La meilleure solution actuelle est l'utilisation de diodes électroluminescentes (DELs) à base de semiconducteurs. Quant à la production d'énergie, les cellules solaires pour le photovoltaïque sont une bonne alternative mais pour être compétitif par rapport aux autres sources d'énergies, il est indispensable d'augmenter leurs rendements et de réduire le coût du watt pic photovoltaïque (moins d'1 €/Wc). Une manière de diminuer les coûts de ces dispositifs consiste à réduire la quantité de matière utilisée. Une des voies prometteuses envisagées, aussi bien pour les DELs que pour les cellules solaires vise à employer des hétérostructures radiales de type cœur/coquille à base de nanofils semiconducteurs. Ces hétérostructures présentent de multiples avantages par rapport aux couches minces planaires : qualité cristalline accrue, piégeage et extraction efficaces de la lumière, séparation radiale et transport axial efficaces des porteurs de charges. C'est dans ce contexte que le LMGP développe depuis quelques années des hétérojonctions de type cœur/coquille ZnO/CdTe, notamment via les projets RTRA II-VI PHOTOVOLTAIC financé par la fondation Nanosciences et BQR CELESTE financé par Grenoble INP. Nous avons pu démontrer au cours de ces projets la faisabilité du concept et réaliser des dispositifs photovoltaïques selon une croissance non localisée de nanofils de ZnO.

- Les nanofils de ZnO peuvent être élaborés par une grande variété de techniques de croissance physique ou chimique en phase vapeur ou en solution [1,2]. Généralement, une couche d'amorce en ZnO d'une faible épaisseur est requise pour la formation des nanofils de ZnO : leur morphologie structurale est intimement liée aux caractéristiques structurales de la couche d'amorce et a fait l'objet de nombreuses études dans le groupe, qui développe notamment le dépôt en bain chimique [3,4]. En outre, le dépôt d'une coquille sur les nanofils de ZnO reste innovant et prometteur pour les cellules solaires et les DELs: des absorbeurs tels que CdTe sont par exemple employés dans le groupe (qui diversifie également ces matériaux) [5] ou des puits quantiques de ZnMgO pour l'émission [6]. Toutefois, les performances de ces dispositifs (i.e. absorption, efficacité d'émission, ...) sont très fortement liées aux dimensions des nano-objets impliquées et à l'uniformité de ces dernières. Afin d'homogénéiser au maximum la morphologie structurale des nanofils de ZnO dans un même ensemble et donc des hétérostructures radiales, l'utilisation de substrats nanostructurés suivant des techniques de croissance localisée apparaît comme indispensable. La faisabilité du concept a largement été démontrée pour d'autres nanofils semiconducteurs au travers de substrats nanostructurés par diverses méthodes [7]. En revanche, l'application aux hétérostructures radiales à base de nanofils de ZnO reste peu étudiée [8] en dépit du fait qu'elle permettrait d'évaluer complètement leur potentialité technologique.

L'objectif principal de ce projet est de contrôler précisément la position des sites de nucléation et les caractéristiques structurales (diamètre, période, longueur, verticalité,...) des nanofils de ZnO déposés en bain chimique. Pour réaliser un tel contrôle, le dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO, devra se faire non plus sur des substrats plans mais sur des substrats



nanostructurés à l'aide de techniques basiques en salle blanche telles que la lithographie assistée par faisceau d'électrons pour la faisabilité du concept et, plus important encore, la nano-impression (i.e. bas coût et plus facile à mettre en œuvre). L'objectif final est de fabriquer des hétérostructures radiales et des démonstrateurs suivant la croissance localisée des nanofils de ZnO.

- [1] L. Schmidt-Mende and J.L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today* 10, 40 (2007).
- [2] D. Lincot, *MRS Bull.* 35, 778 (2010).
- [3] S. Guillemin, V. Consonni, E. Appert, E. Puyoo, L. Rapenne, and H. Roussel, *J. Phys. Chem. C* 116, 25106 (2012).
- [4] S. Guillemin, L. Rapenne, H. Roussel, E. Sarigiannidou, G. Brémond, and V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* 117, 20738 (2013)
- [5] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 98, 111906 (2011).
- [6] R. Thierry, G. Perillat-Merceroz, P.H. Jouneau, P. Ferret, and G. Feuillet, *Nanotechnol.* 23, 085705 (2012).
- [7] H.J. Fan, P. Werner, and M. Zacharias, *Small* 6, 700 (2006).
- [8] S. Xu and Z.L. Wang, *Nano Res.* 4, 2013 (2011).

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Au cours de cette première année de projet, nous avons développé une filière en salle blanche permettant de nanostructurer des substrats. Pour ce faire, un dépôt de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  est réalisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) sur des monocristaux de ZnO orienté suivant l'axe c. La nanostructuration de cette couche de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  a nécessité différentes étapes technologiques. La première consiste à déposer sur la couche de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  une résine par centrifugation. Cette résine sera ensuite lithographiée par un faisceau d'électrons (e-beam), puis développée dans un bain chimique. La seconde étape consiste à graver le dépôt de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  par gravure ionique réactive (RIE) sous un plasma de  $\text{SF}_6$ . Enfin, la dernière étape consiste à supprimer la résine par RIE sous un plasma d'oxygène. La lithographie e-beam nous a permis d'obtenir des substrats nanostructurés avec des cavités de tailles variables (**Figure 1**).

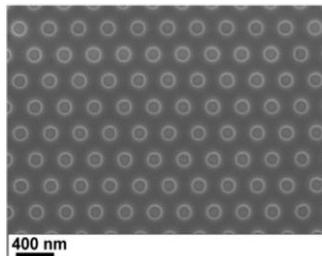


Figure 1 : Image MEB de monocristaux de ZnO avec une couche de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  nanostructurée par e-beam

L'ajustement et l'optimisation des paramètres de croissance des nanofils de ZnO tels que la concentration de la solution (nitrate de zinc + hexaméthyltetramine), la température ainsi que la durée du dépôt en bain chimique, nous ont permis de contrôler la nucléation dans les cavités et d'inhiber totalement la nucléation sur le masque de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ . Nous avons réussi à définir les conditions optimums tant sur le dimensionnement des cavités de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  que sur les paramètres de synthèse, afin d'obtenir la croissance localisée d'un nanofil de ZnO par cavité. L'analyse structurale des nanofils a été réalisée par différentes méthodes (MEB, MET, diffraction des rayons X) afin de déterminer la morphologie des nanofils en termes de forme, de taille, de densité mais également de contrôler la localisation des sites de nucléation et de croissance (**Figure 2**).

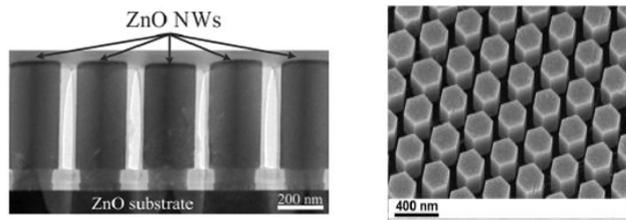


Figure 2 : Images MET (gauche) et MEB (droite) de nanofils de ZnO élaborés en croissance localisée par dépôt en bain chimique sur monocristaux de ZnO nanostructurés.

Ainsi, nous avons pu montrer la faisabilité du concept et démontrer aussi la possibilité de contrôler la polarité de ces nano-objets, cependant la lithographie e-beam étant une technologie onéreuse, c'est pourquoi nous avons développé la nanostructuration de surface par nano-impression (technique bas coût) sur monocristaux de ZnO. Cette technique nécessite au préalable la réalisation d'un moule à motif inversé, qui pourra être réalisé sur un substrat de Si par lithographie e-beam et gravure RIE sous plasma de SF<sub>6</sub>. Après réalisation du moule, la technique de nano-impression est facile à mettre en œuvre et surtout bas coût. En effet, après dépôt d'un polymère thermodurcissable sur le substrat par centrifugation, un pressage à chaud (température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère) du moule est effectué dans le polymère. Après refroidissement, on procède au démoulage de l'échantillon et ainsi on obtient les nanostructures dans la couche de polymère. Cette étape est suivie d'une gravure RIE sous plasma d'oxygène (**Figure 3a**). La nano-impression a nécessité un travail important d'optimisation, en effet de nombreux polymères ont été testés, afin d'obtenir à la fois un dépôt conforme, un démoulage parfait après nano-impression mais également d'inhiber totalement la nucléation en dehors des cavités. La croissance localisée de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique a pu être ajustée sur ces substrats nanostructurés (**Figure 3b**) et la faisabilité du concept a pu ainsi être démontrée par nano-impression.

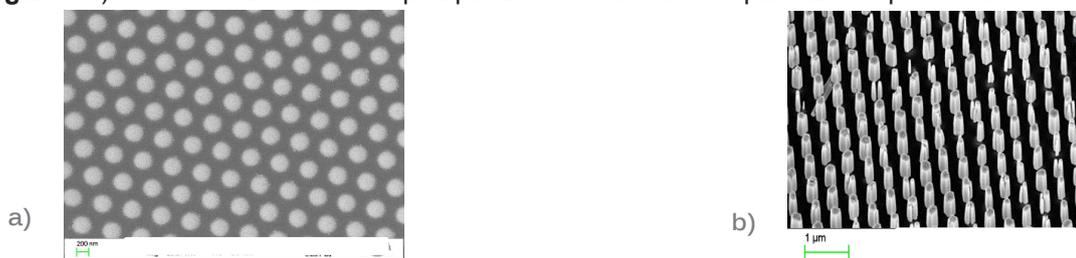


Figure 3 : (a) Image MEB de monocristaux de ZnO nanostructurés par nano-impression (b) Image MEB de nanofils de ZnO élaborés en croissance localisée par dépôt en bain chimique sur monocristaux de ZnO.

## BILAN DE VALORISATION

### Publications

- V. Consonni, E. Sarigiannidou, E. Appert, A. Bocheux, S. Guillemain, I-C Robin, J. Kioseoglou, F. Robaut
- Selective Area Growth of Well-Ordered ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity
- ACS Nano (2014) vol 8, N°5, 4761-4770



### Participation à des congrès

- Deutsche Physikalische Gesellschaft Spring Meeting 2014, Dresde: oral invite, *Core shell ZnO nanowire heterostructures for solar cells*, V.Consonni
- EMRS Fall meeting 2014, Warsaw: contribution orale, Well-organized ZnO nanowire arrays with controllable polarity by selective area growth, A. Bocheux, E. Appert, S. Guillemin, F. Donatini, F. Robaut, I.-C. Robin, J. Kioseoglou, E. Sarigiannidou, V. Consonni
- 8<sup>th</sup> Nanowire Growth Workshop, Nanowires 2014, Eindhoven: contribution orale
- Nucleation and growth mechanisms of ZnO nanowires with controllable polarity by chemical bath deposition, S. Guillemin, E. Appert, E. Sarigiannidou, A. Bocheux, H. Roussel, L. Rapenne, F.Donatini, G. Bremond, V. Consonni
- MRS 2014 Fall Meeting, Boston: poster, Controlling the Polarity and Structural Uniformity of ZnO Nanowire Arrays by Selective Area Growth, V.Consonni, S. Guillemin, A. Bocheux, H.Roussel, L. Rapenne, F.Donatini, G. Bremond, I.-C. Robin, J.Kioseoglou, E. Sarigiannidou, E. Appert
- IWZnO 2014, Niagara Falls, october 2014: poster, Well-ordered ZnO nanowire arrays with controllable polarity, E. Appert, E. Sarigiannidou, S. Guillemin, A. Bocheux, F. Donatini, I.-C. Robin, F. Robautand, V. Consonni
- Matériaux 2014, Montpellier : contribution orale, *Selective Area Growth of Well Ordered Epitaxial ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity*, E. Sarigiannidou, V. Consonni, E. Appert, S. Guillemin, A. Bocheux, F. Donatini, I.C. Robin, J. Kioseoglou, F. Robaut

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Après avoir montré la faisabilité du concept sur des monocristaux, nous allons à présent développer cette technologie sur des substrats multi-couches nécessaires à la réalisation de dispositif test. Ces substrats multi-couches seront composés d'une lame de verre sur lequel un oxyde conducteur transparent (oxyde d'étain dopé fluor déposée par pyrolyse d'aérosol) ainsi qu'une couche d'amorce de ZnO (déposée par dip-coating ou ALD) auront été déposés au préalable. Nous envisageons par la suite de réaliser et caractériser des hétérostructures radiales de type cœur/coquille, où le cœur sera composé de nanofils de ZnO et la coquille de semi-conducteurs absorbants (comme CdTe par exemple) ou favorisant l'émission. Différentes techniques de dépôts par voie chimique ou physique en phase vapeur ou en solution, ainsi que différentes coquilles absorbantes ou émettrices pourront être utilisées. Ces hétérojonctions pourront être caractérisées par MEB, TEM photoluminescence, cathodoluminescence, I(V) en température. En outre, un travail important sera réalisé sur la nano-impression afin de diminuer la taille des cavités accessibles par rapport aux premiers essais concluant présentés dans ce rapport.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

De nouvelles collaborations nationales sont en cours avec l'Institut des Nanotechnologies de Lyon, et le Laboratoire de Génie Électrique et Ferroélectricité de Lyon, ainsi qu'à l'international avec Tallinn University of Technology dans le cadre d'un projet Hubert Curien.



PROJETS 2013-2014

# PV HIPE

PV HIGH PERFORMANCE,  
PHOTOVOLTAÏQUE À ULTRA HAUTE  
PERFORMANCE

AUTEUR : P. GARCIA-LINARES

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : B15
- Laboratoires impliqués : DRT/Liten
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2014

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

This project aims at developing CPV concentrator receiver and module prototypes. III-V ultra-thin multijunction cells will be designed and fabricated on flexible metal supports. This technology is aimed at lowering the cost of the cell by recycling the semiconductor substrate. The main goal is to develop functional PV systems using the multijunction solar cells on conductive foil to be fabricated by our partners from Fraunhofer-ISE (**Figure 1a**). This relatively low-cost cell technology is too expensive for its use under non-concentrated light and therefore, a medium concentrator PV (MCPV) system, such as the one shown in **Figure 1b** (parabolic trough type) is targeted.

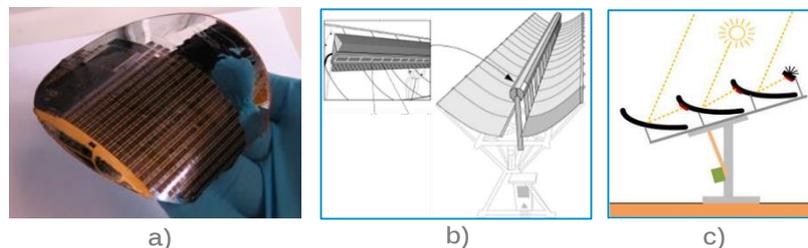


Figure 1: a) Solar cell on Cu-foil. b) Classical MCPV system based on a parabolic trough. c) Sketch of the MCPV system based on a cell-integrated mirror proposed in this WP.

Such cells are thin and flexible, which can be useful for the design of a low-cost and high efficiency CPV concept where the number of components and fabrication process steps are reduced. The objective with this research line is to apply relatively cheap and straightforward fabrication techniques, such as the lamination process (used in conventional flat-plate Si module manufacturing), to encapsulate the flexible thin multijunction cells directly on the back side of the mirror that acts as the primary optics of a MCPV system (**Figure 1c**). This type of architecture has been called "Highly Integrated MCPV module with Thin Flexible Cells" (HIM-TFC) and its main advantages are:

- Reducing the cost of the CPV installed power in €/Wp as the levelized cost of energy (LCOE)
- Adapting and implementing low cost and high-throughput fabrication processes for the CPV technology
- Simplifying the design of an MCPV system by reducing the number of parts, components and materials
- A highly integrated CPV system where a "cell-integrated mirror" acts as primary optics, heat sink and CPV receiver in single solidary element.

To achieve this goal, the project comprises a number of tasks that include:

- 1) Testing proof of concept of the cell-integrated mirror;
- 2) Characterization of the mechanical and electrical suitability;
- 3) Design of a highly integrated MCPV module based on thermal simulation;
- 4) Prototyping and indoor and outdoor characterization of a highly-integrated MCPV mono-module ;
- 5) Fabrication of a highly-integrated MCPV functional module ;

- 6) Indoor and outdoor characterization of the highly-integrated MCPV module.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

During these first months, the project has aimed at testing proof of concept of cell-integrated mirror for MCPV application by means of straightforward fabrication processes. In this cell-integrated mirror, the flexible thin cells are laminated in the rear side of the mirror so that the mirror next to it focuses the light on them. Therefore, a first set of tests have to be designed in order to verify whether the lamination process of the cells into the aluminum mirror can be appropriately carried out with standard means (i.e. with a photovoltaic module laminator as the one shown in **Figure 2a**, ordinary encapsulating materials and following the same procedure as the one used by Si cells into flat-plate modules). Three encapsulant materials, such as the one shown in **Figure 2c**, are identified: Tectosil®, (ethylene-vinyl-acetate) EVA and Apolhya®, which are combined with three front-sheets: FPE200®, Kynar® and PMMA, such as the ones shown in **Figure 2d**. Therefore, nine combinations are investigated, each one using standard lamination process steps (pressure, time, temperature, etc.) corresponding to the encapsulant material. The stack of layers used for the lamination process in each case is the conventional used in these cases: substrate (the Al mirror in this case), encapsulant, solar cell, encapsulant and front-sheet.

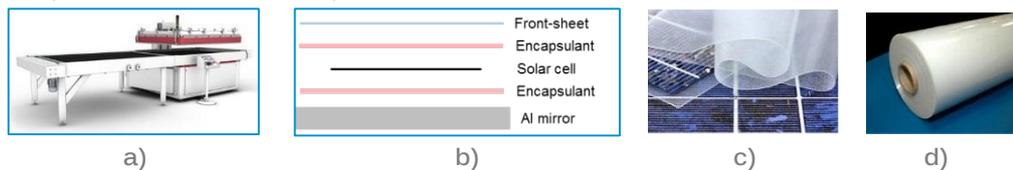


Figure 2: a) Photovoltaic module laminator. b) Layer structure used in our lamination experiments. c) Encapsulant material used for photovoltaic module lamination. d) Front-sheet material used for lamination.

The result of the lamination process of all nine encapsulant and front-sheet combinations can be observed in **Table I**. It is noteworthy that the cells used in this first verification step are not functional since the results will only be subject to visual inspection in order to check the state of the lamination, i.e. surface damage, packaging, cell crack, bubbles, surface roughness, edge sealing, etc. This first test has allowed a first discrimination of the encapsulant-front-sheet combination that renders good mechanical results, showing that at least some of them are suitable.

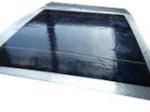
Encapsulant/ front-sheet	FPE 200	Kynar	PMMA
Tectosil			
Apolhya			
EVA			

Table I: Pictures of the results of the 9 lamination experiments carried out combining three encapsulant materials and three front-sheet materials used in conventional PV module lamination

Another important task has been undertaken during these first months: characterization of mechanical and electrical suitability of the cell-integrated mirror for MCPV application. The mechanical reliability of the nine laminated samples is tested by cycling them into a climatic chamber (Figure 3a). The aforementioned cell-integrated mirror samples are introduced into the climatic chamber (Figure 3b) that is set to run a thermal cycling process (without humidity, in this first run) with a temperature profile as the one shown in Figure 3c, from 110°C to -40°C. The thermal cycling procedure is inspired in the one defined in the flat-plate PV module reliability standard, although here, the cycles are shorter so that the damage to the samples is maximized. The result of the visual inspection tests carried out shows a good stability of all cell-integrated mirror samples.

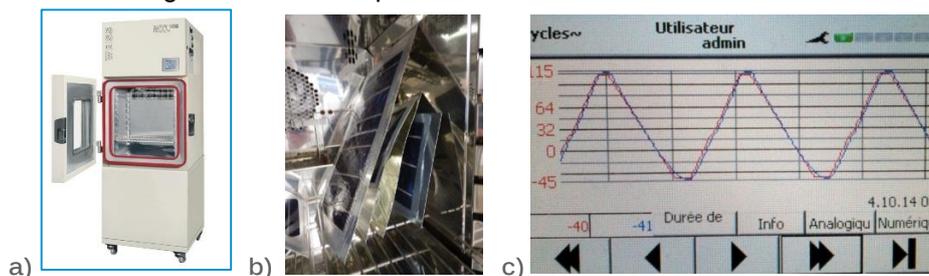


Figure 3: a) Climatic chamber used in the thermal cycling experiments. b) Cell-integrated mirrors in the climatic chamber. c) Thermal cycles used in the experiment.

A functional cell array laminated on the mirror is required to further quantify mechanical and electrical stability. A large area monocrystalline Si cell designed for one-sun PV applications, as that of Figure 4a, is used for the fabrication of a functional array. The cell is first cut by laser (Figure 4b), diced in individual cells (Figure 4c) and series-connected with standard (flat-plate Si) ribbon and soldering means forming the cell array shown in Figure 4d (not optimized in terms of spacing between cells). At this point, the cell arrays are measured under dark *I-V* characterization and spatially resolved electroluminescence (EL). Finally, the cell arrays are laminated following equivalent lamination processes described before (Figure

4e). A first visual inspection indicates that no apparent damage has been suffered by the PV devices.

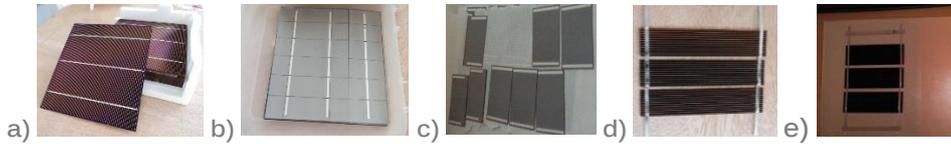


Figure 4: a) Si Monocrystalline cells. b) Cell after laser process. c) Diced cells. d) Series-connected cell array. e) Laminated mirror with functional cell array.

Another set of experiments is made in order to quantify the possible degradation suffered by the cell arrays. It consists of re-measuring the functional cell-integrated mirrors under dark *I-V* and EL. The results, shown in **Figure 5** do not present apparent electrical degradation. **Figure 5a** shows dark *I-V* measurements where the curves accurately superimpose (even after bending the mirror with a curvature larger than the one that will be suffered in the final mirror design). **Figure 5b** and **Figure 5c** show the EL before and after the lamination process showing no degradation of the device.

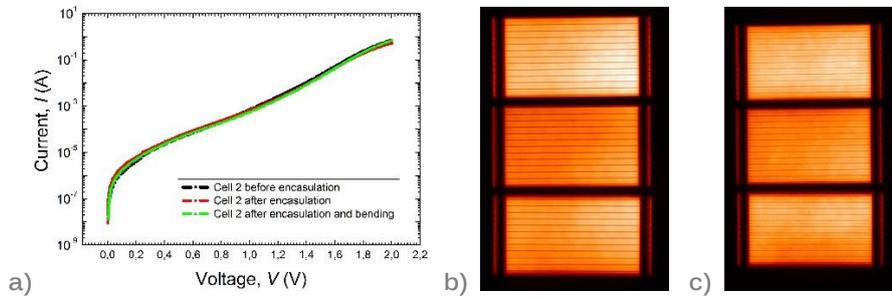


Figure 5: a) Dark *I-V* curves of the cell before and after lamination. b) EL of the cell array before lamination. c) EL of the cell array after lamination on the mirror.

## BILAN DE VALORISATION

This work has contributed to feed the collaboration agreement between Fraunhofer and CEA. No further publications or patents have been made, although some interesting work could likely be proposed in the following months regarding the novel architectures here proposed.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

The tasks foreseen during the following months comprise:

- Design of highly integrated MCPV module based on thermal simulations
- Prototyping and indoor and outdoor characterization of highly-integrated MCPV mono-module
- Fabrication of highly-integrated functional MCPV module
- Cost analysis of the highly-integrated MCPV module

Another main research line included in this PV Hipe project considers the design of CPV receivers based on point focus non dense array of MWT cells. The goal of this line is to design CPV receivers based on the metal wrap through III-V multi-junction solar cell technology. It can be implemented by testing CPV receivers that collect a larger portion of the incident sunlight because they are fabricated with cells with a lower shading factor. The main



tasks associated to this topic have not been started yet. Another research topic included in this project considers the design of CPV receivers adapted to high-voltage CPV modules. This implies that the CPV receiver has to endure high voltages itself. Advanced materials and configurations will be here studied to fabricate CPV receivers that allow a significant reduction of the module cost because they transport a lower current and therefore, the requirements in series-resistance are softened (e.g. thinner Cu cables). The main tasks associated to this topic have not been started yet.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

No new collaboration has been made so far. Industries from several domains will be contacted in order to create a collaboration framework regarding the special materials and components required to develop MCPV systems as the ones proposed in this project.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Regarding patents, most of the procedures developed for the fabrication of the MCPV systems of this project may not be subject to registration of intellectual property because each of them, separately, are well known for the PV and CPV experts. It may be likely that later on, during the development of other parts of the project, we come to some procedure or element that is worth patenting. Regarding journal articles and contributions in conferences, it is very likely that the actions undertaken in this project result interesting for the scientific community, although it is still a bit too early to think of disseminating these results. No spin-off is envisaged so far with the products developed in this project.



PROJETS 2013-2014

# MIPSE BLEU

IDENTIFICATION ET MODÉLISATION  
DE SOURCES ÉLECTROMAGNÉTIQUES  
PERTURBATRICES RAYONNÉES  
DANS LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES

AUTEURS : O. PINAUD, O. CHADEBEC

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : C2
- Laboratoires impliqués : G2Elab
- Typologie de projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Novembre 2011

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Ce projet vise à progresser sur la thématique de la compatibilité électromagnétique rayonnée (CEM) des systèmes électriques complets comme le véhicule électrique. Ainsi, ces travaux conduiront au développement de nouveaux outils et de nouvelles méthodes qui permettent la caractérisation et l'analyse du champ électromagnétique rayonné en couplant mesure, modélisation et problème inverse. L'approche doit être la plus générale possible afin d'être applicable à d'autres domaines (aviation, habitat, etc.).

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se déroulent dans le cadre d'une équipe commune entre le G2Elab et le CEA-Leti. Le CEA-Leti participe actuellement à un projet européen appelé EM-Safety ([www.sintef.no/Projectweb/EM-Safety](http://www.sintef.no/Projectweb/EM-Safety)). Les résultats de la première année de travail ont porté essentiellement sur les deux thématiques suivantes (cf. bilan de Décembre 2012) :

- Les mesures de champs magnétiques internes dans plusieurs véhicules électriques.
- La modélisation magnétostatique d'un véhicule dans le but d'une confrontation mesures/modèle.

Les résultats de la seconde année de travail portent essentiellement sur trois thématiques (cf. bilan de Décembre 2013):

- La simulation du modèle direct et la mise en évidence de la possibilité de réduction du rayonnement électromagnétique dans l'habitacle.
- L'écriture du champ magnétique en utilisant le formalisme des harmoniques sphériques.
- L'identification des coefficients harmoniques à partir de mesures ponctuelles par résolution du problème inverse associé à une approche Bayésienne.

Les résultats de la troisième année du travail ont portés sur :

- La validation expérimentale de l'approche développée lors des deux premières années.
- La rédaction du manuscrit de thèse.

### Les simulations du problème direct

Ces travaux ont conduit à la mise en évidence de la potentialité de réduction du rayonnement magnétique créé par une distribution de courant continu. L'étude du circuit de puissance du véhicule montre la présence d'importantes boucles de courants qui sont source de champ. En appliquant de simples règles de câblage qui consistent à éviter la création de ces boucles de courant, nous obtenons très simplement la réduction du champ rayonné.

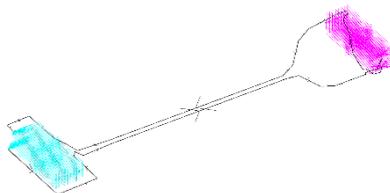


Figure 1 : Modèle numérique de l'inducteur d'origine

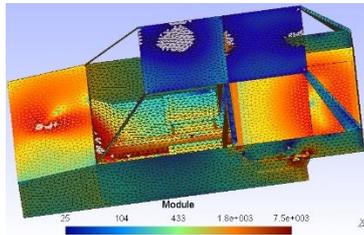


Figure 2 : Aimantation induite par le circuit d'origine

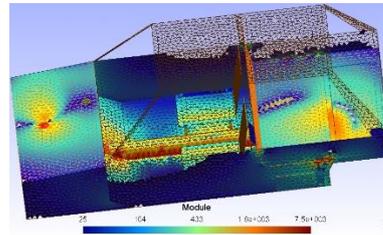


Figure 3 : Aimantation induite par le circuit après modification

### Développement du champ en harmoniques sphériques

Cette partie des travaux conduit à l'écriture générale du champ magnétique dans les zones sans matière ferromagnétiques. Elle contribue à la démarche d'identification et de modélisation qui se veut la plus générale possible. L'écriture choisie est la décomposition en harmoniques sphériques. Il s'agit d'une série composée de coefficients (coefficients harmoniques  $a_{n,m}$ ) que multiplie les fonctions harmoniques  $Y_n^m$  pondérées par l'inverse du rayon de mesure  $r$ .

$$\vec{B}(r, \theta, \varphi) = \frac{-\mu_0}{4\pi} \sum_{n=1}^N \sum_{m=-n}^{+n} a_{n,m} \cdot \vec{\nabla} \left( \frac{1}{r^n} \cdot Y_n^m(\theta, \varphi) \right)$$

L'intérêt de cette écriture réside dans la description du champ par un « simple » jeu de paramètres : les coefficients harmoniques  $a_{n,m}$ . Le plus souvent, cette écriture est choisie pour décrire le champ autour des sources (autour de l'objet sous étude). En effet, en utilisant la décroissance naturelle de l'écriture, il est possible de fortement limiter le nombre de coefficients nécessaires et par conséquent le nombre de mesures à réaliser. Cependant, dans notre cas d'étude, il faudra utiliser l'écriture duale pour décrire le champ dans une zone entourée par les sources.

La démarche a débuté en 2D afin de d'étudier la convergence de la série. Les travaux se sont poursuivis en 3D et ont conduit au développement de plusieurs outils informatiques :

- Un premier outil, développé sous Matlab, calcule les coefficients harmoniques à partir d'une répartition de courants électriques.
- Un second outil, développé sous Flux 3D, réalise l'intégrale du produit scalaire entre une composante du champ et les fonctions harmoniques sur un support sphérique afin d'obtenir les coefficients harmoniques, qui décrivent alors n'importe quel type de source de champ magnétique.

### L'approche Bayésienne pour la résolution du problème inverse

Cette partie des travaux vise à résoudre le problème inverse qui consiste à retrouver les causes à partir des effets mesurés. Dans notre cas, les causes sont représentées par les coefficients harmoniques et on comprend qu'il faudra autant d'information de mesure que de coefficients. Or ceci n'est pas réalisable ; que ce soit la question du placement (la présence des passagers) ou du nombre (coût du capteur). Ainsi le problème inverse ne peut être résolu tel quel, la solution n'étant pas unique. L'approche Bayésienne permet de prendre en compte de l'information a priori ; c'est-à-dire que l'on oriente la solution du problème inverse, mais ce n'est pas le seul apport de cette approche. En effet, la modélisation n'est plus déterministe mais statistique et permet ainsi de prendre en compte les incertitudes de l'information a priori et les incertitudes liées aux mesures. La solution alors obtenue est donc statistique et sa qualité peut

être évaluée à posteriori. Cette approche a été choisie car elle permet d'intégrer tous les travaux de modélisations qui ont été réalisés jusqu'à présent tout en restant une démarche générale et applicable à tout type d'étude. Les résultats numériques obtenus sont très encourageants. La dernière étape du projet a consisté en leur validation expérimentale.

### Validations expérimentales

L'approche est utilisée pour l'étude du champ créé par un circuit d'alimentation électrique d'une maquette de véhicule électrique (**Figure 4**). Une représentation du câblage et de la sphère à l'intérieur de laquelle le champ doit être déterminé, est aussi présentée en **Figure 4**.

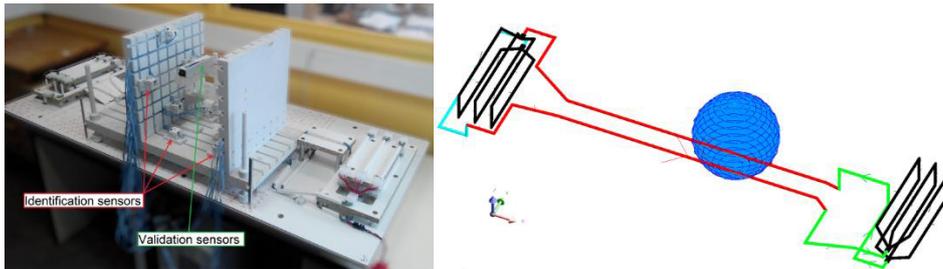


Figure 4 : Maquette à l'échelle 1/2 d'un véhicule électrique, capteurs de champs magnétique et représentation du câblage.

Le champ est identifié à partir de 6 capteurs tri-axes (soit 18 informations). 6 autres points de mesure sont choisis à l'intérieur de la sphère pour comparer le champ prédit et le champ réel. La décomposition est tronquée à l'ordre 6 (soit 48 coefficients à déterminer). Le problème est donc largement sous-déterminé et la solution n'est pas unique. Une étude statistique est réalisée à partir du modèle de la **Figure 5**. Les 147 paramètres géométriques de ce modèle sont définis comme variables aléatoires. Remarquons que la boucle avant de la maquette (en vert sur la **Figure 3**) est très différente de celle proposée en a priori sur la **Figure 5**. Les champs produits dans la sphère par le modèle a priori et la réalité sont donc très différents. La méthode de propagation choisie UT (Unscented Transformation) ne nécessite que 295 calculs déterministes tandis que la méthode de Monte Carlo en réclame plusieurs milliers.

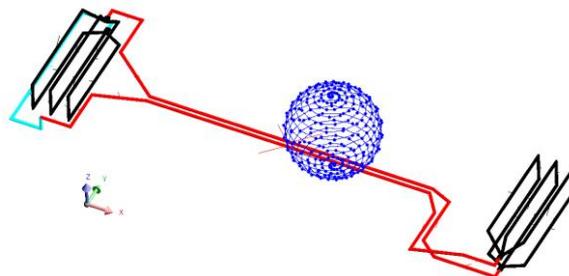


Figure 5 : Modèle de câblage a priori

Les coefficients harmoniques sont identifiés sans a priori à l'aide d'une décomposition en valeurs singulières et avec a priori. Une fois ces coefficients obtenus, on peut calculer le champ partout dans la sphère et le comparer avec le champ mesuré aux 6 points de vérification (**Figure 6**). L'identification sans a priori échoue (70% d'erreur relative) tandis que l'approche Bayésienne, même si elle est associée à un a priori très différent de la réalité, conduit à une identification précise et robuste (<8% d'erreur relative). La puissance et la potentialité de l'approche sont ainsi démontrées.

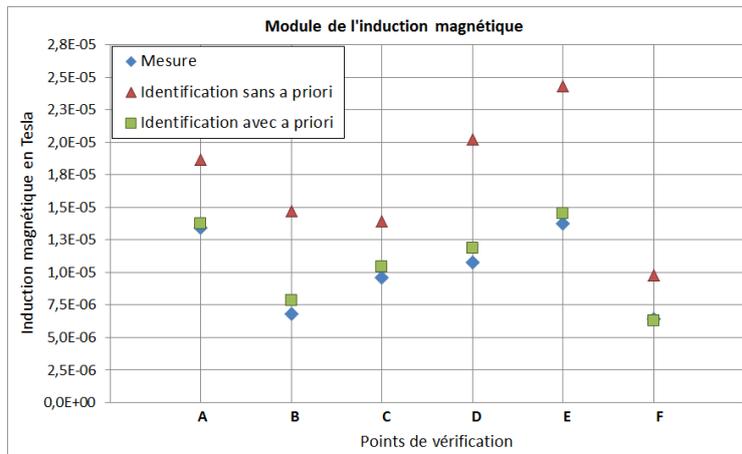


Figure 6 : Comparaison du champ mesuré dans sphère (losanges bleus), prédit sans a priori (triangles rouges) et prédit avec a priori (carrés verts).

## BILAN DE VALORISATION

Les travaux ont donné lieu aux publications suivantes :

### Revue internationale à comité de lecture

- “Magnetic Field Exposure Assessment in Electric Vehicles”, A. Vassilev; A. Ferber; C. Wehrman ; O. Pinaud, M. Schilling; A.R. Ruddle, IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 99, 2014.
- O. Pinaud, O. Chadebec, L-L. Rouve, J-M. Guichon, A. Vassilev, “Forward Model Computation of Quasi-static Magnetic Fields inside Electric Vehicles”, IEEE Transaction on Magnetics, 50, 2, (2014).

### Conférences internationales

- O. Pinaud, O. Chadebec, L-L. Rouve, J-M. Guichon, A. Vassilev, “Introducing a Priori Information into Magnetostatic Inverse Problem”, CEFC 2014, 16th Biennial IEEE Conference on Electromagnetic Field Computation, Annecy, France, May 2014.
- O. Pinaud, O. Chadebec, L-L. Rouve, J-M. Guichon, A. Vassilev, “Forward Model Computation of Quasi-static Magnetic Fields inside Electric Vehicles”, Compumag 2013, Budapest, Hongrie, Juillet 2013.
- O. Pinaud, J-L. Coulomb, O. Chadebec, L-L. Rouve, J.-M. Guichon, “Underdetermined magnetostatic inverse problem: Bayes theorem application”, OIPE'2014, Optimisation and inverse problem in electromagnetism, Delft, The Netherlands, September 2014.

### Manuscrit de thèse

- « Caractérisation, Modélisation et Identification de sources de champ magnétique dans un véhicule électrique », Olivier Pinaud.
- Résumé :

Le véhicule électrique rassemble beaucoup d'équipements électrotechniques. Tous sont potentiellement source de champ magnétique dans l'habitacle : zone confinée où se trouvent les passagers. Il est illusoire de réaliser un modèle numérique complet tant le nombre de paramètres est important. Il est également impossible de placer des capteurs



de champ partout à l'intérieur de l'habitacle. Après une étude approfondie des caractéristiques du champ magnétique mesuré dans l'habitacle, nous proposons d'allier modèle a priori et mesure de champ dans une approche Bayésienne du problème inverse. Basée sur le développement en harmonique sphérique du champ, l'apport d'information a priori oriente la solution et permet l'identification de nombreux paramètres avec très peu de mesure.

- Encadrement

M. Olivier CHADEBEC, chargé de recherche du CNRS Grenoble, équipe MAGE

Mme LAURE-LINE ROUVE, Ingénieur de recherche Grenoble INP, équipe ERT CMF

M. Jean-Michel GUICHON, Maître de conférences à l'UJF, équipe EP

M. Andréa VASSILEV, Ingénieur au CEA Grenoble, Laboratoire Leti

- Soutenance : le 13 Novembre 2014 à Grenoble



PROJETS 2013-2014

# SIEVE

HIGH THROUGHPUT SEARCH FOR  
IMPROVED ENVIRONMENTALLY  
FRIENDLY THERMOELECTRICS

AUTEURS : N. MINGO, J. CARRETE

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : C3
- Laboratoires impliqués : DRT/ Liten/DTNM/LTE
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

The project's goal is to perform the most extensive computational screening of thermoelectric compounds to date. The hope is to find better materials able to increase the efficiency of thermoelectric energy conversion, which could possibly revolutionize the areas of energy harvesting and refrigeration. Direct thermoelectric energy conversion holds great promise as a clean technology for medium size energy applications that occur in large numbers, such as vehicle thermal energy scavenging for example. Thermoelectric materials are the key factor determining the efficiency thermoelectric energy conversion. However, despite decades of continued efforts, efficiencies still remain below those achievable with thermomechanical energy conversion. Whether a material is a good thermoelectric is dictated by its thermoelectric figure of merit (ZT), defined as the product of its electrical conductivity, Seebeck coefficient squared, and temperature of operation, divided by its thermal conductivity. Thus it is important to find materials that are simultaneously good electronic conductors and poor heat conductors, while having a large enough Seebeck coefficient. Therefore, metals or insulators are not suitable as thermoelectrics, and the search is to be performed on semiconducting compounds.

For decades, the best ZT's available at room and high temperatures have been around 1. Only recently some compounds have emerged with higher ZT's, nearing 2 in some cases. It is generally accepted that reaching a ZT of 3 would represent a revolution in the field. The search for new thermoelectrics is however a very time consuming, effortful endeavor, as every compound needs to be carefully synthesized and optimized, and the transport properties crucially depend on the synthesis procedure. For this reason, previous research on thermoelectrics has proceeded slowly by trial and error, concentrating mainly on specific compounds without exploring the much broader possibilities that would be available in the realm of the chemical space.

The task of finding new thermoelectric compounds can be greatly accelerated by computational prescreening of large compound databases. This approach is known as high throughput (HT) computational materials science. HT screening is an emerging and rapidly evolving discipline that has already been applied to materials discovery in multiple fields, such as lithium batteries, solar cells, catalysis, superconductivity, and many others [1]. Our project intends to apply the HT philosophy for the first time to search for new thermoelectric materials. Our team is officially affiliated with the Center for Materials Genomics of Duke University, one of the leaders in High Throughput Materials Science Modelling.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Pendant la deuxième année, nous avons réussi les tâches suivantes :

- Étude complète de stabilité thermodynamique pour les 450 structures identifiées pendant l'année précédente. Seules 75 compositions sont thermodynamiquement stables.

---

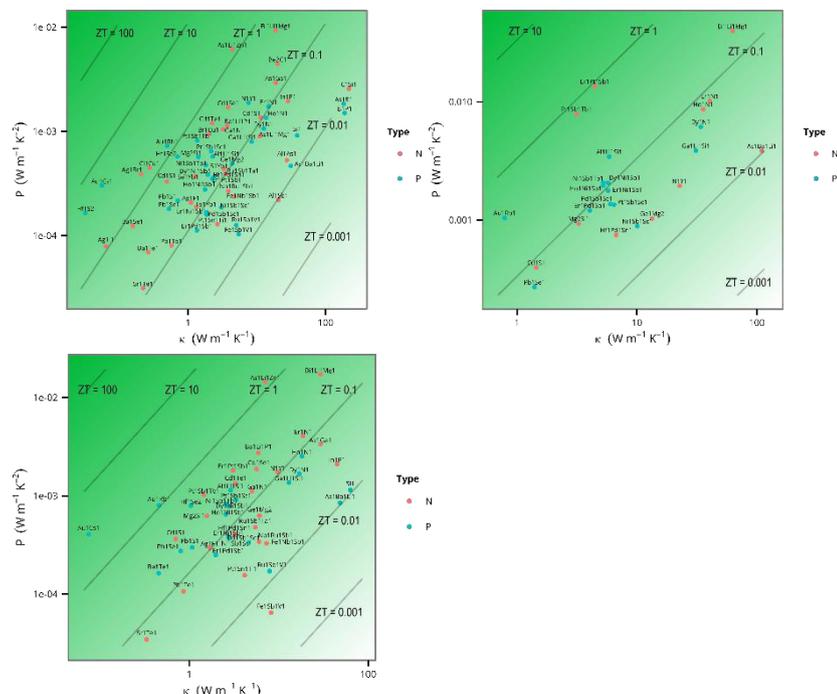
<sup>1</sup> S. Curtarolo, G. L. W. Hart, M. Buongiorno Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, and O. Levy, Nature Materials, 12 (3), 191-201 (2013)



- Accélération d'un facteur 200 pour les calculs de conductivité thermique. Cela a été possible par l'analyse par méthodes de régression et « machine learning », des corrélations entre les constantes de force des matériaux.
- Criblage des 75 composés stables en fonction du ZT approximatif, obtention des tendances (par « machine learning ») et sélection des meilleurs prototypes.
- Calcul théorique de la conductivité thermique du SnSe, récemment montré comme matériau thermoélectrique prometteur.
- Publication du programme de calcul « ShengBTE », permettant la prédiction des conductivités thermiques des matériaux par des premières principes.
- Première démonstration de l'inclusion des lacunes « ab-initio » dans des calculs de conductivité thermique.
- Estimation des conductivités thermiques, facteurs de puissance, et ZT, pour quelques dizaines des composés massifs binaires et ternaires.

Ce dernier point fait l'objet des résultats les plus récents que nous avons obtenu. Les conductivités thermiques ont été étudiées d'une façon approximative avec le modèle de Madsen et al., nouveau collaborateur de notre projet. Les mobilités électriques sont estimées avec le modèle dans He&Galli, Chem. Mater. 2014, 26, 5394. Les figures ci-dessous (**Figure1**) montrent qu'une majorité des composés ont des ZT comprises entre 0.01 et 1. Pourtant, quelques uns se profilent comme prometteurs. Étant donné que les calculs sont très approximatifs, il faut être prudent avec ces résultats préliminaires. Nous allons étudier avec plus de détail les meilleurs matériaux donnés par le calcul pour éclaircir si ils peuvent être d'intérêt pour son utilisation dans la conversion thermoélectrique. Cette année nous avons aussi profité d'une allocation de temps de calcul sur les centres de calculs Européens. Malheureusement, le temps alloué a été 3 fois plus petit que nos besoins, et nos calculs pour les matériaux binaires sur la ICSD ne sont pas finis.

Figure 1 : ZT estimé pour plusieurs dizaines de matériaux binaires et ternaires, à 900K (haut-gauche), 600K (bas-gauche) et 300K (haut-droite).



## BILAN DE VALORISATION

### Papiers publiés

- Superdiffusive heat conduction in semiconductor alloys. I., Theoretical foundations Bjorn Vermeersch, Jesus Carrete, Natalio Mingo, and Ali Shakouri. *Physical Review B* 91, 085202 (2015)
- Effect of nitrogen and vacancy defects on the thermal conductivity of diamond: An ab initio Green's function approach .NA Katcho, J Carrete, W Li, N Mingo. *Physical Review B* 90 (9), 094117 (2014)
- Low thermal conductivity and triaxial phononic anisotropy of SnSe. J.Carrete, N.Mingo, S.Curtarolo. *Applied Physics Letters* 105 (10), 101907 (2014)
- Nanograined Half-Heusler Semiconductors as Advanced Thermoelectrics: An Ab Initio High-Throughput Statistical Study.J Carrete, N. Mingo, S. Wang, S. Curtarolo. *Advanced Functional Materials*, 24, 7427–7432 (2014).
- ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons.W. Li, J. Carrete, N. A. Katcho, N. Mingo.*Computer Physics Communications* 185 (6), 1747-1758 (2014).
- Finding unprecedentedly low-thermal-conductivity half-Heusler semiconductors via high-throughput materials modeling.J.Carrete, W.Li, N Mingo, S.Wang, S.Curtarolo. *Physical Review X* 4 (1), 011019 (2014).
- Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from first principles. L. Lindsay, Wu Li, Jesús Carrete, Natalio Mingo, D. A. Broido, and T. L. Reinecke. *Phys. Rev. B* 89, 155426 (2014).
- Thermal conductivity and phonon linewidths of monolayer MoS<sub>2</sub> from first principles, Wu Li, J. Carrete, N. Mingo, *Applied Physics Letters* 103, 253103 (2013).
- The high-throughput highway to computational materials design, S. Curtarolo, G. L. W. Hart, M. Buongiorno Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, O. Levy,*Nature Materials* 12, 191 (2013).

### Présentations invitées

- EMRS Spring Meeting 2014, Lille (France), May 26—30, 2014. High throughput screening of thermoelectric materials: the case of half-Heusler compounds.
- 26th Annual Workshop on Recent Developments in Electronic Structure Theory, Denton, TX (USA), May 18—21, 2014. Ab initio thermal conductivity calculations for large libraries of materials: challenges and strategies
- NanoSpain 2014, Madrid (Spain), March 11—14, 2014. The high throughput approach in the search for novel materials.
- 2013 MRS Fall Meeting, Boston (USA), December 1—6, 2013. High throughput search for better nanograined thermoelectrics.
- 2013 MRS Fall Meeting, Boston (USA), December 1—6, 2013. Optimizing computationally costly material properties with data mining methods: finding half Heuslers with low lattice thermal conductivities.
- IDS-FunMat School, Annecy (France), March 17—22, 2013. Multiscale Computational Modeling in Physics.



# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

Pour cette troisième année, nous allons finir les calculs et analyses pour ces matériaux binaires et ternaires sur la ICSD, et appliquer des méthodes d'apprentissage par ordinateur pour sortir des tendances, faciliter le criblage des bons matériaux thermoélectriques, et trouver les familles les plus prometteuses dans l'espace chimique. En particulier, nous allons nous concentrer sur les structures de type perovskite. Ce projet est toujours réalisé en collaboration avec l'équipe du professeur S.Curtarolo à l'Université de Duke, USA, dans le cadre du consortium [aflowlib.org](http://aflowlib.org) (*a materials genome repository*). Nous allons recruter un nouveau postdoc, Dr. Van Roekeghem, pour travailler dans le projet.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Nous avons déposé un projet ERA-Net (« ICETS ») ensemble avec les équipes de G. Madsen et A. Ludwig à l'université de Ruhr Bochum en Allemagne, et S. Dihaire à l'université de Bordeaux.



PROJETS 2013-2014

# ORPHEE

## OPTIMISATION RAPIDE DE PARCS D'HYDROLIENNES

AUTEURS : F. DOMINGUEZ (Doctorant)

C.CORRE, J.L. ACHARD, J. ZANETTE (Direction de thèse)

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : C4
- Laboratoire impliqué : LEGI
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Novembre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

La récupération, grâce aux hydroliennes, de l'énergie cinétique de courants marins et fluviaux constitue une source d'énergie renouvelable considérable et prédictible. Dans ce contexte, un programme de recherches, initié en 2001 par Jean-Luc Achard du laboratoire LEGI et qui a bénéficié d'une Labellisation TENERDIS et d'un financement ANR a permis de développer un concept d'hydrolienne à Axe de Rotation Vertical Stabilisé (HARVEST). Le coût d'une simulation fine de l'écoulement (3D turbulent instationnaire) autour de ce type d'hydrolienne isolée est tel qu'il rend délicate son extension au calcul d'un parc d'hydroliennes. En outre, un tel calcul direct d'un parc hydrolien est rendu tout simplement inenvisageable par le fait que des simulations réalistes doivent être effectuées pour une valeur optimale du paramètre d'avance de l'hydrolienne, *i.e.* pour une valeur optimale de la vitesse de rotation de la machine par rapport à la vitesse de l'écoulement incident. En effet, le système de régulation dont est muni l'hydrolienne assure que celle-ci travaille toujours en pratique à la valeur optimale de ce paramètre d'avance, *i.e.* à la valeur conduisant au maximum de puissance produite par la machine. Dans le cas d'une machine isolée, il est possible d'effectuer une série de simulations, pour différentes valeurs du paramètre d'avance, afin de sélectionner la valeur optimale et de disposer ainsi des performances de la machine atteintes pour cette valeur optimale. Dans le cas d'un parc de machines, une telle exploration paramétrique du jeu optimal de paramètres d'avance (chaque machine possédant sa propre valeur optimale compte tenu des influences réciproques des machines les unes sur les autres) conduit à un coût de simulation totalement inacceptable dès lors que le nombre de machines dépasse quelques unités.

Le projet ORPHEE développe donc une chaîne de calcul pour évaluer à moindre coût les performances d'un parc d'hydroliennes dans une rivière de bathymétrie connue ou en milieu infini (cas d'un parc marin) et pour permettre ensuite son dimensionnement optimal. Cette chaîne de calcul combine une modélisation de type « Blade Element Momentum » (BEM) pour décrire le comportement hydrodynamique d'une machine avec un domaine de simulation réaliste incluant les effets de confinement dans le cas d'une configuration en rivière. La prise en compte des effets de surface libre initialement prévue dans le projet n'a finalement pas été abordée dans la mesure où des essais réalisés pendant la thèse (mais en-dehors du déroulement de celle-ci) ont montré que ces effets de surface libre n'avaient qu'un impact limité sur les performances des machines. Le modèle BEM / RANS développé permet de prédire la puissance produite par un parc contenant plusieurs hydroliennes pour des temps de calcul de l'ordre de quelques dizaines d'heures, soit un gain en temps de calcul de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la seule approche URANS initialement disponible. En outre, le modèle BEM développé de façon originale dans la thèse pour une machine à flux transverse est également mis en œuvre pour construire des modèles empiriques de puissance rotor en exploitant des plans d'expériences (quelques dizaines de configurations de parcs) de façon à en tirer des surfaces de réponse par krigeage ou réseau de neurones. Ces surfaces de réponses sont ensuite utilisées pour l'optimisation rapide des performances d'un parc.



## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Principes méthodologiques

La méthode utilisée pour analyser l'écoulement autour d'une turbomachine HARVEST carénée à flux transverse s'appuie sur l'approche du « rotor disk momentum ». Cette méthode est mise en place dans le solveur commercial Fluent sous le nom de Virtual Blade Model (VBM) mais nous privilégierons ici l'appellation de méthode « Blade Element Momentum » (BEM) et même plus précisément BEM-RANS pour souligner que le modèle BEM du rotor est couplé à une simulation RANS de la partie fixe de la machine, incluant le carénage, l'étrave centrale d'une machine HARVEST (celle-ci est bi-rotor) et les axes des deux rotors. Dans cette étude, la méthode VBM / BEM originale est modifiée pour prendre en compte les carénages des turbomachines HARVEST et leur influence sur l'écoulement autour des pales des turbines. Des calculs fondés d'une part sur le modèle BEM-RANS, à faible coût, et d'autre part sur un coûteux modèle haute-fidélité (URANS) qui fournit une solution que l'on peut considérer comme étant de référence, ont été systématiquement comparés afin d'établir le niveau de précision associé à l'approche basse-fidélité.

Si l'approche BEM-RANS est désormais classiquement utilisée dans le contexte des machines tournantes (éoliennes notamment) à axe horizontal en écoulement non-confiné, sa mise en œuvre dans le contexte du projet ORPHEE présente plusieurs difficultés spécifiques : machines à axe vertical, présence de carénages et effets de confinement (proximité des rives pour des hydroliennes en rivière). Le travail réalisé ne se limite donc aucunement à la simple application de modèles disponibles « sur étagère » ; il s'agit bien de développer un modèle « basse-fidélité » original qui intègre de façon judicieuse l'ensemble des caractéristiques spécifiques aux hydroliennes étudiées. Une spécificité particulièrement importante du modèle BEM-RANS développé dans le cadre du projet ORPHEE réside dans le fait que ce modèle fournit une prédiction de la puissance produite par une hydrolienne (isolée et, surtout, au sein d'un parc de machines) lorsque celle-ci travaille à vitesse d'avance optimale. Le gain en temps de calcul résulte donc d'une part dans l'absence d'une discrétisation fine de chaque rotor modélisé par un simple disque rotor et des termes sources adaptés mais aussi d'autre part (et surtout) dans l'absence d'analyse paramétrique des paramètres d'avance optimaux puisqu'un unique calcul BEM-RANS permet d'estimer la puissance produite par un ensemble d'hydroliennes, chacune de ces hydroliennes fonctionnant à sa propre valeur optimale du paramètre d'avance.

### Description des turbomachines HARVEST

Les turbomachines de type HARVEST, utilisées dans cette étude, sont composées de turbines Davis empilées suivant deux colonnes jumelles contrarotatives. Chaque colonne de turbines est équipée de carénages latéraux et d'une structure de maintien composée d'une étrave centrale et de plaques séparant chaque étage. Ces plaques sont traversées par un arbre d'entraînement commun. La capacité à simuler l'écoulement au travers et autour d'une telle machine grâce à une approche URANS dite aussi approche « haute-fidélité » était bien établie au début de la thèse de F. DOMINGUEZ pour le cas d'une machine isolée. La thèse a permis dans un premier temps de généraliser la chaîne de calcul « machine isolée » au cas d'un parc de telles machines. Les travaux menés dans le cadre du projet ORPHEE portent sur des configurations bidimensionnelles, correspondant à un plan de coupe horizontale d'une turbine carénée à trois pales ou d'un ensemble de telles turbines.



Ce choix de se limiter à des configurations bidimensionnelles est motivé par des mesures sur sites réalisées pendant la thèse (mais en-dehors du cadre de celle-ci) et qui ont mis en évidence, comme déjà indiqué, les effets limités de la présence d'une surface libre sur les performances d'une hydrolienne immergée dans un cours d'eau.

### Études Numériques 2D : domaine de calcul et maillage

Le premier domaine de calcul retenu dans le cadre du projet est composé d'un canal de 40 m de longueur, de largeur variable et d'une moitié de tour avec son plan de symétrie pour simuler une turbomachine formée de deux tours jumelles (qui est donc supposée placée au centre du cours d'eau / canal).

$$\varepsilon = \frac{L_{turbomachine}}{L_{canal}} \quad (0.1)$$

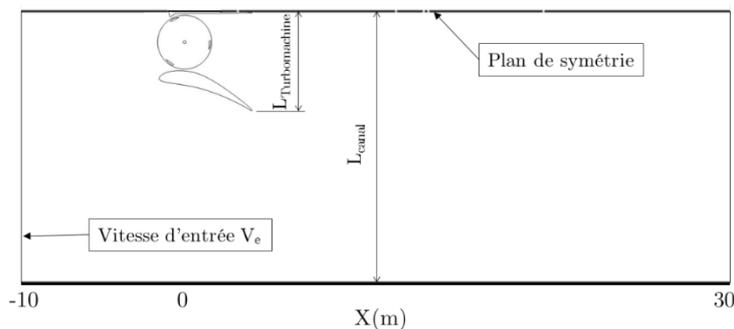


Figure 1

La largeur du canal peut être modifiée, d'une simulation à l'autre, afin de traduire les effets plus ou moins importants de la présence des rives sur les performances de la machine. Un facteur d'occupation latéral est défini comme le rapport entre la largeur de la turbomachine (incluant le carénage) et la largeur du canal.

On notera que la présence des sections des pales de l'hydrolienne, de l'axe et du carénage exige un important raffinement pariétal qui conduit à un nombre de cellules de maillage déjà significatif même pour une « simple » configuration 2D. Ainsi, dans le cas présent, Le nombre total de cellules du domaine de calcul URANS atteint environ 245 000 cellules.

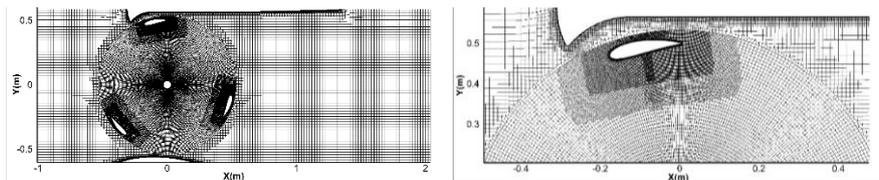


Figure 2

### Calculs instationnaire URANS ; modèle haute-fidélité

Les simulations numériques réalisées dans cette étude sont conduites pour des plages étendues du facteur d'occupation  $\varepsilon$  de la turbomachine et de la vitesse  $V_e$  du fluide à l'entrée du domaine de calcul. Dans chacune des simulations, le débit  $Q$  traversant la turbine varie en fonction des paramètres  $\varepsilon$  et  $V_e$ . Cette variation permet d'établir la relation entre les valeurs des débits  $Q$  et les efforts  $F_x$ ,  $F_y$  sur les pales de la turbomachine afin de caractériser les termes sources qui alimentent le modèle VBM.

Nous présentons ainsi sur la **Figure 3** une courbe générique d'évolution des efforts sur un tour de turbine qui a pu être identifiée, pour la valeur optimale du paramètre d'avance, quel que soit

le facteur d'occupation. Cette courbe est dite générique dans la mesure où elle permet de superposer les courbes associées aux différentes configurations étudiées, dès lors que les efforts sont adimensionnés par le carré du débit traversant la turbine.

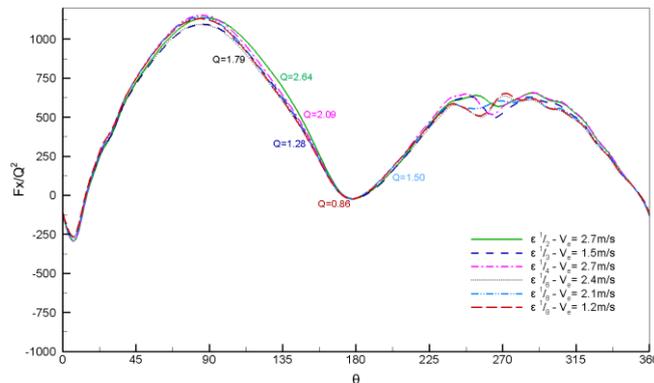


Figure 3

Cette courbe générique, connue désormais a priori, peut alors être utilisée de façon systématique pour imposer les efforts de l'approche BEM-RANS à partir d'une estimation du débit  $Q$  traversant la machine. Les études réalisées en faisant appel à ce seul modèle « global » (au sens où il s'appuie sur une quantité globale qui est le débit à travers le rotor de la machine) ont montré qu'il n'était pas suffisant (cf. sections suivantes) et la base de données des calculs URANS a donc été à nouveau exploitée de façon à en extraire des coefficients aérodynamiques décrivant les efforts de portance et de traînée d'une pale de l'hydrolienne. Ces coefficients peuvent alors être utilisés pour construire un modèle BEM-RANS dit local qui s'applique pour la partie amont du disque rotor tandis que le modèle global reste privilégié dans la partie aval.

### Modèle numérique « basse-fidélité » de type BEM-RANS

Le modèle BEM-RANS modélise les effets hydrodynamiques des pales en rotation moyennés dans le temps sans qu'il soit nécessaire de créer et de mailler la géométrie des pales. Les effets des pales sur le champ de l'écoulement sont représentés par des termes sources dans les équations de mouvement ; ces termes sont répartis dans un volume annulaire correspondant au volume balayé par les pales. Ce choix permet de réduire considérablement le temps de génération du maillage et le coût de calcul, au prix d'une perte de précision des performances de la machine par rapport à une approche haute-fidélité de type URANS, nettement plus coûteuse. L'enjeu-clé de nos travaux consiste à évaluer cette perte de précision induite par l'approche BEM-RANS et si nécessaire à enrichir le modèle basse-fidélité pour obtenir un compromis coût / précision plus satisfaisant.

Nous illustrons sur la **Figure 4** l'allure typique d'un maillage BEM-RANS : l'absence des pales (modélisées et remplacées par un anneau représentatif du domaine balayé par ces pales au cours du temps dans lequel des termes sources d'efforts vont être introduits) permet de réduire le nombre de cellules du domaine de calcul BEM-RANS à 155 000 cellules seulement, soit une réduction de plus de 35% par rapport au cas URANS. Cependant, le gain en temps de calcul offert par l'approche BEM-RANS ne se situe pas pour l'essentiel dans la réduction du nombre de cellules de maillage comme nous l'avons précédemment souligné.

De façon plus cruciale, l'approche BEM-RANS correspond à un unique calcul stationnaire réalisé pour la valeur optimale du paramètre d'avance de l'hydrolienne (grâce à la courbe

générique issue de l'étude paramétrique préliminaire si le modèle global est mis en œuvre ou à d'autres courbes génériques de coefficient de portance et de traînée, elles-aussi obtenues pour une valeur optimale du paramètre d'avance, si le modèle local est appliqué). Dans le même temps, l'approche URANS correspond à une simulation instationnaire à réaliser pour plusieurs rotations de la machine et de surcroît pour différentes valeurs du paramètre d'avance afin de ne retenir que les caractéristiques associées à la valeur optimale de ce paramètre d'avance.

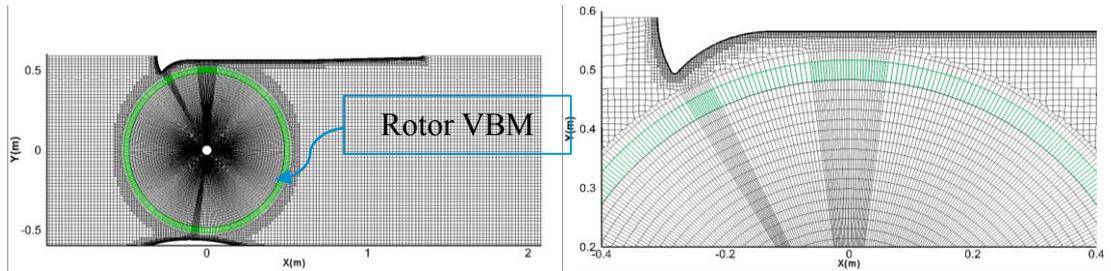


Figure 4

### Principaux résultats obtenus

La **Figure 5** présente les isovaleurs de la composante de vitesse suivant x calculées à l'aide du modèle BEM-RANS; de plus, on superpose sur cette figure les profils de vitesse issus du modèle URANS et à ceux issus du modèle BEM-RANS, en les traçant le long de lignes perpendiculaires à la direction principale de l'écoulement. On observe ainsi le très bon accord global entre calcul URANS et calcul VBM ou BEM-RANS.

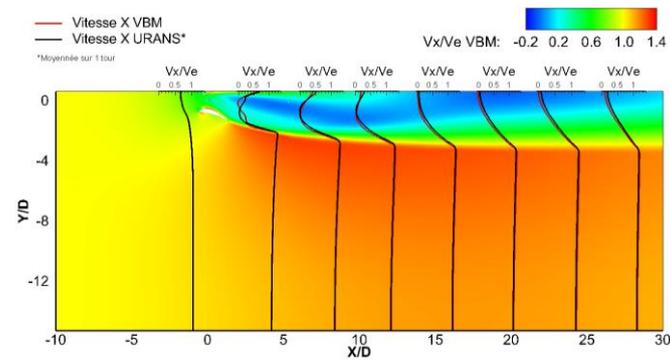


Figure 5

Une fois le modèle BEM-RANS validé, un calcul de parc a été réalisé pour un parc composé d'une turbomachine complète et d'une moitié de tour avec son plan de symétrie pour simuler au total 3 turbomachines bi-tours. On présente ci-dessous une illustration (**Figure 6**) du champ de vitesse fourni par l'approche BEM-RANS pour cette configuration.

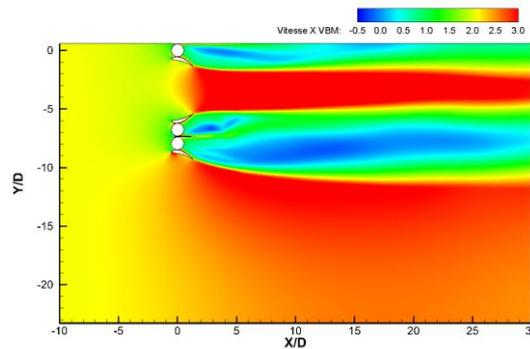


Figure 6

Au-delà d'une comparaison du champ de l'écoulement avec la référence URANS, nous nous sommes principalement intéressés à l'estimation du productible. Nous avons ainsi pu établir que l'approche BEM-RANS permettait d'estimer à moins de 5% (par rapport à la référence URANS) le productible de l'ensemble des 3 machines, pour un coût de simulation plus de 100 fois inférieur à celui du calcul haute-fidélité, ce qui répond bien à l'objectif stratégique initialement fixé.

Le modèle BEM-RANS ainsi validé a alors été mis en œuvre pour étudier les performances de parc de machines en rivière, en se limitant dans un premier temps à une seule rangée de machines. Des choix optimaux de positionnement des machines ont pu être identifiés. On peut d'ailleurs signaler ici que le modèle global précédemment décrit s'est avéré suffisant pour assurer une prédiction précise des performances de tels parcs.

Le même modèle a également été appliqué à des parcs multi-colonnes mais il est alors apparu que l'impact beaucoup plus significatif des zones de sillage nécessitait de faire appel au modèle local en complément du seul modèle global. En combinant ces deux modèles pour construire l'approche BEM-RANS, il a été possible d'obtenir des prédictions globalement fiables de parcs multi-colonnes. Compte tenu du coût très important des simulations URANS de référence mises en œuvre afin de valider l'approche BEM-RANS, la validation a été effectuée sur un parc contenant 5 machines soit, par conditions de symétrie 5 rotors.

La démarche en cours dans les derniers mois de la thèse consiste tout d'abord à apporter encore quelques améliorations au modèle BEM-RANS dans la mesure où la comparaison BEM-RANS / URANS pour un parc de 5 machines a mis en évidence un certain manque de précision du modèle BEM-RANS pour l'un des rotors, impacté de façon particulière par les machines situées en amont. Enfin, le modèle BEM-RANS est également mis en œuvre pour construire à moindre coût des bases de données ou plans d'expériences de configurations de parcs. Ce « moindre coût » correspond cependant à plusieurs heures de calcul pour chaque configuration de parc ce qui ne permet pas d'envisager de façon réaliste une optimisation de parc en exploitant directement le modèle BEM-RANS. En revanche, il est tout à fait possible de construire en quelques jours un plan d'expériences qui peut alors être exploité pour obtenir une surface de réponse décrivant de façon empirique mais suffisamment précise la puissance produite par chaque rotor. Cette surface de réponse est alors utilisée comme modèle « basse-fidélité » pour optimiser en quelques minutes la position des machines au sein du parc.

## BILAN DE VALORISATION

- Publication soumise à « Renewable Energy » (description du modèle et application au cas de parcs mono-colonnes en rivière).
- Présentation acceptée à la 11ème conférence European Wave and Tidal Energy Conference (Nantes, Septembre 2015).

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La dernière partie de la thèse sera consacrée d'une part à l'amélioration continue du modèle BEM-RANS et d'autre part à sa mise en œuvre systématique pour la construction de modèles de type surface de réponse, eux-mêmes exploités pour déterminer le positionnement optimal des hydroliennes au sein d'un parc en rivière ou en milieu marin.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Soumission d'un deuxième article (toujours à la revue Renewable Energy a priori ou bien à la nouvelle revue Marine Renewable Energy) présentant les résultats obtenus pour la prédiction des performances de parcs multi-colonnes et pour leur optimisation.



PROJETS 2013-2014

# ULISSE

## UNIFICATION DE LOGICIELS D'INTÉGRATION ET DE SIMULATION DES SYSTEMES ÉNERGÉTIQUES

AUTEURS : C. BOURASSEAU, F. BOURRY, B. GUINOT

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : C6
- Laboratoires impliqués : Liten/DTBH/DTS/DEHT
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les systèmes énergétiques sont en constante évolution (pénétration des EnR, intégration du stockage, etc.) et de plus en plus complexes puisque multi-sources, multi-vecteurs et multi-technologies. Dans ce contexte de Smart Grids, l'utilisation d'outils de modélisation et de simulation est nécessaire pour optimiser le dimensionnement des systèmes énergétiques et concevoir les lois de gestion indispensables à leur opération.

Il existe de nombreux outils traitant la problématique de modélisation de systèmes énergétiques, de l'insertion des énergies renouvelables dans les réseaux et de la gestion de l'énergie. Face à ces nombreux outils, plusieurs études proposent des référentiels permettant de distinguer des familles d'outils et de les positionner les uns par rapport aux autres. La classification des outils de modélisation, simulation et optimisation de systèmes énergétiques en catégories bien définies est difficile. Il existe en effet une multitude de critères selon lesquels réaliser une cartographie. Dans la **Figure 1**, le positionnement de différents outils (notamment les outils actuels M2C et Odyssey) est représenté selon plusieurs critères (objectif de l'étude réalisée, pas de temps de simulation, niveau de représentation des composants).

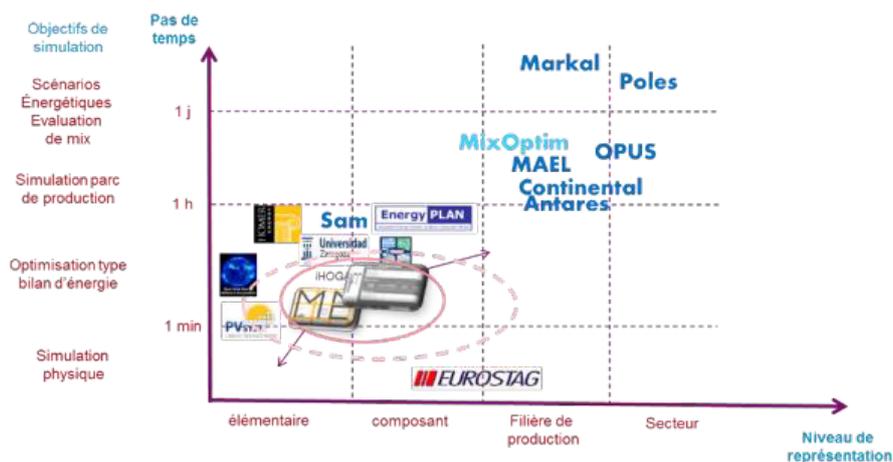


Figure 1 : Cartographie de quelques outils de modélisation de systèmes énergétiques

L'évaluation des logiciels existants (ex : HOMER, i-Hoga, EnergyPro...) a montré que ceux-ci ne répondent pas totalement aux besoins du CEA et de ses partenaires industriels ou institutionnels (pas de temps inadapté, rapidité de calcul insuffisante, flexibilité limitée, niveau de modélisation).

L'objectif du projet ULISSE est de mutualiser l'expérience acquise par les équipes du Liten autour des systèmes énergétiques afin de développer une plateforme commune d'intégration de modèles et de simulation. La plateforme doit être polyvalente, modulaire et évolutive pour traiter les cas d'étude nombreux et complexes rencontrés aujourd'hui par les équipes de recherche mais également anticiper les besoins à venir. De plus, la valorisation de cette plateforme à l'extérieur du laboratoire doit pouvoir se faire à travers des études, des produits dérivés ou de son transfert dans son intégralité.





## Définition des spécifications de la plate-forme

La rédaction des spécifications globales puis des spécifications détaillées, associée à l'analyse de l'état de l'art et au recueil des besoins au sein des laboratoires du Liten, a permis de définir les objectifs principaux de la plate-forme de simulation parmi lesquels :

- Assurer un temps de calcul rapide ;
- Permettre une grande flexibilité dans la définition de l'architecture des contrôles ;
- Intégrer le contrôle prédictif ;
- Éviter (dans un premier temps) le développement et la maintenance d'un master et d'un solveur en utilisant des outils existants ;
- Rendre possible l'intégration des modèles issus d'autres logiciels (standard FMI) ;
- Permettre une modularité sur la précision des modèles de composants ;
- Assurer une utilisation facile par des non spécialistes de la modélisation et de la simulation ;
- Permettre la valorisation de produits dérivés à l'extérieur du CEA en limitant le besoin à des licences tierces.

Le respect de ces objectifs doit permettre à la plate-forme de se différencier des outils actuellement disponibles et de valoriser l'expérience acquise par les différentes équipes du Liten.

## Conception de la plateforme

Le document de spécifications détaillées a également permis de définir l'architecture générale et les éléments constitutifs principaux de l'outil à développer (**Figure 4**).

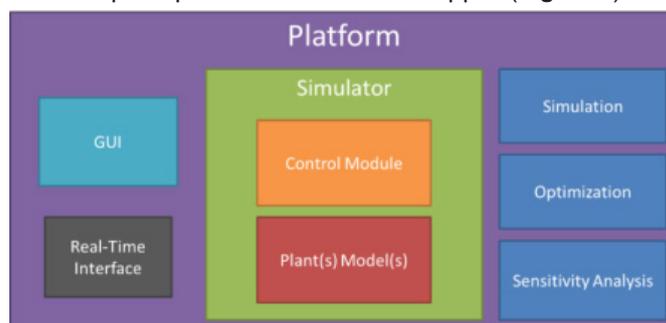


Figure 4 : Illustration de l'architecture de la plateforme

À partir de la description fonctionnelle de la plateforme, la conception en langage UML (Unified Modeling Language) a été initiée. Ceci a permis de mettre en place, grâce à l'outil Papyrus développé par le CEA-List, les diagrammes de conception suivants :

- Diagramme du domaine ;
- Diagramme de package ;
- Diagramme de classes de conception des différents éléments ;
- Diagrammes de comportement.

La **Figure 5** présente le diagramme du domaine en UML de la plateforme.

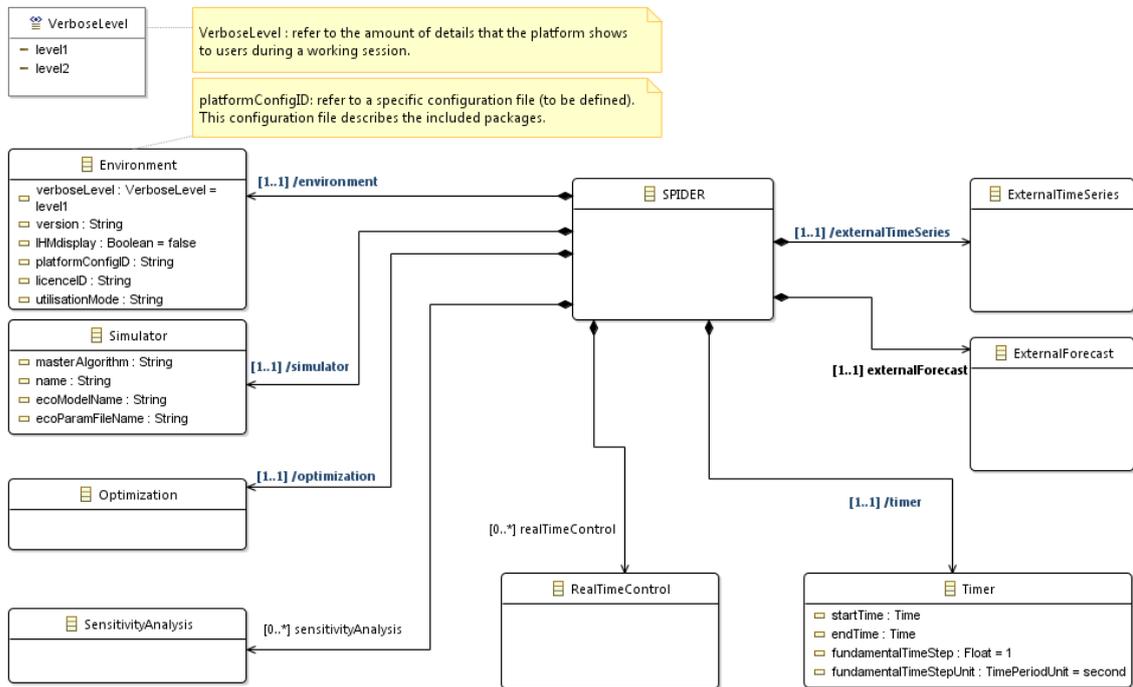


Figure 5 : Diagramme du domaine

Ces diagrammes constituent le socle du dossier de conception de la plate-forme qui a permis, depuis octobre 2014, d'initier son développement. La **Figure 6** illustre les éléments principaux en cours de développement. Une première version fonctionnelle pour quelques cas d'étude représentatifs des activités des laboratoires impliqués est attendue au deuxième trimestre 2015.

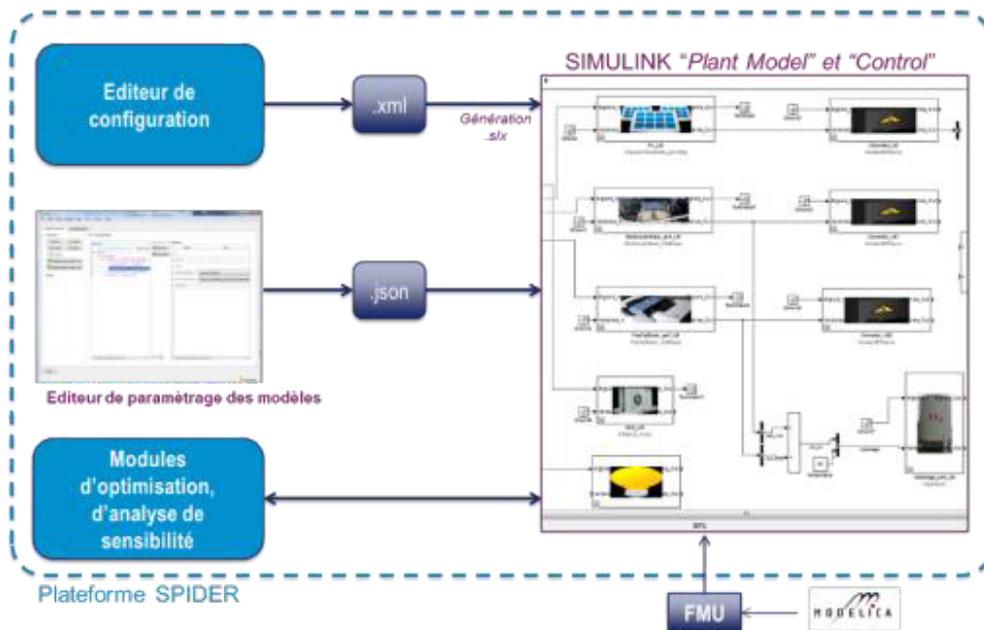


Figure 6 : Plateforme en cours de développement

## BILAN DE VALORISATION

### Les rapports techniques

La capitalisation des choix techniques et des développements effectués dans le cadre du projet est un objectif essentiel du développement de la plate-forme afin d'assurer sa pérennité et ses évolutions ultérieures. Afin de faciliter cette capitalisation et la traçabilité des développements, quatre rapports techniques CEA-Liten ont été diffusés :

- Rapport technique « *Plan de Développement Logiciel* » (RT DTBH-DR-2013-147)
- Rapport technique « *Spécifications Globales* » (RT DTBH-DR-2014-52)
- Rapport technique « *Spécification Détaillées* » (RT DTBH-DR-2014-097)
- Rapport technique « *Dossier de Conception de la plateforme SPIDER* » (RT DTBH-DR-2014-211)

### Valorisation

Afin de faciliter la communication autour des travaux en cours, la plate-forme a été dénommée SPIDER (Simulation Platform for Integration of Distributed Energy Resources). Une réflexion est en cours afin d'identifier le ou les modes de valorisation les mieux adaptés pour la plate-forme (outil porté par le laboratoire, partenariat industriel, création d'une start-up...).

### Dépôt à l'APP

Le dépôt du code source de la version actuelle de la plateforme SPIDER a été réalisé auprès de l'APP (Agence de Protection des Programmes) en janvier 2015.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La dernière partie du projet sera consacrée principalement au développement et à la validation de la plate-forme SPIDER.

Des expérimentations seront également réalisées sur un démonstrateur du Liten de façon à valider la pertinence des résultats de simulations de la plate-forme.

En fin de projet, une version fonctionnelle et validée de la plate-forme SPIDER sera disponible. À la suite du projet, la plate-forme continuera à évoluer en intégrant de nouveaux modèles et de nouvelles fonctionnalités.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

#### Partenariat industriel

Des discussions sont en cours avec un important industriel français de l'énergie intéressé par la démarche mise en place et les spécifications techniques de la plateforme.

#### Futurs axes de travail

À la suite du projet ULISSE, de nombreux axes de développement ont d'ores et déjà été identifiés pour la plate-forme SPIDER. Les sujets potentiels de développement sont variés allant de la conception de la plate-forme (développement de master) jusqu'à des méthodes numériques (méthode d'optimisation, méthodes d'analyses de sensibilité) en passant par le



développement de fonctionnalités nouvelles (modélisation de nouveaux vecteurs et composants, indicateurs environnementaux...). Une collaboration inter-Carnot pourrait notamment être envisageable afin de continuer les échanges avec les équipes de l'Institut Carnot CEA-List, spécialistes du développement logiciel.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

La rédaction de publications ou la participation à des congrès sont envisagées pour l'année 2015 de façon à présenter à la communauté scientifique la plate-forme SPIDER développée au Liten.

Bien que le dépôt de brevets liés à l'architecture de la plate-forme semble difficile, il est anticipé que des brevets pourront être déposés une fois la plate-forme fonctionnelle. En particulier, le travail de développement de stratégies de gestion de l'énergie pour des systèmes énergétiques complexes doit pouvoir donner lieu, à l'issue du projet ULISSE, à l'écriture de brevets.

De façon périodique, au fil du développement de la plate-forme, des dépôts du code source et de l'architecture de la plate-forme seront effectués auprès de l'Agence de Protection des Programmes.



PROJETS 2013-2014

# HYMAPRO

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-  
CHIMIQUES DE L'HYDRURE DE  
MAGNÉSIUM NANOSTRUCTURÉ  
AU COURS DES CYCLES  
D'HYDRURATION

AUTEURS : S. NACHEV, P. DE RANGO, P. MARTY

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : D4
- Laboratoires impliqués : Institut Néel, CRETA, LEGI
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Octobre 2011

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les travaux menés depuis 2008 sur l'optimisation des propriétés de sorption de l'hydrure de magnésium nanostructuré, associée à une gestion thermique efficace des réservoirs a permis un transfert rapide de cette nouvelle technologie de stockage solide de l'hydrogène vers l'industrie (création de McPhy Energy). Couplés à une production d'hydrogène par électrolyse, ces réservoirs permettent notamment une meilleure gestion des énergies renouvelables intermittentes. Les matériaux composites développés pour stocker l'hydrogène sont élaborés par co-broyage de  $MgH_2$  avec des métaux de transition, puis compaction avec du Graphite Naturel Expandé (GNE). Une très bonne stabilité de la capacité d'absorption est observée lors des cycles d'hydruration / déhydruration (perte négligeable après 600 cycles). Néanmoins les applications stationnaires envisagées avec l'hydrure de magnésium supposent une durée de vie des réservoirs de l'ordre de 5000 cycles. Durant le fonctionnement d'un réservoir, la température de l'hydrure de magnésium varie entre deux températures d'équilibre correspondant respectivement aux pressions d'alimentation et de désorption du réservoir, soit environ entre 300°C et 370°C. Dans cette gamme de température, les transformations microstructurales subies par le matériau sont susceptibles de modifier non seulement les propriétés de sorption, mais également des propriétés extrinsèques telles que la conductivité thermique ou la perméabilité à l'hydrogène. Par ailleurs, l'expansion volumique due à la dilatation du réseau cristallin ou à la transition structurale qui accompagne le passage d'une phase métallique à une phase hydrurée est un phénomène bien connu, mais théoriquement réversible (on observe une contraction lors de la désorption de l'hydrogène). Dans le cas particulier des composites à base de  $MgH_2$ , on observe un gonflement irréversible, augmentant progressivement avec le nombre de cycles, jusqu'à atteindre 20% après 100 cycles si le matériau n'est pas contraint. En réservoir, ce gonflement irréversible génère des contraintes mécaniques susceptibles d'en endommager les parois et d'en limiter la durée de vie. Lorsque cette thèse a débuté, nous n'avions aucune explication à avancer a priori quant à l'origine de ce phénomène. Il existait donc une réelle nécessité de quantifier puis de comprendre ce phénomène dont l'origine est à rechercher dans la nature même du matériau : milieu granulaire et poreux soumis à la croissance cristalline et aux réarrangements microstructuraux lors des cycles d'hydruration.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

La démarche adoptée a consisté d'une part à quantifier le phénomène de gonflement irréversible à l'échelle macroscopique en fonction des conditions expérimentales appliquées et de la composition des matériaux et d'autre part, à mettre l'accent sur l'analyse structurale et microstructurale des matériaux (microscopie, diffraction neutronique, granulométrie laser,...) en vue d'établir des corrélations entre l'évolution de la microstructure et le comportement mécanique des composites poreux. Des mesures de micro et nano-indentation ont également été réalisées avant et après cycles d'hydruration, afin d'accéder à l'évolution des propriétés mécaniques à l'échelle microscopique.

La réalisation de cette étude a nécessité la conception d'un dilatomètre équipé de capteurs de déplacement de type LVDT permettant de suivre in-situ l'évolution des contraintes mécaniques induites par le gonflement des matériaux, sous pression d'hydrogène et en température.



## Expansion des composites au cours des cycles d'hydruration

Les toutes premières analyses ont consisté à mesurer l'évolution du diamètre de pastilles cylindriques non contraintes, en fonction du nombre de cycles (deshydruration / hydruration). Nous avons alors montré que les conditions de pression et de température appliquées n'influençaient pas l'amplitude du phénomène et qu'aucune stabilisation du phénomène n'était observée tant que les composites n'étaient pas contraints.

Le dilatomètre développé au cours de la première année de thèse permet de mesurer les déformations radiale et axiale induites par un échantillon cylindrique sur les parois d'un tube mince. Le système a été étalonné en pression et en température. Les signaux sont corrigés des dilatations induites par les variations de température accompagnant les changements de pression d'hydrogène. Le banc de test a été automatisé afin de réaliser un grand nombre de cycles. Les déplacements induits sont enregistrés en continu. Le capteur de déplacement axial ne fait apparaître qu'un déplacement très faible au cours des cycles. D'une manière générale, pour tous les échantillons étudiés, le déplacement radial correspond à une contraction lors de l'étape de désorption puis une dilatation lors de l'étape d'absorption (**Figure 1**). Ce phénomène s'amplifie jusqu'à atteindre un maximum après environ 50 cycles.

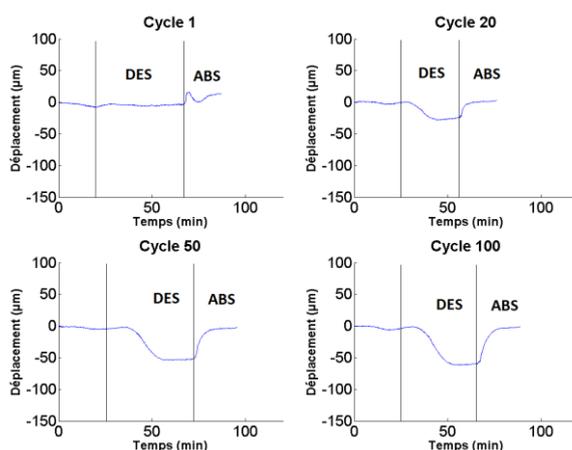


Figure 1 : Dilatation radiale mesurée au cours des cycles 1, 20, 50 et 100. Chaque cycle comporte 3 étapes successives : vidange du système, désorption, puis absorption

Les courbes de déplacement en absorption et en désorption sont pratiquement symétriques par rapport à l'axe de déplacement nul. Le phénomène de gonflement est donc quasiment réversible et peut être associé à la dilatation de la maille cristalline lors de l'absorption d'hydrogène. Néanmoins, le déplacement absolu mesuré au début de chaque cycle rend compte d'un gonflement progressif. **Les résultats montrent que des comportements très différents peuvent être obtenus selon la nature et/ou la proportion d'additif employée pour préparer les composites.** La Figure 2 correspond aux déplacements mesurés à la fin de chaque cycle, pour 2 échantillons issus de poudres co-broyées respectivement avec 8% m. d'alliage Ti-V-Cr et 8% m. de vanadium pur. Dans les 2 cas, on observe une forte augmentation du déplacement résiduel au cours des premiers cycles, jusqu'à environ 40 cycles. Par contre, la déformation est nettement plus importante avec l'additif Ti-V-Cr (environ 1,5 micron / cycle). Cette déformation se stabilise avec l'addition de Ti-V-Cr, tandis que le vanadium provoque une relaxation de la déformation au-delà de 30 cycles.



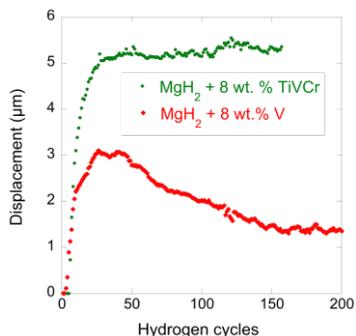


Figure 2 : Déformations irréversibles enregistrées à la fin de chaque cycle.

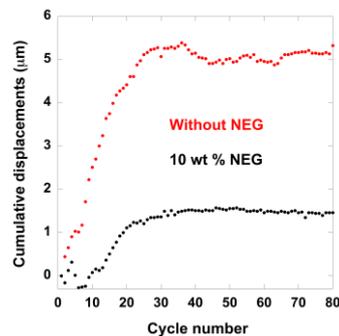


Figure 3 : Comparaison des déplacements irréversibles avec et sans GNE

Les déformations reportées **Figure 3** correspondent à 2 échantillons élaborés à partir du même lot de poudre mais compactés avec et sans Graphite Naturel Expansé (GNE). Le comportement général est le même, avec en particulier une stabilisation du phénomène au-delà de 30 cycles. Par contre, en présence de GNE, le maximum de déplacement absolu est 3 fois plus faible, ce qui montre qu'au-delà de l'amélioration de conductivité thermique, **le GNE permet de limiter fortement le gonflement radial**, les lamelles de graphite alignées perpendiculairement à l'axe de compression jouant le rôle de matrice limitant le réarrangement des grains de  $MgH_2$  au sein du matériau.

Les contraintes radiales exercées sur le tube ont été calculées à partir de l'expression de la déformation radiale d'un cylindre fermé en fonction de la pression interne (**Tableau 1**). La comparaison des efforts induits confirme l'impact important de nature et de la proportion de l'additif introduit avant broyage mécanique, sur le comportement mécanique des composites, le vanadium limitant sensiblement les effets du gonflement.

Additifs	Contrainte radiale (MPa)	Contrainte tangentielle (MPa)
4% Ti-V-Cr	12	90
4% Ti-V-Cr + 10% m. GNE	3,4	26
8% m. Vanadium	6,8	52
8% m. Ti-V-Cr	12	90

Tableau 1 : Contraintes maximales exercées sur les parois d'un tube de 1,5mm de paroi

### Évolution microstructurale au cours des cycles d'hydruration / déshydruration

Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences de diffraction neutronique à l'Institut Laue-Langevin dans le but de suivre in-situ sous pression d'hydrogène l'évolution des poudres de  $MgH_2$  activées par broyage mécanique et de quantifier l'évolution de la taille des cristallites durant l'hydruration. Néanmoins, le traitement des données issues de ces expériences ne nous a pas permis de mettre en évidence de différence de comportement notable en fonction de l'additif utilisé (vanadium pur ou alliage Ti-V-Cr), **la taille des cristallites élémentaires n'étant manifestement pas le paramètre pertinent pour expliquer les différences de comportement observées à l'échelle macroscopique.**

Finalement, l'étude des poudres par granulométrie laser s'est révélée beaucoup plus révélatrice. À l'issue du broyage mécanique, les poudres font apparaître une répartition bi-



modale, avec d'une part un volume important de particules nanométriques, et d'autre part des agglomérats dont la taille varie de 1 à 100 microns (**Figure 4**, courbe rouge). Toutes les poudres étudiées présentent cette répartition bi-modale, quelles que soient la nature ou la proportion des additifs introduits avant co-broyage avec  $MgH_2$ . Cependant avec l'alliage Ti-V-Cr, plus abrasif que le vanadium pur, la proportion d'agglomérats est plus faible à l'issue du broyage. Elle est également plus faible lorsqu'on augmente la proportion de Ti-V-Cr (**Tableau 2**).

Au cours des premiers cycles, on observe une recristallisation très rapide des particules nanométriques, associée à une évolution marquée de la granulométrie : les particules les plus grosses (particules micrométriques) croissent au détriment des particules les plus fines (**Figure 4**). L'observation au MEB montre qu'il s'agit en fait d'agglomérats poreux. Dans le cas d'un composé  $MgH_2$  co-broyées avec 8 % m. d'alliage Ti-V-Cr, la proportion d'agglomérats a doublé après 10 cycles, et cette poudre ne présente plus de particules sub-microniques après 50 cycles. Le diamètre médian des agglomérats augmente avec le nombre de cycles.

L'origine de cette évolution très rapide de la microstructure a dans un premier temps été attribuée à la température de réaction comprise entre 300°C et 365°C. Toutefois, la modification des conditions de pression et de température n'a eu aucun impact ni sur l'évolution de la granulométrie des poudres, ni sur le gonflement irréversible des composites. La durée nécessaire pour appliquer les 50 cycles à 320°C dans notre dispositif étant de 80 heures, nous avons réalisé deux expériences : l'une au cours de laquelle une poudre a été soumise à un recuit de 80 heures à 320°C sous vide, et l'autre à un recuit de 80 heures à 320°C sous 10 bars d'hydrogène. La **Figure 5** présente la granulométrie mesurée à l'issue du recuit sous vide (courbe noire). On ne constate ni croissance cristalline ni agglomération sous l'effet de ce recuit. Au contraire, les particules sub-microniques présentent un diamètre plus fin, en partie dû à la réduction de volume associé à la désorption de l'hydrogène. Le recuit réalisé sous pression d'hydrogène conduit à un résultat similaire, avec pour seule différence une granulométrie des particules sub-microniques plus proche de la granulométrie initiale. Ces résultats démontrent clairement que **la recristallisation des particules de  $MgH_2$  ne résulte pas directement du maintien en température, mais bien d'un phénomène de recristallisation dynamique associé à la réaction d'hydruration elle-même.**

Si l'additif semble avoir peu d'impact sur la granulométrie à l'issue du broyage mécanique, les poudres présentent ensuite un comportement très différent au cours des cycles d'hydruration. Les taux d'accroissement du volume constitué par les agglomérats après 10 cycles d'hydruration sont reportés dans le **Tableau 2**. On observe alors 2 phénomènes qui peuvent paraître contradictoires. D'une part la poudre de  $MgH_2$  pure présente la plus forte proportion de particules micrométriques après 10 cycles. D'autre part, la recristallisation / agglomération est nettement plus marquée quand la proportion d'additif augmente, qu'il s'agisse du vanadium ou du Ti-V-Cr.

La formation d'une proportion plus importante de particules micrométriques avec  $MgH_2$  pur peut être expliquée par le fait qu'en présence d'additifs, on observe le piégeage des joints de grains de  $MgH_2$  par les fines particules d'additif dispersées à la surface des grains de  $MgH_2$  (piégeage de type Zener pinning). Théoriquement, l'effet Zener est d'autant plus important que la fraction volumique de particules augmente. Dans le cas présent, nous observons une croissance beaucoup plus marquée lorsque la proportion d'additif est doublée. Constatant également que la recristallisation est plus rapide avec Ti-V-Cr qu'avec le vanadium, nous attribuons ce phénomène au fait que les particules de Ti-V-Cr sont beaucoup plus abrasives



que celles de vanadium. Lors du broyage mécanique, ces particules induisent alors une plus forte densité de défauts structuraux au sein des particules de  $MgH_2$ , induisant par là même une recristallisation dynamique beaucoup plus prononcée. Au final, on observe donc une compétition entre deux phénomènes : la recristallisation dynamique des particules de  $Mg$  et/ou  $MgH_2$  favorisée par une forte densité de défauts structuraux et un mécanisme de piégeage des joints de grains par les additifs, les deux phénomènes étant favorisés par la présence d'une proportion plus importante d'additifs.

	$MgH_2$ pur	Vanadium 4% m.	Vanadium 8% m.	Ti-V-Cr 4% m.	Ti-V-Cr 8% m.
<b>Après broyage</b>	30.5	35.5	32.7	28.4	23.7
<b>10 cycles</b>	56.9	42.2	49.8	36.9	47.8
<b>Accroissement</b>	86 %	18.5 %	52 %	30 %	101.5 %

Tableau 2 : Pourcentage volumique de particules micrométriques présentes à l'issue du co-broyage de  $MgH_2$  avec l'additif et après 10 cycles d'hydruration / déshydruration

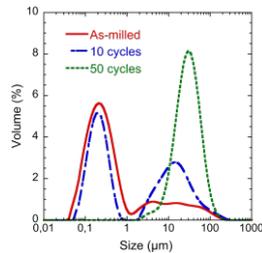


Figure 4 : Évolution de la granulométrie d'une poudre  $MgH_2$  + 8 % m. d'alliage Ti-V-Cr (320°C, cycles 15kPa / 1MPa)

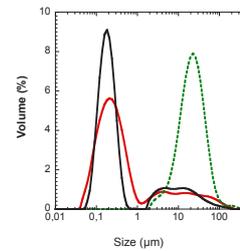


Figure 5 : Comparaison de la granulométrie obtenue après 80h de recuit sous vide à 320°C (courbe en noire) avec la granulométrie initiale (rouge), et après 50 cycles à 320°C (vert)

Les différences de comportement observées en fonction des additifs ont ainsi pu être corrélées à l'évolution différente de la microstructure lors des phénomènes de recristallisation. Si pour les 2 additifs on observe la croissance des particules les plus grosses au détriment des plus fines, le phénomène est beaucoup moins marqué dans le cas du vanadium, où il reste encore une proportion importante de fines particules après 50 cycles. On remarque également que dans le cas de l'additif Ti-V-Cr la stabilisation de la déformation coïncide avec la disparition des particules les plus fines et l'obtention d'une poudre mono-disperse. Ainsi, nous sommes en mesure **d'expliquer le phénomène de gonflement irréversible des composites par l'augmentation de porosité découlant de l'évolution de la microstructure**. À l'issue du broyage, la répartition bi-modale de la granulométrie permet d'atteindre un taux de compaction élevé, les particules les plus fines « comblant » l'espace entre les particules les plus grosses (**Figure 6a**), tandis que la formation d'une poudre mono-disperse conduit à une augmentation progressive de la porosité (**Figure 6b**).



Figure 6 : Evolution d'une structure bi-modale où les particules les plus fines comblent l'espace entre les particules les plus grosses (a) à une structure mono-dispersée (b)

### Caractérisation des propriétés mécaniques

S. Nachev a séjourné un mois à l'université de Perm, et a réalisé en particulier des mesures de nano-indentation. Chaque composition a été testée après broyage et après 10 cycles, dans l'état hydruré et sur la base de 100 mesures par échantillon. Les nano-duretés les plus élevées sont obtenues pour l'échantillon contenant 8% m. de Ti-V-Cr (environ 0,3 GPa). Toutefois, les valeurs sont du même ordre de grandeur quelles que soient la nature et la proportion d'additif et ne présentent que peu d'évolution après cyclage. Les mesures de nano-indentation présentent un caractère localisé, caractéristique des propriétés intrinsèques du matériau massif. Au contraire, la distribution de granulométrie et la morphologie des particules sont des paramètres clés qui régissent la variation du module d'élasticité des composites. Après compaction, les valeurs de module d'Young mesurées sont inférieures d'un ordre de grandeur à celles mesurées sur des hydrures métalliques massifs, et reflètent le caractère fortement poreux de ces matériaux. Dans le cas de l'échantillon contenant 8% de Ti-V-Cr, la quantité importante de fines particules remplissant l'espace entre les agglomérats conduit à une plus forte compaction et à des valeurs de propriétés mécaniques plus élevées qu'avec le vanadium. Le module d'Young croit très rapidement au fur et à mesure des cycles d'hydruration, passant de 13 à 18 GPa après 10 cycles pour l'échantillon contenant 8% m. de Ti-V-Cr. Cette croissance est directement corrélée à la structuration des agglomérats et aux phénomènes de recristallisation et de frittage observés en microscopie électronique sur les échantillons cyclés et permet d'expliquer les différences de comportement observées en dilatométrie à l'échelle macroscopique.

### Évolution des cinétiques de réaction

L'évolution des propriétés intrinsèques de sorption avec les cycles d'hydruration a été caractérisée de manière systématique pour toutes les compositions. La nature et la proportion d'additif n'impactent que très faiblement les cinétiques mesurées à l'issue du broyage mécanique. La très forte croissance des particules observée lors des cycles d'hydruration ne semble pas non plus affecter la pente initiale des cinétiques. Ceci s'explique par le caractère poreux des agglomérats formés. Par contre, un comportement très différent est observé quant à la capacité massique atteinte en fin d'absorption. Après 10 cycles, on n'observe qu'une très faible diminution de capacité avec 4 % m. de Ti-V-Cr, tandis qu'une réduction très marquée est observée avec 8 % m. Au-delà de 10 cycles, la capacité massique s'améliore progressivement et la valeur initiale est restaurée après environ 100 cycles. Cette différence de comportement est à rapprocher là encore de l'évolution de la granulométrie, l'introduction de 4% m. de Ti-V-Cr ne conduisant qu'à un accroissement de 30% du volume de particules micrométriques tandis qu'un accroissement de plus de 100% est observé avec 8% m. favorisant la formation de particules denses difficilement hydrurables. Les contraintes mécaniques générées par les cycles d'hydruration/déshydruration successifs tendent néanmoins à créer des fractures au sein de ces particules de sorte que la capacité d'absorption est progressivement restaurée au-delà d'une dizaine de cycles.

## Conclusion

Cette étude a permis de confirmer la très bonne stabilité des propriétés de sorption de l'hydrogène des composites à base d'hydrure de magnésium au fur et à mesure des cycles d'hydruration. La corrélation entre évolution microstructurale et propriétés mécaniques a permis d'expliquer le phénomène de gonflement irréversible des composites par un mécanisme de recristallisation dynamique au cours de la réaction d'hydruration et de démontrer que l'utilisation de vanadium, si elle conduit à des poudres moins bien activées (cinétiques plus lentes) est néanmoins préférable du point de vue du comportement mécanique des composites à long terme.

## BILAN DE VALORISATION

### Conférences

- **International Conference on Hydrogen Storage and Embrittlement and Applications (Hy-SEA), Rio de Janeiro, Oct. 2014**, *Evolution of the physico-chemical properties of nanostructured MgH<sub>2</sub> composites upon hydring cycles*, P. de Rango, S. Nachev, B. Delhomme, P. Marty, D. Fruchart.
- **Material Challenges in alternative and renewable Energy, Florida, USA, Février 2014**, *Evolution of the physico-chemical properties of nanostructured MgH<sub>2</sub> composites upon hydrogen cycles*, P. de Rango, S. Nachev, D. Fruchart, N. Skryabina, Ph. Marty.
- **E-MRS Fall meeting, Varsovie Pologne, Sept. 2013**, *Evolution of the physico-chemical properties of nanostructured MgH<sub>2</sub> composites upon hydring cycles*, P. de Rango, S. Nachev, B. Delhomme, P. Marty, D. Fruchart.
- **22<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Physique, Marseilles, Juillet 2013**, *Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables*, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, Ph. Marty, M. Jehan.
- **Nanomeeting 2013, Minsk, Biélorusie, mai 2013**, *Nanostructured magnesium hydride for reversible hydrogen storage*, P. de Rango, A. Chaise, D. Fruchart, S. Miraglia, Ph. Marty.
- **Fourth International Workshop on Hydrogen (IWH), Sousse, Tunisia, March 2012**, *From nanostructured MgH<sub>2</sub> to Solid Hydrogen Storage Systems*, P. de Rango, S. Garrier, B. Delhomme, Ph. Marty, A. Chaise, D. Fruchart, S. Miraglia, B. Zawilsky.

### Communications orales

- **International Symposium on Metal Hydrogen Systems (MH 2014), Manchester, UK, Juillet 2014**, *Correlation between microstructural evolutions and mechanical behaviour of MgH<sub>2</sub> compacted disks*, S. Nachev, P. de Rango, D. Fruchart, N. Skryabina, Ph. Marty.
- **International Symposium on Metal Hydrogen Systems (MH 2012), Kyoto, Japan, oct. 2012**, *In-situ dilatometry measurements of MgH<sub>2</sub> compacted disks*, S. Nachev, P. de Rango, B. Delhomme, D. Planté, B. Zawilski, F. longa, Ph. Marty, S. Miraglia, D. Fruchart.



- **19th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2012), Toronto, Canada, June 2012, Magnesium hydride tanks developments**, P. de Rango, B. Delhomme, S. Garrier, Ph. Marty, A. Chaise, S. Nachev, D. Fruchart, S. Miraglia, B. Zawilsky.

#### Poster

- **International Discussion on Hydrogen Energy and Applications (IDHEA), Nantes 2014**, S. Nachev, P. de Rango, D. Fruchart, N. Skryabina, Ph. Marty.

#### Publications

- **Mechanical behavior of highly reactive nanostructured MgH<sub>2</sub>**, S. Nachev, P. de Rango, N. Skryabina, A. Skachkov, V. Aptukov, D. Fruchart, Ph. Marty, Submitted to Int. J. of Hydrogen Energy.
- **Correlation between microstructural and mechanical behaviour of nanostructured MgH<sub>2</sub> upon hydrogen cycling**, S. Nachev, P. de Rango, D. Fruchart, N. Skryabina, Ph. Marty, Journal of Alloys and Compounds, 2015, in press.
- **In-situ dilatometry measurements of MgH<sub>2</sub> compacted disks**, S. Nachev, P. de Rango, B. Delhomme, D. Planté, B. Zawilski, F. Longa, Ph. Marty, S. Miraglia, D. Fruchart, Journal of Alloys and Compounds, 2013, 580, S183-186.
- **Coupling and thermal integration of a solid oxide fuel cell with a MgH<sub>2</sub> tank**, B. Delhomme, A. Lanzini, A. Gustavo, S. Nachev, P. de Rango, M. Santarelli, P. Marty, Int. J. of Hydrogen Energy, (2013) 38 pp. 4740-4747.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Des expériences complémentaires sont prévues, notamment des mesures systématiques de micro-dureté qui devraient être plus représentatives que celles de nano-indentation de l'évolution microstructurale des hydrures au fur et à mesure des cycles d'hydruration.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Poursuite de la collaboration académique engagée dans le cadre de ce projet avec le Pr. N. SKRYABINA (Perm State University, Russie) pour la caractérisation des propriétés mécaniques des hydrures métalliques.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

#### Conférence

- MATERIAUX 2015, Mahdia, Tunisie, 22-26 mai 2015.

#### Publication

- **Mechanical behavior of highly reactive nanostructured MgH<sub>2</sub>**, S. Nachev, P. de Rango, N. Skryabina, A. Skachkov, V. Aptukov, D. Fruchart, Ph. Marty, Soumis à Int. Journal of Hydrogen Energy.



PROJETS 2012-2014

# RESHYD

RÉSERVOIR DE STOCKAGE DE  
L'HYDROGÈNE EN HYBRIDATION  
PRESSION-HYDRURES À CINÉTIQUES  
DE REMPLISSAGE ET CAPACITÉS  
OPTIMISÉES POUR APPLICATIONS  
ENGINES LOURDS

AUTEURS : A. CHAISE, O. GILLIA, V. IOSUB, F. BAZZOLI

- Bilan à février 2015, état final
- Référence projet : D5
- Laboratoires impliqués : CEA/DRT/Liten/DTBH
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Octobre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les solutions de stockage de l'hydrogène actuellement en fort développement sont le stockage en pression à 350 et 700 bar. Ces solutions offrent une compacité de stockage qui peut être améliorée grâce à l'utilisation des hydrures métalliques. En effet l'hydrogène peut être stocké de façon très dense sous la forme solide par une réaction chimique réversible entre un métal et l'hydrogène pour donner un hydrure. L'hydrure se trouve sous forme de poudre. Il est avantageux d'utiliser en plus la porosité de cette poudre pour stocker l'hydrogène sous forme de gaz pressurisé. On obtient alors un stockage dit « hybride » à la fois en pression et sous forme d'hydrure.

Le projet vise les applications en couplage à une pile à combustible dans des engins mobiles. La masse du stockage sera encore trop importante pour envisager ces réservoirs dans des applications "routières", mais l'utilisation des réservoirs hydrure a un sens pour des applications "off road" lourdes, pour lesquelles la masse n'est pas un problème, elle est même avantageuse pour le cas d'engins lestés.

Certaines entreprises et centres de recherche ont récemment développé des prototypes basés sur le concept de l'hybridation. Le **Tableau 1** présente quelques-unes des réalisations de par le monde. Ces prototypes donnent des résultats satisfaisants concernant la cinétique et le volume, même si la masse est toujours élevée. Nous avons cherché à reproduire ce résultat, voire à l'améliorer, en proposant un travail sur la maîtrise du matériau hydrure, en particulier sur les aspects coût et une intégration à une enveloppe pression de type IV (liner polymère + enroulement de fibre de carbone), ce qui n'a jamais été réalisé.

	TOYOTA	OVONIC	SRNL-UTRC #2
<b>Hydride type</b>	TiCrMn (AB2)	Unknown	alanates (NaAlH <sub>4</sub> )
<b>H2 stored mass</b>	7.3 kg	1.65 kg	160 g
<b>Nominal Pressure and temperature</b>	350 bars – 25°C	100 bars – 25°C	75-100 bars – 65-180°C
<b>System mass</b>	420 kg (1.7wt%)	82.5 kg (2wt%)	6.8 kg (2wt%)
<b>System volume</b>	180 litres (40 g/l)	78 l (21 g/l)	6.5 l (21 g/l)
<b>H2 availability</b>	Equal to pure pressure storage	Good	low
<b>Cold start</b>	Possible at –30°C	Possible	Unknown
<b>Filling time</b>	80% en 5 min.	90% en 7 min.	2h

Tableau 1 : Les prototypes de réservoirs hybrides repérés dans le monde.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Calcul théorique

Optimisation de l'hybridation

Le projet a été construit autour de l'hybridation d'un réservoir 37 litres type IV du DMAT avec des hydrures. Le projet a débuté avec la modélisation des caractéristiques



thermodynamiques de l'hydruure  $Ti_{25}Cr_{50}V_{20}Mo_5$  et de la masse et du volume de ce réservoir en fonction de la pression, afin de déterminer le gain potentiel que permet l'hybridation. L'étude montre que la quantité d'hydruure doit être maximisée dans le réservoir et qu'une pression modérée (200 à 350 bar) permet d'atteindre une capacité volumique 2 à 3 fois meilleure qu'un réservoir sans hydruure (**Figure 1**).

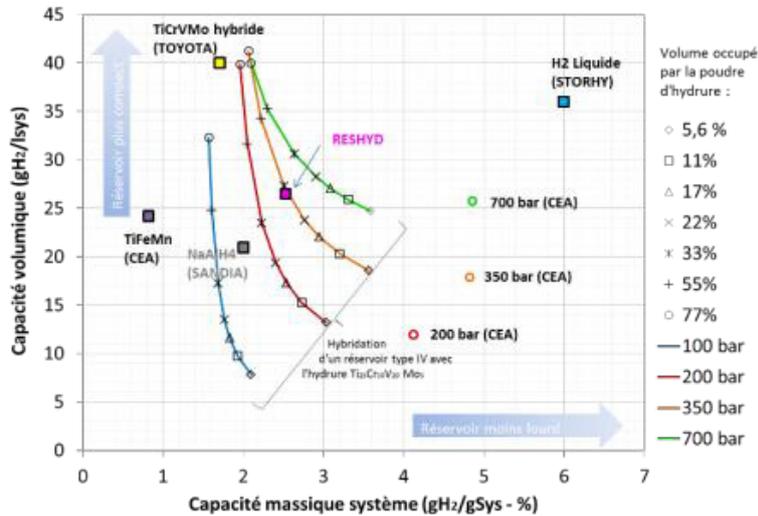


Figure 1 : Capacité massique et volumique des solutions de stockage de l'hydrogène. Gain apporté par l'hybridation à différentes pressions avec l'hydruure  $Ti_{25}Cr_{50}V_{20}Mo_5$ , avec hydrogène caloporteur.

Un des objectifs du projet est de pouvoir remplir 80% de la capacité du réservoir en  $H_2$  en moins de 5 minutes. Deux procédés innovants ont été mis en concurrence dans le projet pour gérer le phénomène limitant le temps de remplissage, c'est à dire le refroidissement de la poudre d'hydruure lors de l'absorption d'hydrogène.

- L'utilisation de l'eau pressurisée comme fluide caloporteur. En équilibrant la pression entre le circuit d'eau et l'hydrogène dans le réservoir, un gain de performance est obtenu sur la masse du réservoir et sur la capacité d'échange thermique. Un brevet a été déposé sur ce principe (E.N. 1450008).
- L'utilisation de l'hydrogène comme fluide caloporteur : un flux d'hydrogène traverse le réservoir, une partie seulement est absorbée, le flux emportant la chaleur de réaction est refroidi et réinjecté grâce à une boucle. C'est ce dernier procédé, plus en rupture qui a été retenu pour la suite du projet.

#### Modélisation numérique

Un modèle 0D de boucle de refroidissement par hydrogène d'un réservoir hybride pression-hydruure a été réalisé sous Matlab. Ce modèle a permis d'obtenir des profils de débit, de pression et de température utiles pour définir le cahier des charges réel de la boucle (**Figure 2**). Un résultat notable de la simulation est qu'il est possible de réaliser le chargement du réservoir en moins de 5 minutes grâce à l'hydrogène caloporteur, tout en limitant la température de l'hydruure. Des débits d'hydrogène importants sont toutefois nécessaires pour assurer le refroidissement de l'hydruure.

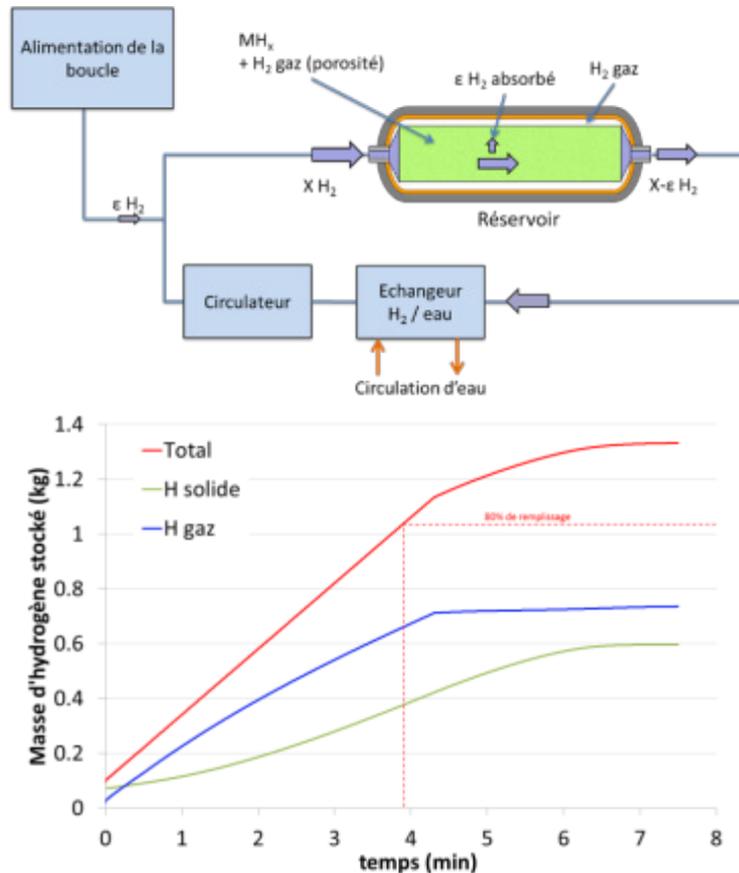


Figure 2 : Schéma d'une boucle de refroidissement par hydrogène caloporteur modélisée. Résultat d'un chargement d'hydrogène dans le réservoir en moins de 5 minutes

### Optimisation du matériau hydrure

Un des objectifs du projet était de trouver une formulation d'hydrure adapté à la haute pression, c'est-à-dire avec une pression à la désorption assez élevée et une capacité massique de stockage satisfaisante. Nous avons dans un premier temps sélectionné dans la bibliographie des hydrures de type BCC basés sur le  $Ti_5V_{75}Cr_{20}$  adaptée à notre application, puis nous avons optimisé la pression de désorption en substituant le vanadium par le molybdène. Un alliage de composition  $Ti_5V_{70}Mo_5Cr_{20}$  a été synthétisé et ses propriétés de stockage ont été évaluées. On a pu ainsi augmenter la pression de désorption de 10 à 30 bar (mesurée à 20°C). Enfin, afin de diminuer le coût de fabrication de ces alliages, le vanadium peut être substitué avec du ferro-vanadium, bon marché. Par conséquent, un alliage de composition  $Ti_5V_{65}Fe_{10}Cr_{20}$  a été d'abord élaboré par substitution partielle du V avec du Fe et ses propriétés de stockage ont été étudiées. L'alliage réagit très lentement avec l'hydrogène. En ajoutant des catalyseurs à base de Zr développés au laboratoire, la cinétique a été améliorée, mais la capacité de stockage est réduite (**Figure 3**). De plus, les pressions de plateaux ont été baissées de presque un ordre de grandeur, contrairement à ce qui était attendu. Une étude plus approfondie est nécessaire afin de mieux comprendre ce comportement.

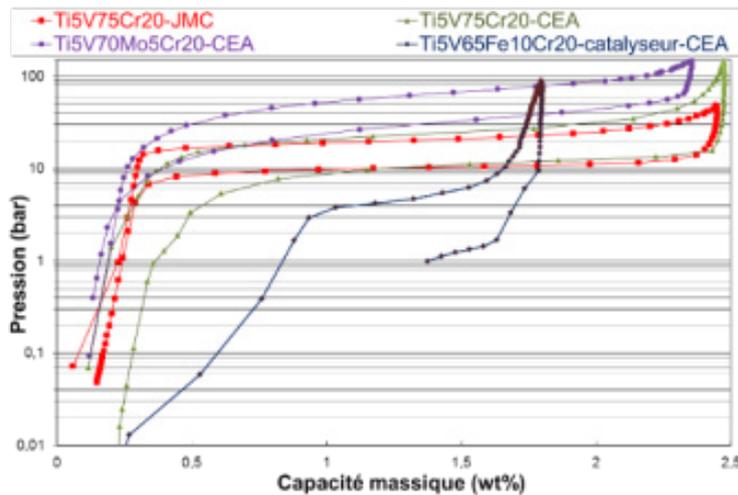


Figure 3 : Courbes PCT en absorption et en désorption pour les échantillons de composition  $Ti_5V_{20}Cr_{20}$  (fourni par JMC ou élaboré au CEA),  $Ti_5V_{70}Mo_5Cr_{20}$  et  $Ti_5V_{65}Fe_{10}Cr_{20}$ -4 wt% catalyseur mesurées à 20 °C.

### Intégration des hydrures dans le procédé de fabrication du réservoir type IV

#### Conception du noyau d'hydrure

Une collaboration étroite avec le laboratoire du DMAT a permis de trouver une solution aux contraintes liées à l'intégration d'hydrure dans le procédé de fabrication d'un réservoir de type IV. Ce dernier procédé implique un rotomoulage du liner polymère, un bobinage et une cuisson de la résine solidarifiant les fibres de carbone.

Notre équipe a conçu deux conteneurs étanches permettant de supporter les hydrures dans le moule en rotation et un système d'accroche aux embases métalliques. Ces systèmes ont été réalisés ; l'un d'eux embarque une masse simulant la présence des hydrures (**Figure 4**). Moyennant une légère adaptation de la cinématique du moule et des outils d'injection des composants du liner, le système s'est parfaitement comporté : le liner a été créé de façon continue autour des conteneurs avec une qualité tout à fait satisfaisante. Le projet a donc permis de lever un verrou très important. Le liner a été ensuite bobiné avec succès.

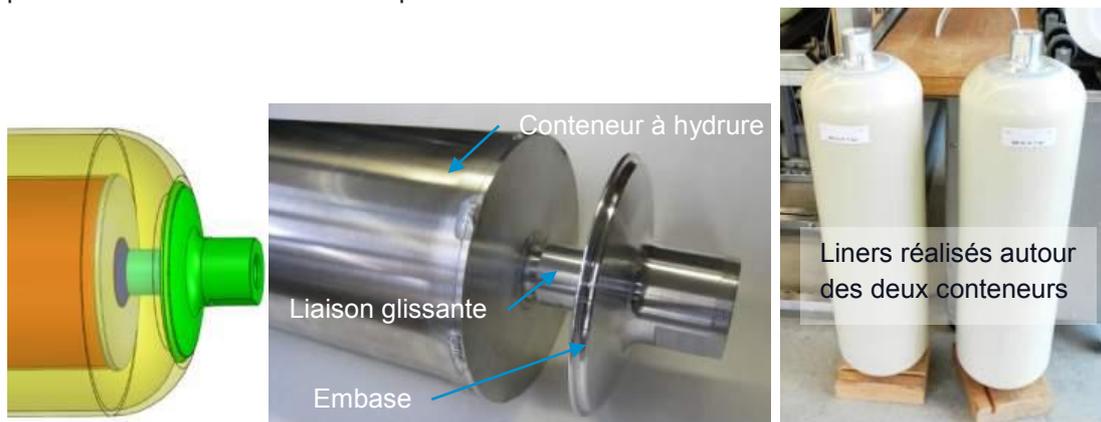


Figure 4 : Conception et réalisation de l'interface hydrure/ réservoir type IV. Photo des liners réalisés par rotomoulage.

#### Conception spéciale de l'échangeur de chaleur intégrant l'hydrure

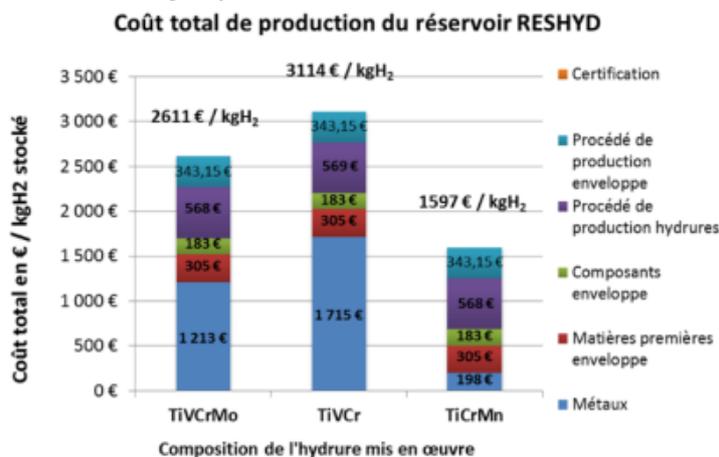
Parallèlement à l'interface hydrure/réservoir, la répartition volumique de la poudre dans le conteneur a été structurée, pour pallier le problème du gonflement des grains lors de l'absorption d'hydrogène, et pour obtenir un échange homogène entre la poudre et

l'hydrogène qui le traverse. La géométrie de cet échangeur a donné lieu à un dépôt de brevet (E.N. 1462908). Une cellule élémentaire de cet échangeur est en cours de test.

### Étude des coûts de production

Le coût de production d'un réservoir hybride basé sur la technologie développée dans le projet a été évalué pour plusieurs types d'hydrure. Il est clair qu'avec un hydrure ne contenant pas de vanadium, le coût de l'hydrure (766€/kgH<sub>2</sub>) devient comparable à celui du réservoir seul (831€/kgH<sub>2</sub>) (**Figure 5**) et correspond à la compacité la plus importante au niveau de pression le plus bas avec un stockage hybride.

Figure 5 : Coût total du réservoir hybride en fonction de l'hydrure utilisé.



## BILAN DE VALORISATION

Le projet a permis de breveter deux idées innovantes pour le stockage hybride de l'hydrogène :

- Un brevet « Echange à eau pressurisé » : Système de stockage réversible d'H<sub>2</sub> avec réservoir contenant des hydrures métalliques, à équilibrage de pression, N° E.N. 1450008,
- Un brevet « Echangeur à hydrogène caloporteur » : Réservoir de stockage d'hydrogène à hydrures métalliques offrant un chargement en hydrogène amélioré, N° E.N. 1462908,

Une meilleure prise en compte des contraintes réglementaires liées à la technologie de stockage en pression a été rendue possible. Cela permet d'envisager plus précisément comment intégrer les hydrures dans les infrastructures en développement (station-service,...).

Une modélisation des échanges thermiques et fluidiques d'un système hybride a été mise en place. Ce modèle servira de base pour l'étude de la compression d'hydrogène par hydrure (projet HYCOMP Carnot 2015).

Du côté des réalisations, deux démonstrateurs incluant des conteneurs d'hydrure ont été fabriqués, et des tests sur une cellule d'échangeur contenant l'hydrure sont en cours.



# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

Le projet bien que terminé se poursuit par la volonté de publier un résultat en cours d'obtention : nous voulons valider que nous savons correctement modéliser l'interaction entre la poudre d'hydrure et le flux d'hydrogène qui le traverse. Pour cela, une expérience à l'échelle d'une cellule de l'échangeur est en cours de finition puis elle sera comparée à un modèle numérique.

La possibilité d'intégrer des hydrures dans une enceinte haute pression est aussi un pas important pour l'amélioration du rendement des compresseurs à hydrure actuellement étudié dans le projet Carnot HYCOMP.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Grâce au projet, une collaboration avec les équipes du DMAT a été permise. Cette collaboration a été poursuivie en partenariat dans un projet industriel.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Un brevet est en rédaction sur l'interface hydrure/réservoir type IV développée dans le cadre du projet.



PROJETS 2013-2014

# OSCAR

OPTIMISATION DE DESIGN DE CANAUX  
ET DE PLAQUES BIPOLAIRES DE PILE  
PEMFC EN FONCTION DU TYPE D'AME

AUTEURS : F. MICOUD, J. ALLIX, L. JABBOUR, J. GOUSSEAU,  
P. MANICARDI, R. VINCENT, S. ROSINI, J-P. POIROT et E. PINTON.

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : D7
- Laboratoires impliqués : Liten/DEHT
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Le projet OSCAR s'inscrit dans le cadre de l'optimisation de designs de plaques bipolaires afin d'augmenter l'efficacité énergétique et la durée de vie des cellules PEMFC de grandes surfaces. Les efforts de recherche actuels portent sur le perfectionnement des Assemblages Membrane-Electrodes (AME), tant au niveau de la membrane, de la couche de diffusion des gaz (GDL/MPL) ou encore de la formulation des électrodes. Ces développements s'effectuent notamment en monocellule petite surface (typiquement 25 cm<sup>2</sup>) ce qui octroie une grande réactivité et par conséquent une capacité à tester un grand nombre de formulations d'électrodes. Toutefois cette échelle n'est pas forcément représentative des performances finales obtenues sur des cellules de grandes surfaces telles qu'utilisées en empilement (220 cm<sup>2</sup> pour les designs propriétaires pile G/F), notamment aux fortes densités de courant. Ceci est probablement dû aux profils de canaux généralement plus étroits sur petite monocellule, mais surtout plus courts, ce qui conduit à des conditions de fonctionnement plus homogènes par rapport à des grandes surfaces et à une meilleure évacuation de l'eau produite par la réaction aux fortes densités de courant. Afin d'obtenir des plaques bipolaires de plus en plus performantes, les principaux verrous à lever dans ce projet sont la compréhension de la réponse électrochimique des cellules en fonction de différentes configurations de canaux (profil, longueur, section, tortuosité, revêtement, co/contre-courant...), en lien avec les caractéristiques des AMEs. Le projet OSCAR consiste donc à :

- 1) Développer et caractériser des AME grande surface homogènes et/ou architecturés pour différents designs de plaques bipolaires pour constituer une importante base de données ;
- 2) Modéliser le comportement fluide en fonction du design et relier puis confronter les modèles aux résultats obtenus précédemment ;
- 3) Concevoir et valider en monocellule un couple propriétaire optimisé « plaque bipolaire AME » à partir des résultats obtenus au cours du projet.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Développement des Assemblages Membrane-Électrodes et compréhension des phénomènes

Le développement des AME est divisé en deux étapes : l'optimisation de l'électrode en 25cm<sup>2</sup> puis le passage à l'échelle (« upscaling ») des AME en format grande surface.

La **Figure 1** présente l'évolution globale des performances des AME en 25 cm<sup>2</sup> sur l'année 2014. La commercialisation d'une nouvelle membrane type PFSA pour l'application PEMFC avec de fortes performances (nouveau composé ayant une épaisseur réduite) a mobilisé d'importants efforts de développement en termes d'optimisation des composants et de la formulation des couches catalytiques. En effet, un important écart de performances est à noter entre le meilleur AME commercial (doté de ce composé) et l'AME propriétaire de référence. Ainsi, une partie du projet OSCAR a donc été réorientée en 2014 sur cette adaptation des couches actives anodique et cathodique pour cette nouvelle membrane afin d'atteindre les meilleures performances. L'étude s'est portée sur plusieurs paramètres comme le type de catalyseur, la formulation de la couche active et la GDL. Ce travail d'optimisation a finalement



conduit à rejoindre en termes de performances le meilleur niveau mondial en 25 cm<sup>2</sup>, sans impact pour le coût de fabrication et à iso-chargement catalytique.

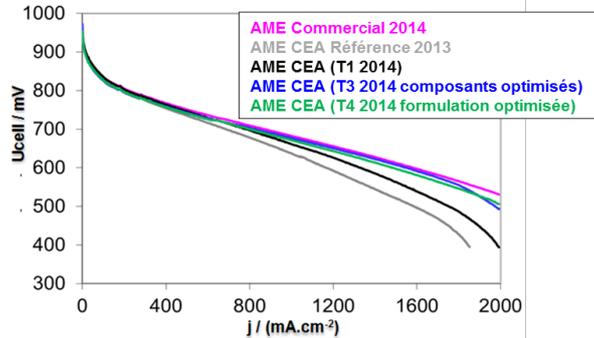
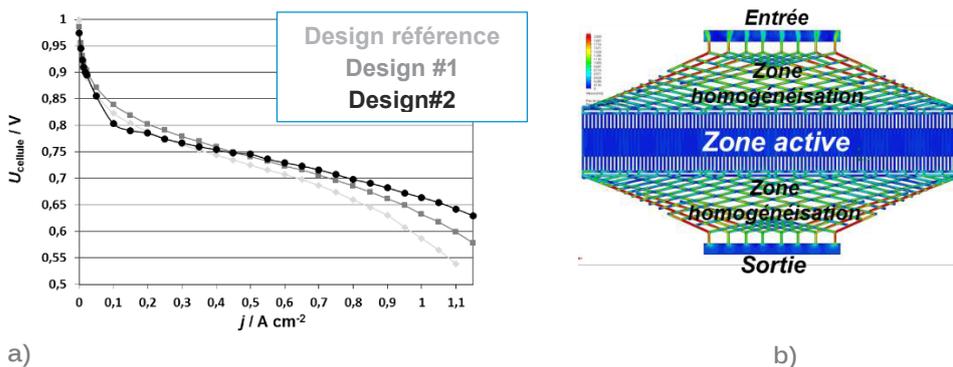


Figure 1 : Courbe de polarisation en conditions de référence sur les développements AME CEA 25 cm<sup>2</sup> en 2014.

### Conception et caractérisation de nouveaux designs de zone active pour plaque bipolaire

Le second objectif du projet OSCAR a consisté à tester de nouveaux designs de zone active en monocellule mais avec une échelle représentative (> 100 cm<sup>2</sup>) par rapport aux empilements réels. Différents concepts en termes de géométrie de canaux ont pu ainsi être qualifiés : serpentins, canaux droits ou ondulés. L'influence en termes de largeur/profondeur et ratio de dent/canal a également été caractérisée afin de trouver le meilleur compromis en termes de performances électrochimiques et de pertes de charges dans les circuits anodique et cathodique en fonction des conditions opératoires de la pile. La **Figure a** illustre les courbes de polarisation obtenues pour le design de référence (en 2012) et pour deux exemples de designs innovants attestant d'un fort gain en performances aux plus fortes densités de courant. Au total, six designs différents ont été caractérisés au cours du projet OSCAR. En parallèle, des travaux de modélisations fluidiques du circuit de refroidissement (non accessible en monocellule) ont été menés (cf. la **Figure b**) afin de simuler et valider la compatibilité de design complet de la plaque bipolaire (zones d'homogénéisation et zone active) pour être potentiellement utilisable en pile de puissance.



a) Exemples de Courbe de polarisation en conditions de référence avec AME de référence en fonction du design de la zone active ; b) Exemple de simulation fluidique du circuit de refroidissement dans les zones d'homogénéisation

Cette campagne de qualification a permis d'identifier un design « optimisé » présentant le meilleur compromis entre performances électrochimiques et comportement fluidique.



## Validation du passage à l'échelle des AME CEA avec le design de plaque optimisé

La **Figure** présente l'évolution des performances des AME en monocellule grande surface « similaires » à la **Figure 1** avec le design de zone active « optimisé ». Deux points majeurs sont à retenir de ce passage à l'échelle :

- 1) Un écart de performances peut apparaître en grande surface alors que les performances en 25 cm<sup>2</sup> sont identiques (AME T3 vs. T4 2014). Ceci prouve la nécessité de valider systématiquement en grande surface les développements effectués en 25 cm<sup>2</sup> pour valider les performances attendues en empilement réel ;
- 2) L'écart de performances entre petite vs. grande surface en combinant le design optimisé et l'AME optimisé est devenu quasi-négligeable sur quasiment toute la gamme de densités de courants (< 1,8 A/cm<sup>2</sup>).

Ce deuxième point répond donc à la problématique initiale à l'origine du projet OSCAR. Le couplage entre un « design optimisé de zone active et un AME optimisé » permet d'augmenter de manière drastique les performances mais aussi cela atteste indirectement d'une forte réduction des hétérogénéités en jouant sur ces deux aspects.

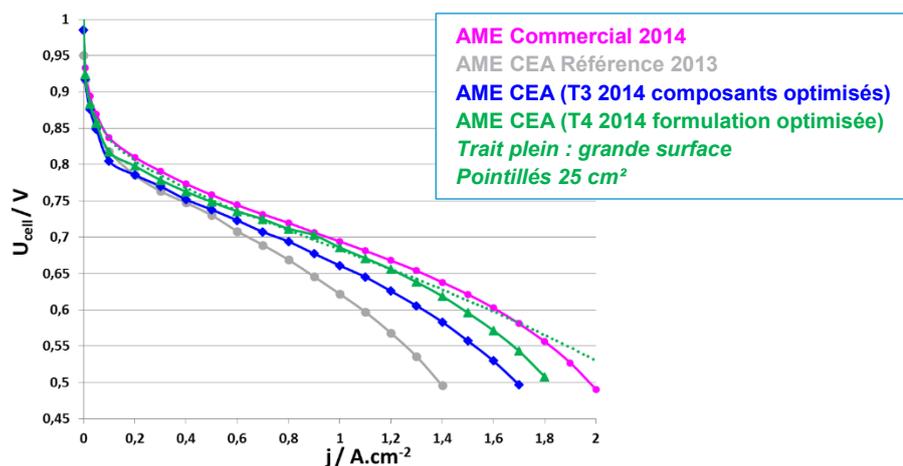


Figure 3 : Courbe de polarisation en conditions de référence sur les développements AME CEA grande surface en 2014.

## Bilan global des gains obtenus au cours du projet

Afin d'évaluer les gains obtenus année après année au cours du projet OSCAR, la **Figure** résume l'évolution des performances en début de projet et les performances obtenues grâce au design final de zone active couplé à l'AME optimisé. Ces deux éléments combinés permettent d'obtenir une très forte augmentation des performances électrochimiques des cellules PEMFC dans les conditions de test référence CEA. À titre d'exemple, se basant sur la plage typique de fonctionnement d'une cellule de pile PEMFC, la densité de puissance surfacique a été augmentée d'environ 50% et 65% pour une tension cellule de 0,7 V (0,42 → 0,63 W/cm<sup>2</sup>) et 0,6V (0,54 → 0,90 W/cm<sup>2</sup>), respectivement.

Design référence & AME CEA référence (2012)  
 Design optimisé & AME CEA référence (2013)  
 Design optimisé & AME CEA optimisé (T4 2014)

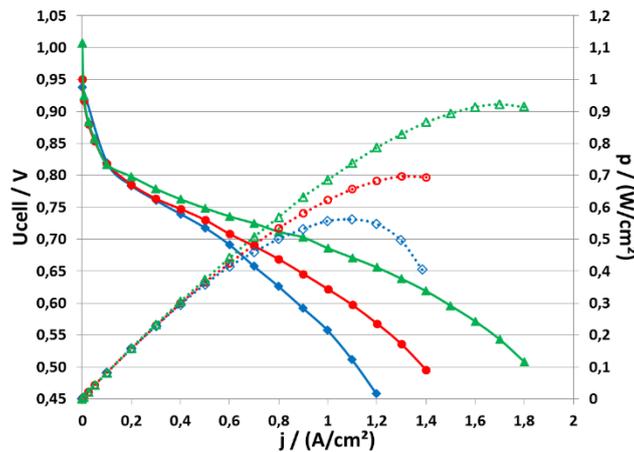


Figure 4 : Courbe de polarisation (trait plein) et densité de puissance (trait pointillé) en monocellule grande surface en conditions référence CEA

La forte augmentation des performances obtenue au cours du projet OSCAR est très encourageante et démontre la pertinence et l'efficacité d'associer intimement en parallèle les développements sur les designs de plaque bipolaire et les travaux de formulation des cœurs de pile. Ces résultats prouvent et confortent l'efficacité de la méthode de travail sur l'optimisation des performances des cellules de piles PEMFC au Liten.

## BILAN DE VALORISATION

Un brevet intitulé « Pile à combustible a fonctionnement optimise le long du canal d'écoulement d'air » a été déposé dans le cadre du projet OSCAR (Brevet n°1360644). Une présentation orale portant sur la structuration d'AME a été retenue pour la conférence « ASME 12th Fuel Cell Science, Engineering & Technology Conference ».

## PERSPECTIVES

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Une proposition d'oral a été soumise à la conférence « Hydrogen and Fuel Cell 2015 » au Canada sur les travaux de développements et de structuration d'AME et les plateformes dédiées à la fabrication et l'assemblage d'AME. Une publication est en cours de soumission à « Journal Of Power Sources » sur la formulation et la structuration d'AME et de son impact sur les hétérogénéités de fonctionnement en empilement.



PROJETS 2013-2014

# PROSPAC2

PROTOTYPE SYSTÈME PILE A  
COMBUSTIBLE

AUTEUR : D. BUZON

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : D8
- Laboratoires impliqués : LAMF/LAE
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Depuis plus de 10 ans, le CEA-Liten est reconnu dans le domaine du développement de piles à combustible de type PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) et des systèmes autonomes utilisant cette technologie. La technologie de pile dont il a aujourd'hui la propriété intellectuelle et qui continue de faire l'objet d'améliorations technologiques permet d'obtenir d'ores et déjà des performances (densité, compacité, prix du stack) au mieux de l'état de l'art. Le DEHT/SIGE a déjà réalisé plusieurs démonstrateurs et prototypes de groupes électrogènes (puissance comprise entre 2kW et 40kW) démontrant ainsi la faisabilité, la maturité de la technologie CEA(DEHT) et les avantages de cette technologie (absence de rejet gaz carbonés, bruit). À ce jour, les résistances à la diffusion de ces technologies dans les applications grand public sont dues :

- Au coût encore trop important de certains composants systèmes (cœur de pile et auxiliaires de fonctionnement).
- À des performances encore trop faibles (durée de vie, rendement système) pour que cette technologie soit adoptée par des industriels sur des systèmes réels à la place des technologies thermiques conventionnelles.
- Au manque d'infrastructures de distribution H<sub>2</sub>.
- Une normalisation encore en construction.

Fort de son savoir-faire et de ses connaissances acquises jusqu'ici, le SIGE a identifié plusieurs innovations et axes de développement qui pourraient constituer des améliorations significatives quant aux critères **coût**, **durée de vie** et **rendement** des systèmes PEMFC.

L'objectif du projet PROSPAC2 est de développer un outil permettant d'évaluer les performances de ces solutions technologiques (architectures et stratégies de gestion). Le second objectif qui lui est associé est d'augmenter le savoir-faire du laboratoire quant à la gestion des systèmes PEMFC. Pour ce faire, et dans le cadre du projet PROSPAC2, le laboratoire a proposé de réaliser un système flexible et dépourvu de toute contrainte d'intégration sur lequel des architectures innovantes pourront être facilement testées. Ce système est suffisamment instrumenté de manière à évaluer quantitativement la/les solution(s) technologique(s) la/les plus pertinente(s) pour de futurs systèmes. La puissance du système visé est suffisante (5kW utile) pour être représentative des systèmes généralement rencontrés dans le petit stationnaire et certaines applications embarquées (Prolongateur d'autonomie). Ce système constituera un outil de développement performant permettant de réaliser des études comparatives des différentes solutions envisagées. Le système sera exclusivement dédié aux études scientifiques et techniques et non à la démonstration comme par exemple le système PROSPAC.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

À partir des différents retours d'expérience disponibles issus de projets antérieurs, le projet PROSPAC2 a débuté par l'identification d'axes de développement (architecture et stratégie de commande) prometteurs pour l'amélioration des performances techniques des systèmes PEMFC. À l'issue de cette phase, les deux axes sur lesquels le SIGE a décidé de se focaliser sont :



- Ligne anodique – gestion et distribution du combustible H<sub>2</sub> : proposition d'une architecture innovante permettant l'homogénéisation du flux d'H<sub>2</sub> entre deux demi stack PEMFC sans utilisation d'un recirculateur (principe faisant l'objet d'un brevet antérieur au projet). Les améliorations attendues par l'utilisation de cette architecture sont :
  - Une optimisation de la gestion des purges (et donc une amélioration du rendement)
  - Une amélioration de la durée de vie de la pile à combustible (meilleure homogénéité du taux d'hydrogène et de l'humidité au sein des canaux de distribution)
  - Une simplification du système (par rapport aux architectures incluant une boucle de recirculation anodique).
- Ligne cathodique – gestion du flux d'air (comburant) : proposition d'une architecture incluant une recirculation d'air appauvri. Les améliorations attendues par l'utilisation de cette architecture sont :
  - Une amélioration de l'homogénéité de l'humidité au sein de la membrane (impact sur la durée de vie)
  - Une réduction de la plage de variation de la tension en sortie de pile par « étouffement » contrôlé et injection d'air appauvri
  - Une amélioration de la compacité du système (réduction en taille voire disparition de l'humidificateur cathodique)
  - La génération d'air fortement appauvri en oxygène pouvant avantageusement être valorisé par ailleurs
  - Une meilleure flexibilité quant au ratio Puissance électrique/Puissance thermique générée par le système pile avec cogénération.

La cible de l'étude étant définie, un système de 5kW, puissance représentative des applications « Petit Stationnaire » et « Transport - Prolongateur d'autonomie », a été dimensionné. Les composants nécessaires au fonctionnement du système ont été identifiés et ont en été acquis. Un schéma fonctionnel (**Figure 1**) de l'ensemble du système a ensuite été réalisé. La structure vers laquelle nous avons convergé nous permet de passer facilement d'une architecture classique aux architectures innovantes et donc d'évaluer quantitativement et comparativement l'intérêt des structures identifiées. Notons que le système PROSPAC2 inclut une instrumentation adaptée qui nous permettra de mener à bien cette analyse comparative. De manière à rendre pertinente cette étude, les différentes architectures doivent être optimisées. Pour atteindre cet objectif efficacement, le système PROSPAC2 est géré par un dispositif de prototypage rapide (DSpace + Suite logicielle Mathwork). Enfin, une passerelle vers le système d'acquisition et de stockage d'information du laboratoire (Rockwell HISTORIAN) a été prévue pour faciliter l'utilisation d'outils de traitement déjà développés. Le système PROSPAC2 sera facilement transportable de manière à pouvoir envisager des tests ponctuels sur d'autres sites. À ce jour, l'ensemble des composants de PROSPAC2 ont été identifiés, commandés, et le montage, câblage et debuggage du système a été réalisé au premier semestre 2014. Les premiers éléments de mise au point logiciels ont été implantés et testés. Le projet ayant pris fin mi 2014, les efforts de développement nécessaires se sont poursuivis, mais à un rythme restreint. Le banc-système PROSPAC2 n'est pas encore à ce jour fonctionnel. Néanmoins, des phases d'utilisation sont d'ores et déjà prévues (notamment via une thèse qui a débuté à l'automne 2015 au sein du SIGE et en partenariat avec le laboratoire Ampère à Lyon).



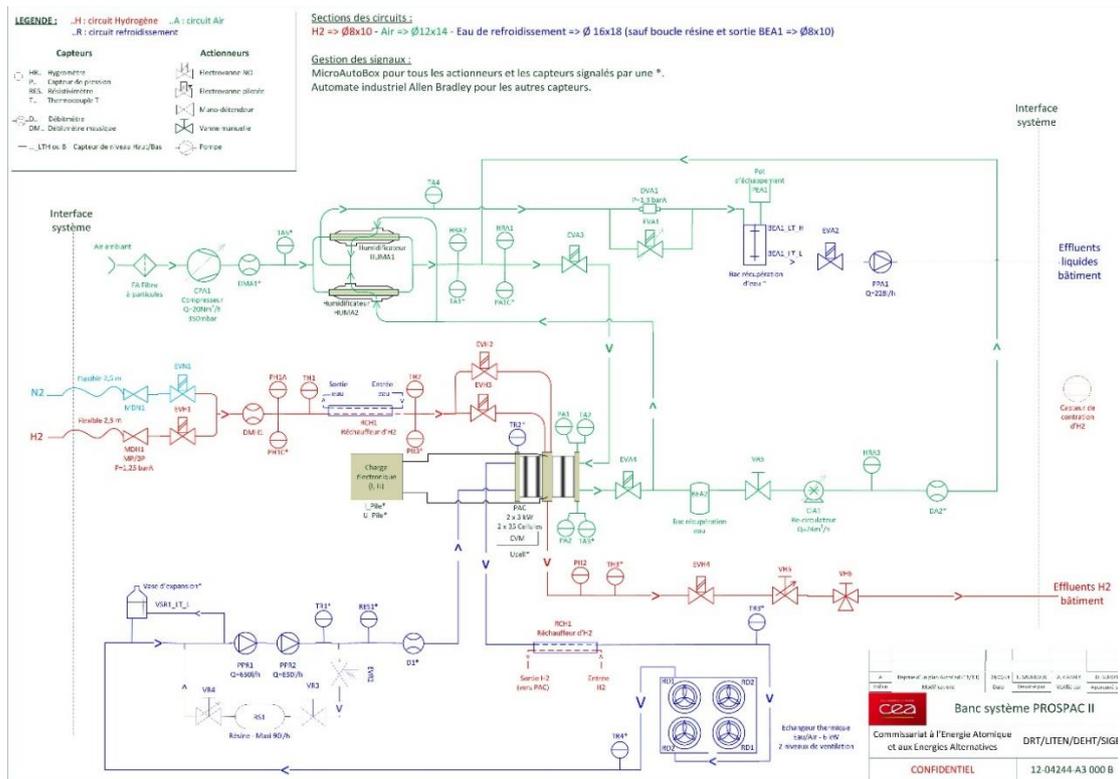


Figure 1 : Schéma décrivant l'architecture fluide du système Prospac2

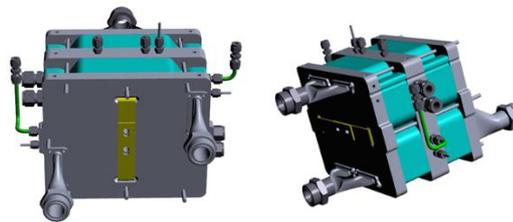


Figure 2 : Stack PEMFC 6kW constitué de 2 x 35 cellules incluant certaines innovations de conception



Figure 3 : Montage du banc-système PROSPAC2



## BILAN DE VALORISATION

À ce jour, dans la mesure où le banc n'est pas encore opérationnel, le projet PROSPAC2 n'a fait l'objet d'aucune publication ou brevet. Néanmoins, les travaux qui seront réalisés dans le cadre d'une thèse initiée au sein de notre unité présagent d'une valorisation future.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Le projet PROSPAC2 a été clôturé à la fin du premier semestre 2014. Le retour d'expérience nous montre que le projet PROSPAC2 avait été sous-dimensionné. Comme indiqué précédemment, les travaux de valorisation du banc PROSPAC2 vont bien évidemment continuer mais à un rythme plus faible que celui que nous envisagions initialement.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Le système PROSPAC2 a été conçu comme un outil de travail qui sera utilisé dans les projets « Systèmes Pile PEMFC » ultérieurs pour explorer de nouvelles voies. L'objectif est de pouvoir tester et valider des solutions technologiques qui pourront être directement transférables et valorisables par nos partenaires industriels. Les utilisations du système en cours de montage sont très diverses (la flexibilité et la modularité des différentes lignes de ce banc (anode, cathode, caloporteur, électrique) constituent une spécificité importante de sa conception). De manière concrète, nous pouvons illustrer deux pistes de collaboration déjà envisagées :

- PROSPAC2 permettra de tester facilement et de comparer les performances des différents actionneurs et capteurs nécessaires au fonctionnement d'un système pile à combustible dans la gamme 0-5kW.
- Le SIGE a, en partenariat avec le laboratoire Ampère (Lyon) initie une étude intitulée « Conception d'observateurs d'état pour la commande d'un système pile à combustible pour application transport en vue d'optimiser performance et durabilité ». Cette coopération se concrétise par l'intermédiaire d'une thèse en co-tutelle. Nous prévoyons d'utiliser le système PROSPAC2 pour évaluer les performances des solutions développées dans le cadre de cette étude.



PROJETS 2013-2015

# REVPB

## REVÊTEMENT PAR PVD DE PLAQUE BIPOLAIRE POUR PILE À COMBUSTIBLE

AUTEURS : P. FUGIER, J-F. BLACHOT, S. ROSINI et L. ROUILLON.

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : D10
- Laboratoires impliqués : Liten/DEHT-LRGE/LQS, DTNM-LSN
- Typologie du projet : Maturation
- Date de démarrage du projet : Septembre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Le projet REVPB s'inscrit dans le cadre de l'optimisation des revêtements de plaques bipolaires afin d'augmenter l'efficacité énergétique et la durée de vie des cellules d'une pile à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). Les revêtements carbonés et les revêtements en or constituent des références. Les premiers viennent d'être adoptés chez la plupart des fabricants de plaques du fait d'un coût peu élevé et de leur bonne conductivité. Ce revêtement est appliqué par un procédé permettant un dépôt en film mince (pulvérisation, sérigraphie) utilisant des encres. Les revêtements dorés, quant à eux, constituent une référence de stabilité et sont appliqués par électrodéposition. De plus en plus, des techniques de dépôts par PVD (Physical Vapor Deposition) sont proposées pour les applications piles et ne se limitent pas automatiquement à un niveau expérimental puisque certains fabricants (Impact Coatings) commercialisent ces techniques jusqu'au procédé « roll-to-roll ». Ces techniques proposent d'une part un panel de matériaux métalliques ou à base de céramique peu coûteux pouvant protéger l'acier de la corrosion tout en assurant une conductivité électrique élevée et d'autre part peuvent permettre de fonctionnaliser la surface de ces plaques (Distinction de zone nécessitant des propriétés d'hydrophilie contrôlée. Le projet vise à considérer la mise en service de plaques bipolaires revêtues par PVD répondant aux objectifs DOE (Department of Energy) et à des concepts industriels bas coût (<5\$/kW objectif DOE).

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Le projet REVPB consiste donc à :

- Déposer différents revêtements sur acier inoxydable 316L faisant suite à une investigation portant sur l'état de l'art qui a fourni les données d'entrées nécessaires à la définition des dépôts répondant à toutes les caractéristiques requises pour une application piles à combustible.
- Caractériser ex situ ces différents dépôts permettant ainsi de choisir le ou les revêtements les plus pertinents.
- Tester et valider en pile des plaques embouties avec le revêtement sélectionné.

D'après la bibliographie sur les revêtements pour plaques bipolaires métalliques, il apparaît que :

- Le développement de revêtements conducteurs répondant au cahier des charges PEMFC est un point critique faisant actuellement l'objet de nombreuses recherches mais qui reste très difficile à résoudre.
- L'or reste une référence et l'optimisation de son dépôt (faible épaisseur, surface partiellement revêtue) reste considérée comme une option viable.

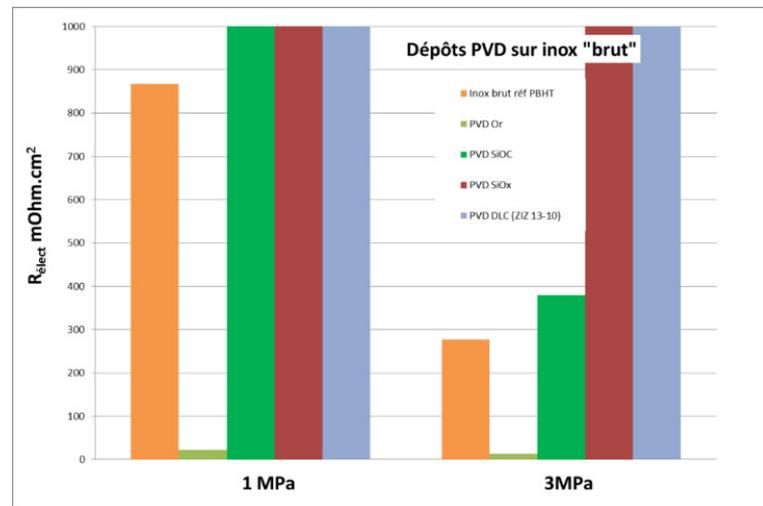
D'après les premières expériences effectuées au CEA dans le cadre du projet, nous savons maintenant que :

- Le CEA maîtrise la mise en œuvre par PVD de revêtements sur acier inoxydable 316L ;
- Les premiers dépôts d'or, DLC, SiOX et SiOC obtenus :
  - Ont été caractérisés en termes de conductivité électronique. Il s'agit d'un appareil de compression instrumenté, permettant de mesurer les résistances de contact sous contrainte. Ces revêtements, sauf pour le revêtement en or,



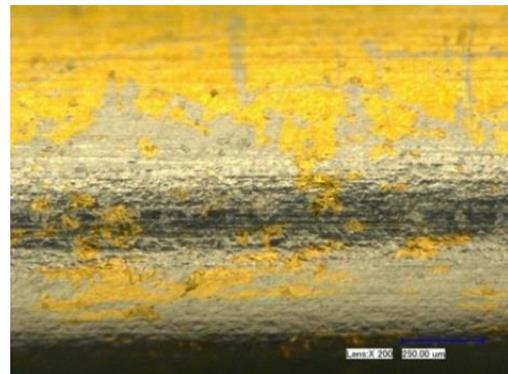
présentent des résistances de contact beaucoup trop élevées (supérieures à 1000mohm.cm<sup>2</sup>) malgré la dépose en couche mince. Le revêtement or présente une résistivité très faible répondant au cahier des charges des applications pile à combustible : 10 mohm.cm<sup>2</sup>

Figure 1 : Résistances électriques des différents revêtements sous une charge de 1MPa ou 3MPa



- Ont passé les tests de déformabilité par pliage en suivant la norme Iso 17132. Cette caractérisation permet d'évaluer la déformabilité du revêtement en vue de son emboutissage s'il est intégré avant le formage des plaques.

Figure 2 : Pliage d'une plaque revêtue d'or



Tous ces dépôts sont très adhérents sauf les dépôts d'or qui présentent une faible adhérence empêchant tout formage ultérieur. Ces revêtements testés sur des plaques d'acier 316L sont donc à optimiser à la fois en ce qui concerne leur adhérence au substrat mais également leur résistance électrique permettant ainsi une sélection de revêtement. La mise en place d'un banc de test de caractérisation électrochimique a été réalisée dans le cadre du projet. Ce banc de test est constitué d'un potentiostat quatre voies PAR et de cellule à double enveloppes trois électrodes permettant des mesures de corrosion régulée en température. Des premiers essais de caractérisation d'échantillon en INOX 316L ont été réalisés en milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 M) afin de servir de référence aux études de corrosion sur échantillons revêtus.

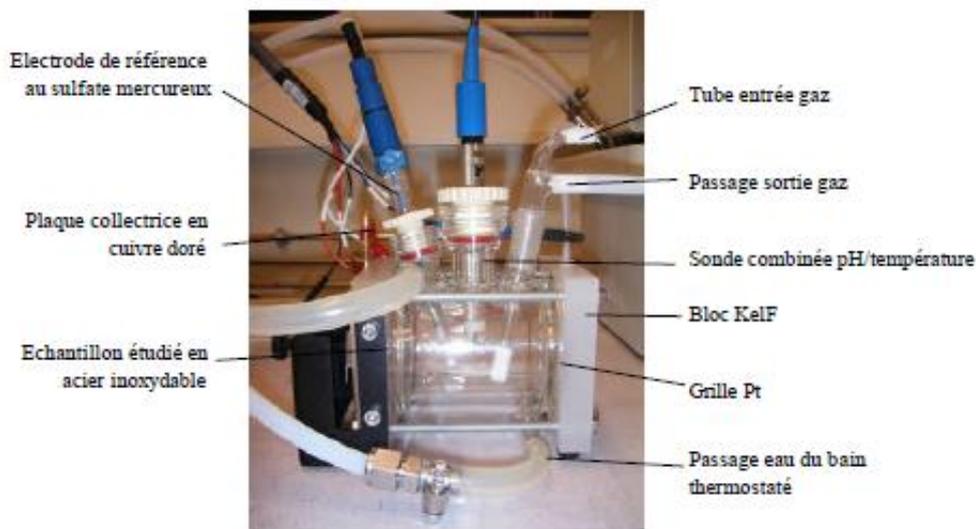


Figure 3 : Photographie d'une cellule d'étude, montage à trois électrodes

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La suite de ce travail consistera à :

- Compléter la gamme des dépôts réalisables répondant à toutes les caractéristiques requises pour l'application des piles à combustible.
- Optimiser les propriétés de ces revêtements en tenant compte des fonctionnalités attendues :
  - Une faible résistance électrique ;
  - Une forte adhésion ;
  - Un contrôle du caractère hydrophile/hydrophobe ;
  - Une bonne protection (effet barrière) contre la corrosion : évaluée par la caractérisation électrochimique dans différents milieux simulant les différents environnements rencontrés dans la pile
- Réaliser ensuite un revêtement pertinent sur des plaques embouties qui seront intégrées dans de petits empilements de cellules testés sur bancs pour des essais de performance et d'endurance dans des conditions représentatives d'applications.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

En parallèle, le laboratoire amènera de l'innovation dans la maîtrise de la structuration des dépôts pouvant aboutir à la dépose de brevets : distinction de zones nécessitant des propriétés hydrophiles ou inversement hydrophobes, des zones isolantes électriquement privilégiant des zones très conductrices aux arêtes correspondant aux zones principales de passage de courant.

PROJETS 2013-2014

# POLYMEM

NON-VOLATILE POLYMERIC MEMORIES

AUTEURS : M. CHARBONNEAU

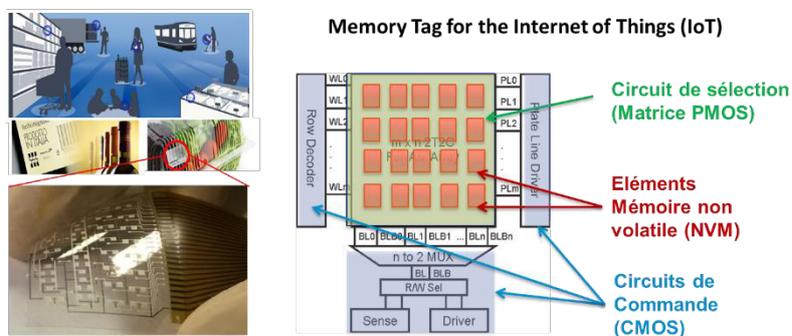
- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : E7
- Laboratoires impliqués : Liten\DTNM\LCEI – IM2NP-Memory (Carnot STAR)
- Typologie du projet : Intégration réseau Carnot
- Date de démarrage du projet : Juin 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Il y a aujourd'hui une forte demande pour la réalisation d'objets dits « intelligents » dans de nombreux secteurs industriels. Cette tendance, appelée l' « Internet of Things » (IoT), propose d'intégrer aux objets des fonctions électroniques qui permettent l'identification, la traçabilité ou l'enregistrement d'informations d'état (température, choc, cycles). Cependant cette gestion de l'information autonome et décentralisée nécessite des volumes de fabrication conséquents ainsi que des coûts de fabrication faibles pour assurer la dissémination de la technologie. Les technologies actuelles ont des coûts financiers et énergétiques trop élevés pour la plus grande majorité des cibles identifiées : produits à faible coût et de grande consommation à usage unique. L'électronique imprimée est une alternative technologique qui permet de répondre à ces nouveaux besoins. Basée sur la synthèse de nouveaux matériaux organiques, cette filière en rupture a montré la faisabilité de briques électroniques élémentaires imprimées sur substrats flexibles (Transistor, Capteur, Mémoire). L'impression se différencie de la microélectronique car elle offre une capacité d'intégration simplifiée dans les objets ainsi de fabrication additifs, à faible température ne nécessitant pas de mise sous vide.

Dans ce contexte, différents acteurs (i.e. PARC, ThinFilm-Electronic) cherchent à industrialiser une technologie de mémoire non-volatile ferroélectrique imprimée pour la fabrication de packagings intelligents. Cependant afin de stocker une quantité d'information suffisante pour les applications de suivi de produit et communiquer avec l'extérieur, une électronique de commande doit être développée. Si quelques circuits de transistors ont déjà montré la faisabilité de l'électronique imprimée, aucun système complet pour le stockage d'information n'a pu être démontré à ce jour.



Source : ThinFilm-Electronic

L'objectif du projet Inter-Carnot POLYMEM (Carnot Énergie du Futur et STAR) est de développer un écosystème de technologies imprimées sur substrats souples intégrant des mémoires non-volatiles polymères ainsi que l'électronique de commande en périphérie. Afin d'arriver à ce but les outils et méthodologies nécessaires à la conception de circuits mixtes doivent être mis en place. En associant les compétences en technologie imprimée du CEA-Liten au savoir-faire en conception de circuits de l'équipe mémoire de l'IM2NP, le projet POLYMEM permettra de générer un socle commun de technologies (Mémoire NVM, Matrice active PMOS, Circuit CMOS) pour l'électronique des objets.



## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Le projet POLYMEM a eu pour mission d'identifier et de développer les technologies adéquates et les outils génériques pour la réalisation des premiers démonstrateurs de systèmes électroniques imprimés. Cet objectif ambitieux et structurant pour le laboratoire d'électronique imprimé a été adressé par deux axes principaux :

### AXE 1 : Développement, Caractérisation et Optimisation des technologies de Composants

La première phase du projet (2012) a consisté à développer et évaluer les technologies nécessaires à la réalisation des composants des sous-systèmes. Pour la partie MEMOIRE, la collaboration étroite entre les équipes Process du Liten et l'équipe caractérisation mémoire de L'IM2NP a permis de caractériser finement deux technologies de Mémoires Non-Volatiles (NVM) développées dans les laboratoires du Liten : les technologies résistive et ferroélectrique. Les évaluations menées ont permis alors de sélectionner et d'optimiser la technologie mémoire Non-Volatile ferroélectrique (FeRAM) issue des recherches du laboratoire commun Liten-ARKEMA.

#### Etude & développement de points mémoires ferroélectriques imprimés

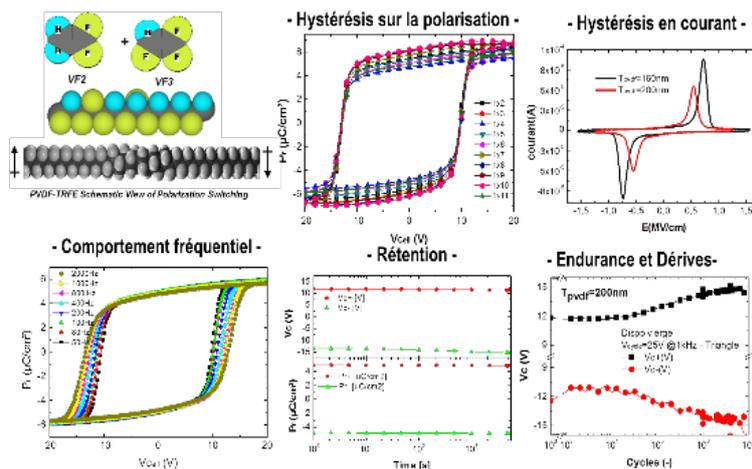


Figure 1 : Illustration des caractéristiques de la technologie Mémoire Non-Volatile développée au Liten.

Une technologie de transistor spécifique pour les matrices a également été développée et optimisée au cours du projet. En 2013 la technologie PMOS 2G a tout d'abord été optimisée pour pouvoir réduire fortement la tension d'alimentation de la matrice sous la barrière symbolique des 15V (contre 40V pour la technologie initiale). Une seconde variante technologique a été optimisée en 2014 en termes de robustesse afin de fournir une solution technologique à haut rendement plus aisément transférable sur la ligne pilote PICTIC. Ces deux technologies ont pu être modélisées et intégrées dans un outil de conception et de simulation DTK (Design ToolKit) et leurs avantages respectifs ont ainsi pu être évalués en termes de performances pour le système complet.



Développement & optimisation de matrice de transistors pour la sélection des points mémoires

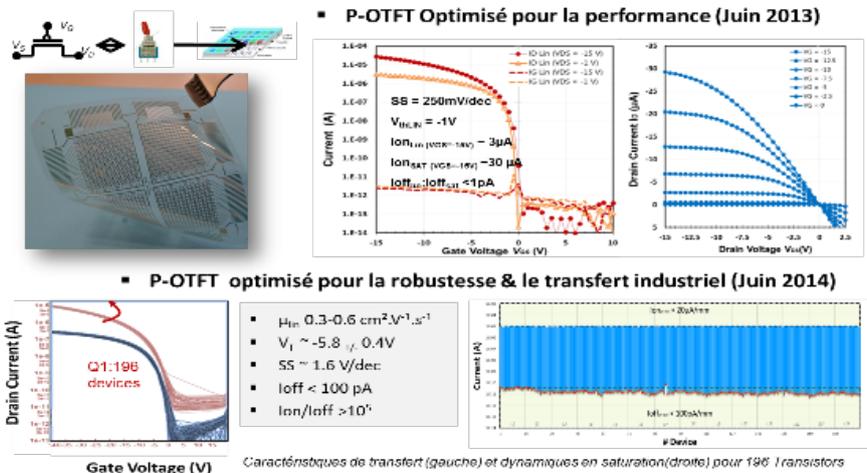


Figure 2

AXE 2 : Conception, Simulation et Caractérisation des Sous-Ensembles systèmes.

Le second objectif de POLYMEM a été la conception des sous-ensembles nécessaires à la réalisation d'un démonstrateur de stockage d'information 32 bits (MEMOTAG-32). À partir de la plateforme de simulation mixte (DTK) créée, l'équipe design mémoire de l'IM2NP a dimensionné et conçu les principaux circuits périphériques requis pour l'interfaçage et les commandes d'une matrice de points mémoires (2013-Q1Q2).

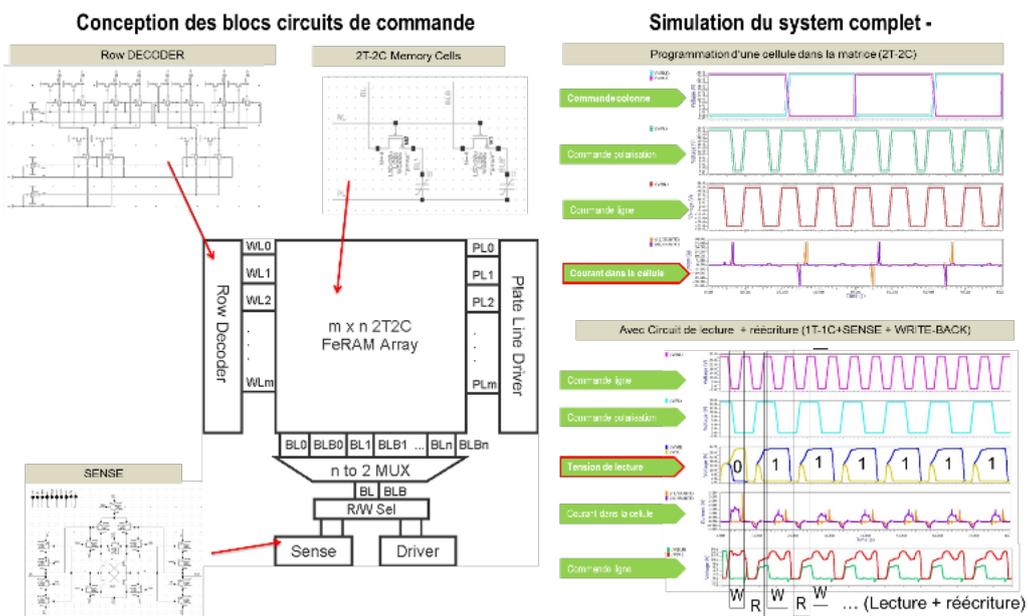


Figure 3 : Illustration des blocs circuits nécessaires pour le stockage d'information & Illustration des simulations de validation du système complet



Le système complet comprend des circuits de DECODAGE, MULTIPLEXAGE, LECTURE, REECRITURE. L'architecture a été conçue et simulée pour pallier les possibles variations process propres à l'électronique imprimée avec entre autres l'implémentation des systèmes de lecture par comparaison (2T-2C). Le système complet a été validé par simulation hybridant les trois technologies (PMOS, CMOS, NVM). Les différents circuits périphériques ont ensuite été fabriqués sur la plateforme R&D du Liten au cours du second semestre 2013. Un banc de tests spécifique ainsi que des méthodologies de mesure et de qualification circuit ont été mis en place

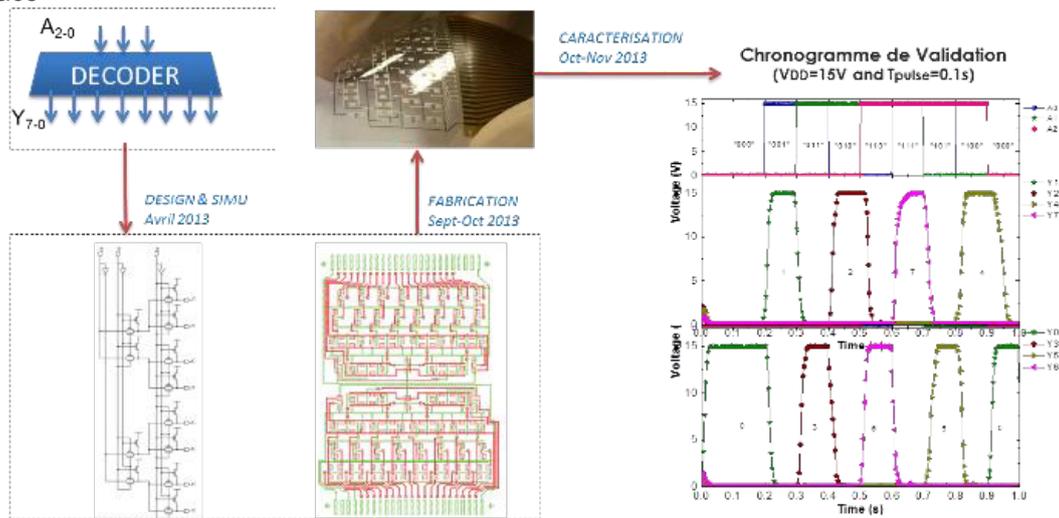
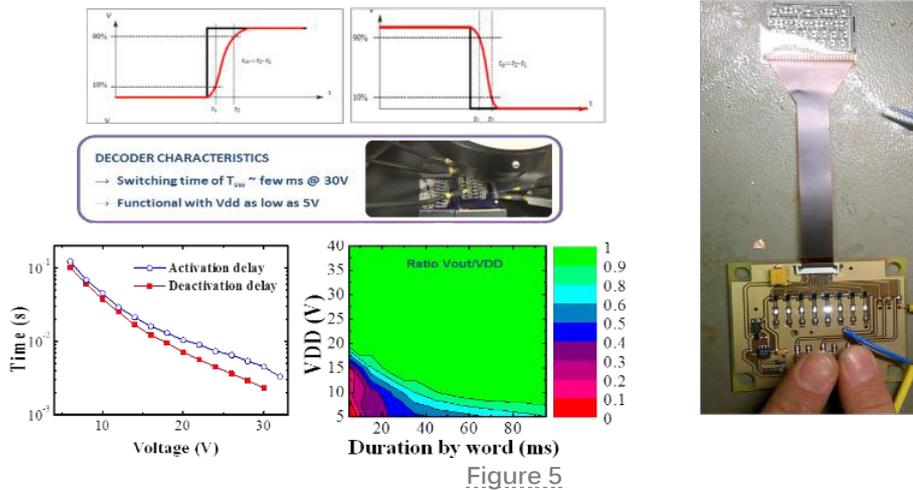


Figure 4 : Illustration de la chaîne de conception et des résultats de la validation pour le bloc décodeur

Le premier semestre 2014 a ensuite été dédié à la caractérisation complète des circuits d'interfaçages et de leurs performances. Après fabrication et analyse des premiers circuits une seconde boucle de design a été mise en place pour prendre en compte la variabilité de la technologie et orienter les choix de design vers des solutions optimisées en robustesse. La majorité des sous-ensembles fabriqués ont ainsi démontré leurs bonnes fonctionnalités (DECODER, MUX, READ/WRITE SELECTOR) et leurs performances ont pu être caractérisées. Les circuits DECODER, stratégiques pour de nombreuses applications, ont été particulièrement exploités et leurs fonctionnalités ont été évaluées sur une large gamme de tension et de fréquence (résultats publiés - ESSIRC2014). Ils ont démontré leur fonctionnalité même à faible tension d'alimentation (5V) et ont permis de réaliser un démonstrateur de décodage illustrant le potentiel de l'électronique imprimée. Seul le bloc de Lecture (SENSE) très sensible à la variation process n'as pas pu être démontré fonctionnel. Sur le second semestre 2014, une étude par simulation sur l'usage de la technologie PMOS optimisé en robustesse a permis d'évaluer la faisabilité et l'intérêt de circuits de traitement en technologie PMOS. Suite aux résultats de simulation concluant, cette approche circuit (PMOS-only) a par ailleurs été implémenté dans le projet MAXIM-CEA-IM2NP et plusieurs circuits dessinés et seront fabriqués mi-2015.

### Plateforme de caractérisation :

### Carte électronique de démonstration :



## BILAN DE VALORISATION

Le projet POLYMEM tourné vers l'intégration système a permis premièrement de donner des spécifications pour la caractérisation et l'optimisation des briques technologiques élémentaires : mémoires, transistors pour matrices actives ou circuits. Il a aussi permis de démontrer la capabilité des briques élémentaires pour la réalisation de sous-ensembles systèmes complexes (commande de matrice active et stockage d'information). Ces travaux ont permis plusieurs publications et papiers lors de conférence internationales :

- Talk at LOPE-C - (20/06/2013 A. Plihon) sur la valorisation des matériaux ferroélectrique à base de PVDF.
- Invited paper at Leading Edge Embedded Non Volatile Memory Conf. – (10/2013 R. Coppard) sur les développements de l'électronique imprimé et ses applications pour le stockage d'information.
- Invited paper at ULSIC & TFT Conf. – (13/07/2013 M. Charbonneau) sur l'application des transistors imprimés pour les systèmes électroniques du futur.
- Invited Paper at Active Matrix Device Symposium- International Display Workshop Conf. - (4/12/2013 M.Charbonneau) sur le développement des matrices actives imprimées et ses applications
- Un papier étendu et une conférence internationale ESSCIRC - (09/2014 A. El Amraoui) sur la méthodologie et les résultats de caractérisation du circuit de décodage imprimé pour les matrices actives.
- Conférence internationale ESSDERC - (09/2014 M. CHARBONNEAU) sur les technologies de transistor et les circuits CMOS pour les matrices actives.



# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

Le projet POLYMEM a permis de mettre en place une plateforme complète d'outils et de méthodologies pour la conception, la fabrication et la caractérisation avancée de circuits et sous-ensembles systèmes en électronique flexible. Ce savoir-faire de fabrication et les méthodes circuits du Liten et de L'IM2NP sont maintenant mis à disposition des industriels désireux d'évaluer le potentiel de cette technologie. Dans la quatrième phase POLYMEM a également participé à la réflexion sur les circuits et systèmes stratégiques pour le développement de l'électronique imprimé et cette ouverture a permis d'identifier les applications clés et les prospects associés. Convaincu de l'intérêt et de la complémentarité des compétences, le contrat de collaboration CEA-Liten > IM2NP a été relancé à partir de 2015 pour une durée de 36 mois. Sur la base des brevets en rédaction l'équipe POLYMEM prépare aujourd'hui une offre à destination des industriels ciblés.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Le projet POLYMEM a été conçu pour évaluer et démontrer le potentiel des composants génériques pour la fabrication de systèmes électroniques et d'en orienter ses développements. Il a été fortement structurant pour la filière et a permis de positionner plusieurs projets sur l'activité.

- **Inter-Carnot** : Les bons résultats de la première phase ont permis d'obtenir en 2013 un renforcement du projet POLYMEM par le financement inter-Carnot STAR.
- **EU-H2020** : Grâce aux résultats obtenus ces 4 dernières années en développement de technologie (FP7- COSMIC) et Intégration Système (CARNOT-POLYMEM) le CEA a pu lancer en 2014 avec ses partenaires, un nouveau projet européen sur les matrices de transistors « ATLASS » (Ligne Pilote NMP4 2015-2018). Les démonstrations circuits et les compétences acquises dans POLYMEM autour de la matrice active et les circuits périphériques d'adressage ont permis de convaincre du potentiel applicatif et ainsi permis d'associer au projet 4 End-Users dont la startup mémoire Thin-Film Electronic.
- **Contrats avec industriel MAXIM** : Les démonstrations de circuits d'adressage réalisées dans POLYMEM ont également attiré l'attention d'industriels désireux d'évaluer la technologie. Un premier contrat de collaboration a été signé pour l'évaluation de faisabilité de circuits d'authentification et de sécurité.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Plusieurs communications à l'état de l'art international sont envisagées sur les derniers blocs circuits réalisés en 2014 (SENSE, MUX et Adressage PMOS only).

La phase de réflexion sur les circuits stratégiques a également permis d'identifier 3 thématiques principales : adressage pour matrice active grande surface, comptage & mémorisation, et circuits pour l'authentification et la sécurité. Des dépôts de brevets (partagés CEA-IM2NP) sont en cours.



PROJETS 2013-2014

# POC

## PHOTODIODES ORGANIQUES À BASE DE MATÉRIAUX CRISTALLINS

AUTEURS : J.-M. VERILHAC

- Bilan a Décembre 2014, état final
- Référence projet : E8
- Laboratoires impliqués : Liten/DTNM/SENCI/LCOI
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les propriétés optiques et électroniques uniques des matériaux organiques  $\pi$ -conjugués, combinées à leur facilité de mise en œuvre sous forme d'encres, ont ouvert la voie à une nouvelle génération de capteurs de lumière susceptibles d'être intégrés sur substrats souples et grandes surfaces. Bien que de nombreux dispositifs de photo-détection à base de matériaux organiques aient été démontrés dans les années précédentes (photorésistances, phototransistors, dispositifs à transfert de charge...), il ressort que la voie la plus étudiée et la plus performante à ce jour reste les dispositifs de type photodiode. Ces derniers sont constitués de deux électrodes conductrices présentant des travaux de sortie différents, et connectant une couche active de conversion photons/charges électriques généralement composée d'un mélange de deux semi-conducteurs organiques mélangés à l'échelle nanométrique. En parallèle, il existe un besoin applicatif croissant pour l'utilisation des photodétecteurs organiques dans le proche infra-rouge, dans la gamme 750-1100nm, zone de non détection par l'œil humain. Plusieurs approches sont développées en parallèles pour étendre la gamme d'absorption dans le proche infrarouge, telles que l'utilisation des quantum dots mélangés à la couche de photoconversion organique (*T. rauch et al, Nature Phot., 3 (2009) 332*), l'utilisation de polymères à faible bande interdite (*X. Gong et al, Scienceexpress 325 (2009) 1665*), ou l'utilisation de molécules à faible bande interdite (*J. Zimmerman et al, Adv. Mater. 22 (2010) 2780*). Dans le cadre du projet POC, deux approches ont été étudiées.

### Première approche

La première, qui a été investiguée au cours de la première année du projet a consisté à utiliser une molécule absorbante dans la gamme proche-infrarouge, et de la mélanger à une matrice organique qui a pour but de séparer la paire électron-trou générée lors de l'absorption d'un photon, et de conduire les charges vers leurs électrodes respectives. Pour cela, la molécule étudiée était la molécule de Bis (4,4'-dimethoxydithiobenzyl) nickel (NiTD) qui fait partie de la famille des complexes de nickeldithiolates. Cette famille de molécules a déjà été utilisée dans les dispositifs photorésistances, mais n'avait encore jamais été évaluée en dispositif photodiode. L'étude a consisté à mettre en œuvre la molécule dans différentes configurations de couche mince, en testant différents mélanges à base de la molécule et de matériaux conducteurs de trous et/ou d'électrons. Bien qu'absorbant dans la plage de longueur d'onde visée, il est apparu que les mélanges étudiés n'étaient pas efficaces du point de vue de la conversion des photons absorbés en charges électriques collectées. Afin d'expliquer les faibles performances obtenues pour ce système, plusieurs hypothèses ont été émises, telles qu'une morphologie non appropriée du mélange, une faible mobilité des électrons dans la phase NiDT, ou des niveaux de pièges générés par la molécule NiDT.

### Deuxième approche

Dans le cadre de la deuxième année du projet POC, nous avons souhaité tester une deuxième approche qui consiste à utiliser les polymères faible gap pour absorber dans le proche infrarouge. Ce concept est moins amont que le premier car il est déjà proposé dans la littérature, mais il reste complexe dans la mesure où il n'existe aucun matériau commercial pour le réaliser. Ainsi, nous avons développé une collaboration avec des chimistes de l'université de Laval au Québec. Ces derniers ont développé deux architectures macromoléculaires à faible gap que nous avons pu évaluer comme candidat dans les couches de photoconversion de dispositifs photodiodes organiques.

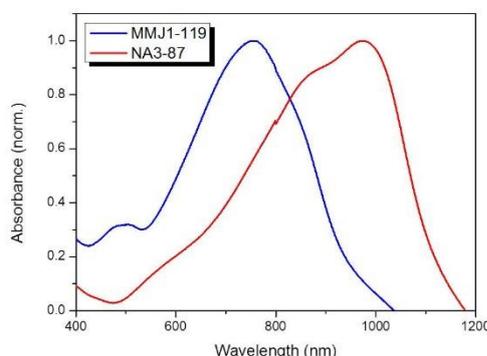


## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Suite à la collaboration mise en place, deux polymères ont été synthétisés par l'Université de Laval. Les deux structures macromoléculaires sont dénommées NA3-87 et MMJ-1-119. Les structures chimiques ne sont pas divulguées à ce stade. Elles consistent en une succession de groupements chimiques électro-donneurs et électro-accepteurs le long de la chaîne polymère. Une telle structure appelée donneur-accepteur ou « push-pull » permet de minimiser la bande interdite du polymère en fixant séparément les niveaux HOMO et LUMO via la nature des groupements chimiques utilisés. Rappelons que les niveaux HOMO et LUMO correspondent respectivement au plus haut niveau énergétique occupé par les électrons et au plus bas niveau énergétique inoccupé dans les orbitales moléculaires. Ces niveaux permettent de définir les énergies de transport des trous et des électrons dans le matériau. Des groupements de solubilisations (chaînes alkyls) ont été greffés le long de la chaîne afin de rendre le polymère soluble dans les solvants organiques usuels.

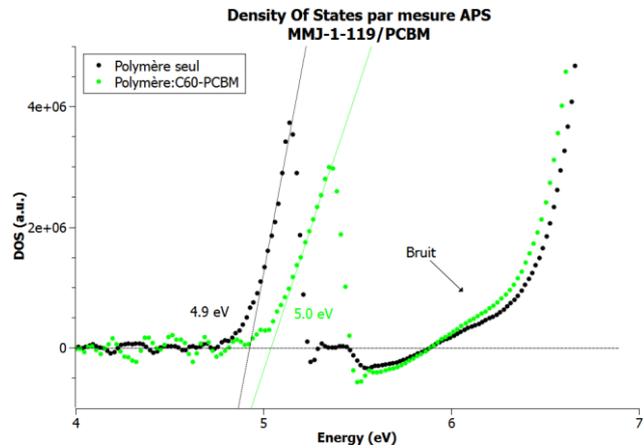
Les spectres d'absorption en couche mince des deux polymères sont présentés sur la **Figure 1**. Il apparaît que les deux polymères absorbent dans la gamme de longueur d'onde, à savoir entre 700 et 1100nm, avec des pics d'absorption respectifs de 750nm pour le MMJ1-119 et 1100nm pour le NA3-87. La mise en œuvre du polymère NA3-87 a révélé une très faible solubilité de ce dernier dans les solvants organiques. Cette faible solubilité n'a pas permis de pousser les caractérisations sur cette structure, et le reste de l'étude s'est focalisée principalement sur le polymère MMJ1-119. Le spectre d'absorption du MMJ1-119 permet d'extraire un gap optique de l'ordre de 1,3eV.

Figure 1 : Spectre d'absorption en couche mince des polymères faibles gap étudiés.



Le niveau énergétique HOMO du polymère MMJ1-119 a été mesuré par APS (Atmospheric Photoemission Spectroscopy). Le spectre est présenté sur la **Figure 2**. Pour cela, les spectres du polymère seul et du polymère mélangé à un accepteur d'électron (PCBM) ont été mesurés. Rappelons que l'utilisation du polymère seul en tant que couche de photoconversion est très peu efficace. Afin de maximiser le rendement de conversion de photons absorbés par rapport au nombre de charges électriques collectées, il est nécessaire de réaliser un mélange du polymère avec une molécule acceptrice d'électrons. De manière optimum, les deux matériaux sont mélangés sous forme d'hétérojonctions en volumes avec des dimensions de phases caractéristiques de chaque matériau de l'ordre de 10nm. Ainsi, quand un photon est absorbé par le polymère, la paire électron-trou liée va diffuser, puis trouver une interface entre les deux matériaux pour être dissociée. Les trous sont ensuite acheminés vers l'anode dans la phase polymère, alors que les électrons vont être transportés dans la phase du matériau accepteur vers la cathode. Le matériau accepteur est couramment un dérivé soluble du fullerène comme la molécule de [60]PCBM (cf. **Figure 3**).

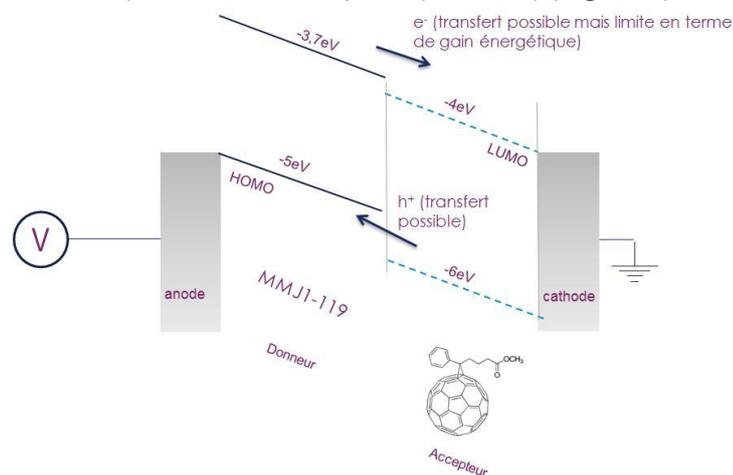
Figure 2 : Mesure APS pour la détermination du niveau HOMO du polymère MMJ1-119.



La mesure APS permet d'extraire un niveau d'énergie de la HOMO vers -4,9/-5eV. La différence observée entre le polymère seul (-4,9eV) et le polymère dans le mélange avec l'accepteur (-5eV) peut provenir d'un réarrangement de la chaîne polymère en présence du deuxième matériau.

En prenant en compte le gap optique, extrait précédemment, il est possible d'estimer que le niveau LUMO du polymère MMJ1-119 est au moins situé à -3,7eV. De manière plus rigoureuse, l'énergie de liaison de l'exciton doit être ajoutée au gap optique pour la détermination indirecte du niveau LUMO à partir du niveau HOMO, cependant n'ayant pas accès à cette donnée, nous pouvons juste estimer que le niveau LUMO est supérieur à -3,7eV. À partir de ces données, il est possible de tracer le diagramme de bande de notre système binaire polymère donneur (MMJ1-119) et molécule acceptrice (60PCBM) (Figure 3).

Figure 3 : Diagramme de bande du mélange MM1-119 (matériau donneur d'électron) et 60PCBM (matériau accepteur d'électrons).



Ce dernier montre que le transfert de charge d'un matériau vers l'autre est possible et donc que d'un point de vue énergétique, que le mélange peut être utilisé en tant que couche de photoconversion. L'aspect énergétique est nécessaire, mais pas suffisant. En effet, si le mélange entre les deux matériaux n'est pas suffisamment bien structuré à l'échelle nanométrique, la séparation des charges est inefficace dans la mesure où l'exciton généré après absorption d'un photon, n'arrive pas à trouver d'interface pour être dissocié. Au premier ordre, le ratio entre matériau donneur et accepteur a un fort impact sur la morphologie. Ce point a été étudié sur notre système. Pour cela, 3 ratios donneur/accepteur ou MMJ1-119/60PCBM ont été étudiés. Les concentrations pour chaque ratio ont été optimisées pour

maintenir une épaisseur de couche constante. Les caractéristiques courant-tension des photodiodes sont présentées sur la **Figure 4**. La résistance série de la diode tend à augmenter quand la concentration en PCBM augmente. Cet effet est possiblement lié à un changement de morphologie et de taille des domaines quand la concentration en PCBM est plus forte. Le courant d'obscurité des diodes est similaire pour les différents ratios, mais il a un niveau relativement élevé et tend à augmenter avec le champ en régime inverse. Ce comportement est mauvais pour le fonctionnement de la diode. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de ce fort courant d'obscurité, comme la présence de défauts (pinholes) dans la couche active de photoconversion, la présence de niveau de pièges électroniques dans le gap du polymère MMJ1-119. La présence de ces niveaux de pièges permet l'injection de charge de manière non-contrôlée à partir des contacts de la diode, et ce malgré les fortes barrières énergétiques en présence. Afin de valider cette hypothèse, des mesures de capacités ont été effectuées sur les dispositifs (**Figure 5**). Les mesures montrent des courbes qui ne sont pas plates, ce qui révèle une forte densité de pièges chargés ( $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) dans la couche active. Il apparaît que l'hypothèse des pièges pour expliquer les forts courants d'obscurité est une hypothèse plausible. L'origine des pièges n'est pas connue, cependant la photo-oxydation du polymère lié à la présence d'oxygène lors du procédé, est une hypothèse fortement probable. Le faible potentiel d'ionisation mesuré sur MMJ1-119 (PI $\sim$ 4,9eV) rend le matériau très sensible par rapport à l'oxydation par l'oxygène.

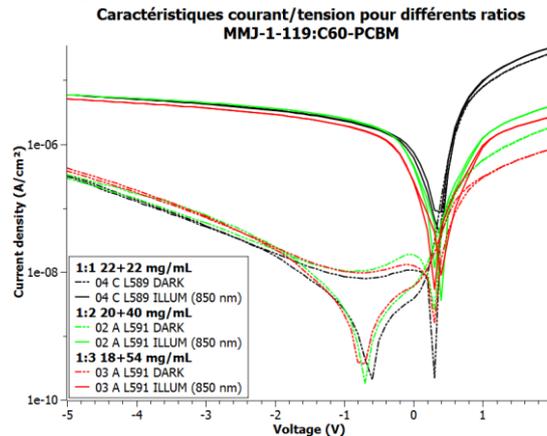


Figure 4 : Caractéristiques courant-tension des photodiodes pour différents ratios MMJ1-119/60PCBM. Les courbes sont mesurées dans le noir et sous lumière (850nm / 6mW/cm²). Les courbes sont tracées en aller-retour par rapport à la tension.

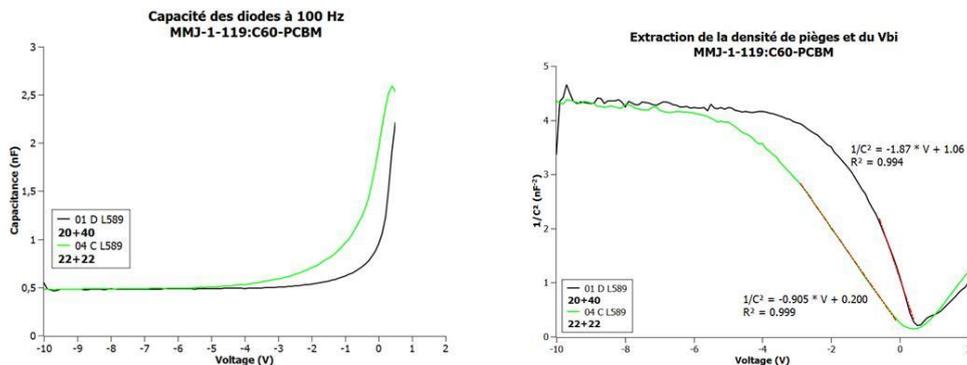


Figure 5 : Mesures de capacité sur les photodiodes pour deux ratios MMJ1-119/60PCBM.

Enfin, le rendement quantique externe (EQE) a été mesuré sur les dispositifs (**Figure 6**). Ce dernier correspond au ratio du nombre de charges collectées par rapport au nombre de photons émis sur le dispositif. On observe que pour un potentiel donné, le ratio MMJ1-119/60CBM de 1 : 1 donne les meilleures performances pour la partie infrarouge du spectre. Ce ratio est donc celui qui permet la meilleure optimisation de la morphologie du mélange, tous autres paramètres constants par ailleurs. L'EQE de 4% à 0V, au pic à 750nm, tend à augmenter fortement jusqu'à 30% quand la tension appliquée aux bornes de la photodiode augmente. La présence de pièges dans la couche active, comme mis en évidence par les mesures de capacité, peut être à l'origine d'une telle dépendance de l'EQE par rapport au champ électrique.

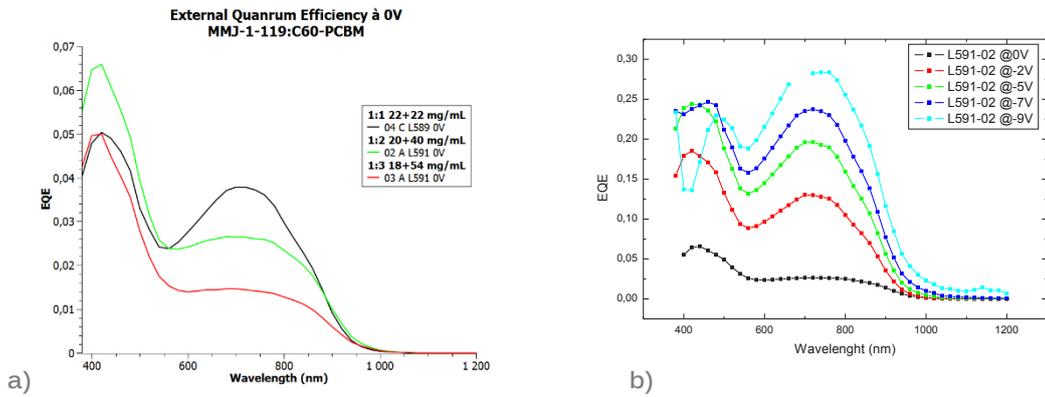
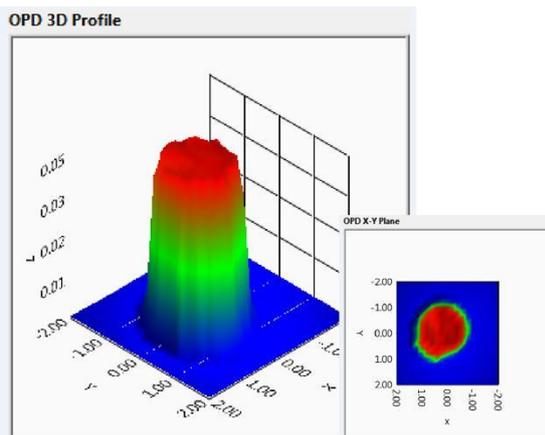


Figure 6 : Rendement quantique externe en fonction a) Du ratio MMJ1-119/60CBM et b) Du potentiel appliqué sur la diode.

Une cartographie de photocourant (**Figure 7**) a été effectuée sur une photodiode par la technique de LBIC (Light Beam Induced Photocourant). La mesure montre que le photocourant est homogène sur la surface de la diode, et ne révèle pas de zone de plus faible sensibilité sur la surface active.

Figure 7 : Cartographie de photocourant mesurée en LBIC à -2V à 530nm.



Ainsi, l'utilisation de cette nouvelle structure de polymère à faible gap dans les dispositifs photodiodes imprimées a permis de mettre en évidence d'une part la faisabilité du concept de détection proche infrarouge en utilisant la technologie mise en place au CEA-Liten, et d'autre part de mettre en place les outils de caractérisation et la méthodologie pour tester de nouveaux matériaux au sein de notre laboratoire.



## BILAN DE VALORISATION

Le projet a permis de mettre en place une collaboration internationale et à forte complémentarité entre notre laboratoire et l'université de Laval au Québec. À ce stade du projet, aucun brevet ou publication n'ont été déposés. Cependant, ce projet de ressourcement a permis d'investiguer des concepts et des matériaux originaux pour la photodétection dans le proche-IR à partir de photodiodes organiques. Ce projet a également permis de financer une étudiante en stage de Master, et cette dernière a ensuite été recrutée en thèse au laboratoire sur la même thématique relative aux photodiodes organiques.



PROJETS 2013-2014

# MAGASS

MAÎTRISE DES ASSEMBLAGES DE  
MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES PAR  
MÉTALLURGIE DES POUDRES

AUTEURS : G. DELETTE

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : E11
- Laboratoires impliqués : Liten/DTBH/DEHT/DTNM
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Octobre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les aimants de type Nd-Fe-B sont des composants critiques pour les filières technologiques des énergies renouvelables (éoliennes) et du transport. Dans le seul domaine des véhicules électriques ou hybrides, le moteur synchrone à aimants permanents tend à se généraliser, notamment pour son rendement élevé et les gains massiques qu'il permet d'obtenir (dimensions des moteurs divisées par deux et poids par dix par rapport à un moteur à induction bobiné). Depuis la crise de 2010-2011 au cours de laquelle les prix des terres rares, et notamment celui du Dysprosium, ont été multipliés par un facteur 5 à 10, les constructeurs de machines électriques ont largement réexaminé les designs des moteurs pour pouvoir fonctionner avec des aimants de faible teneur en Dy. Dans ce contexte, la mise en œuvre de solutions d'assemblage et de mise en forme pour réaliser des formes complexes d'aimant peut apporter des degrés de liberté intéressants pour les concepteurs de machines électriques. L'analyse de l'état de l'art montre que la réalisation d'aimant frittés, de haute performance et ayant des formes complexes, est très coûteuse car réalisée par usinage. La technologie de mise en forme par moulage par injection de poudre (PIM) est une solution proposée par le Liten car elle est prometteuse pour la réalisation à bas coûts de pièces aux côtés. De plus, cette technologie n'est actuellement maîtrisée par aucun laboratoire ou industriel pour la production d'aimants de NdFeB. De même, l'assemblage des aimants dans les moteurs est actuellement réalisée par collage ce qui limite les performances globales. L'assemblage par brasage d'aimants NdFeB créant des liaisons plus résistantes, n'a pas encore été étudié. Le projet MAGASS vise donc à définir des moteurs électriques intégrant de nouvelles solutions technologiques de fabrication d'aimants et d'assemblage (entre les aimants et entre les aimants et le rotor). Il s'appuie sur des travaux de modélisation du fonctionnement thermo-électromagnétique de moteurs d'une part et, d'autre part, sur une modélisation du frittage d'aimants anisotropes.

La réussite du projet sera évaluée au travers de 2 prototypes de moteurs qui seront testés sur un banc d'essais :

- Un premier prototype permettra de valider la solution d'assemblage par brasage d'aimants en surface du rotor en soumettant le moteur à des conditions de fonctionnement critiques.
- Un second prototype permettra de valider l'apport d'aimants de forme complexe réalisés dans le cadre du projet.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Le projet comprend trois volets :

### 1) L'étude des performances d'un moteur synchrone à aimants permanents.

Cette phase du projet comprend la caractérisation des performances d'un moteur à aimants permanents sur banc instrumenté et la simulation numérique visant à établir le rôle de la forme et de la nature des aimants. Dans un premier temps, un moteur commercial a été analysé afin d'établir une validation des simulations numériques (**Figure 1**).



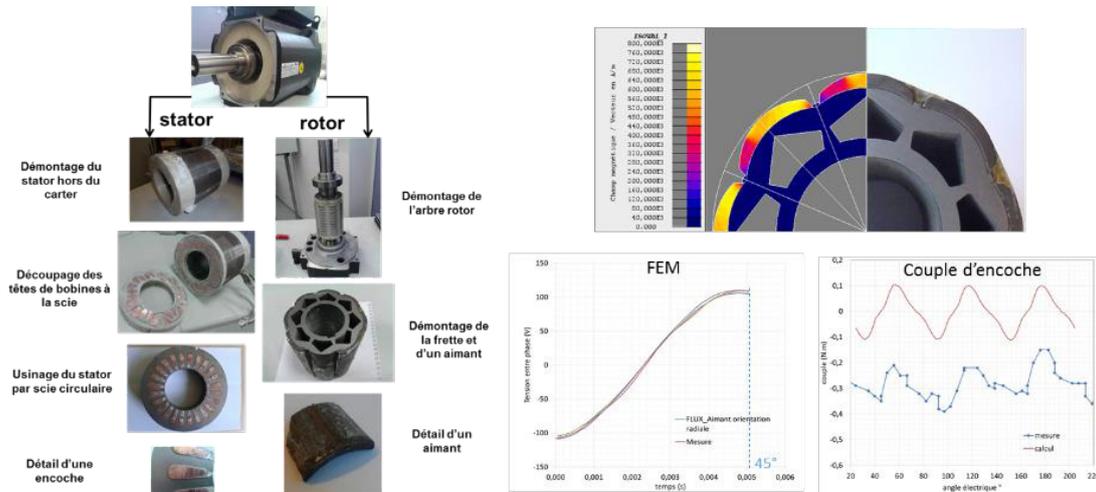


Figure 1 : Analyse des différents composants d'un moteur à aimants permanents pour la mise en données du modèle numérique (à droite) et comparaison des résultats de simulation avec les mesures sur banc (à gauche)

Les résultats obtenus montrent un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs mesurées (tensions, couples). À partir de cette référence, un travail d'optimisation a été réalisé pour rechercher l'évolution de la forme des aimants qui conduit à réduire les couples parasites du moteur. Il a pu être démontré qu'une forme dérivant de la forme initiale des aimants avec un amincissement sur ses extrémités est nettement favorable pour la réduction des vibrations. La composition de ces aimants a également été définie à partir de modèles thermo-électromagnétiques pour garantir un fonctionnement stable en température.

## 2) Les études portant sur les technologies d'assemblage d'aimants.

Le procédé d'assemblage considéré est le brasage à basse température. Une solution d'assemblage des aimants sur un rotor Fe-Si à 300 °C a été obtenue. Il a été démontré que le traitement thermique nécessaire au brasage des aimants NdFeB ne dégrade pas leurs propriétés d'aimantation (ainsi que leur coercitivité) jusqu'à 500 °C, ce qui indique que la microstructure n'a pas été affectée dans ce domaine de température (**Figure 2**). Une ré-aimantation est cependant nécessaire pour retrouver les propriétés initiales des aimants après brasage. Des essais de tenue mécanique de ces jonctions sont en cours et s'ils sont satisfaisants, un premier prototype de moteur sera réalisé avec des aimants brasés sur le rotor afin de tester cette solution d'assemblage dans des conditions représentatives (efforts/température).

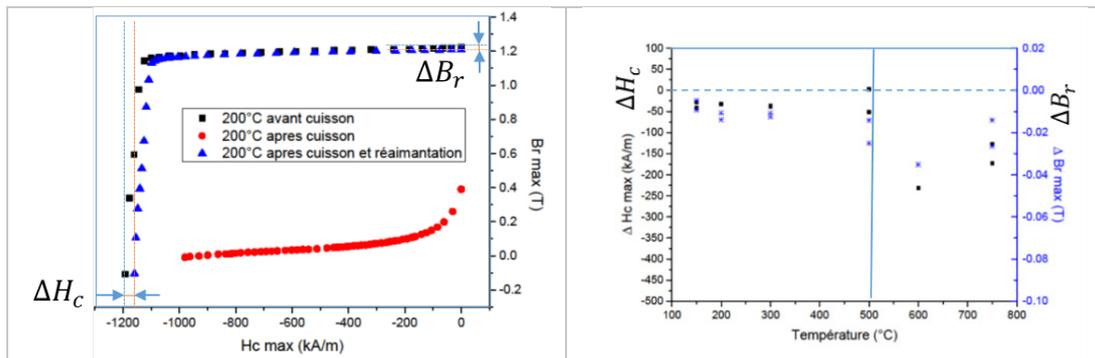


Figure 2 : Évolution des propriétés magnétiques d'un aimant NdFeB après traitement thermique. À gauche courbe d'hystérésis (second quadrant) après traitement à 200 °C et mise en évidence de faibles évolutions de l'induction rémanente (Br) et champ coercitif (Hc). À droite, évolution de Br et Hc pour différentes températures

### 3) Les études sur l'élaboration d'aimants par le procédé PIM et frittage

Ce volet est consacré à la mise au point du procédé de métallurgie des poudres appliqué au NdFeB. Plus particulièrement, on vise à réaliser par PIM ou par pressage/frittage des aimants de type anisotropes. Ces aimants anisotropes se caractérisent par une microstructure polycristalline dans laquelle tous les grains cristallographiques sont orientés dans une direction commune déterminée en fonction de l'application. L'anisotropie est une propriété recherchée pour les performances magnétique des aimants (car elle augmente la force de l'aimant) mais en revanche il a été montré qu'elle conduit à réduire la tenue mécanique des aimants. Une modélisation thermo-mécanique du frittage anisotrope de ces poudres a été développée dans le projet. Elle permet de prédire les déformations, et éventuellement les fissurations, qui peuvent apparaître lors du frittage. Ce résultat est important pour pouvoir préciser les formes et tolérances qui sont atteignables par ces procédés. Un travail spécifique a été réalisé pour mieux comprendre le rôle de la microstructure sur le développement de contraintes thermomécaniques lors du refroidissement des pièces. Il a pu être montré que la dispersion en taille des grains de poudre est défavorable dans la mesure où elle favorise la localisation de contraintes résiduelles aux joints de grains, ce qui constitue une zone d'amorçage de fissure dans les aimants (**Figure 3**).

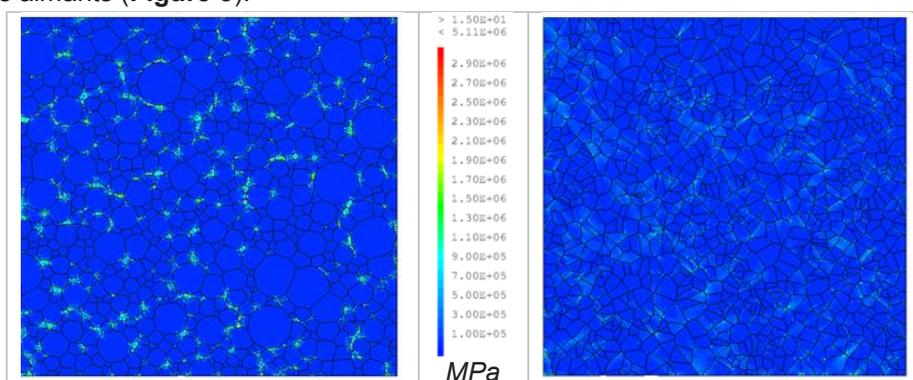


Figure 3 : Modélisation des contraintes résiduelles dans les microstructures de NdFeB après frittage. À gauche, microstructure polycristalline avec une forte dispersion de la taille de grain à droite microstructure avec une faible dispersion.

Le moulage par injection de poudres (PIM) constitue une méthode particulière pour réaliser des aimants NdFeB frittés de type anisotrope. Une des nombreuses étapes critiques du procédé PIM concerne le processus d'alignement des grains de poudre. Il faut en effet appliquer lors du moulage un champ magnétique élevé dans la presse afin d'orienter la poudre avant qu'elle ne soit figée par les polymères, au cours du remplissage du moule. Un moule de presse à injecter spécifique a été conçu pour réaliser cette opération d'alignement. Il comprend des aimants permanents disposés autour de l'empreinte et générant un champ homogène de 1 T (Figure 4).

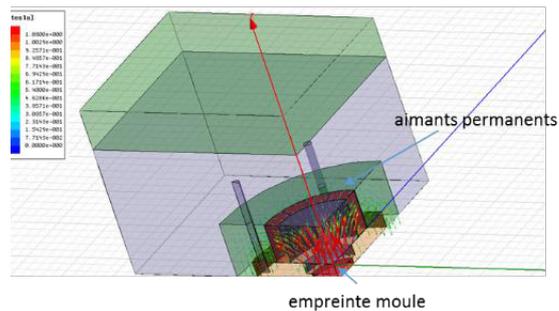


Figure 4 : Distribution du champ magnétique dans le moule de presse à injecter

## BILAN DE VALORISATION

Les travaux réalisés ont fait l'objet d'un article soumis à un journal à comité de lecture et une communication à congrès :

- G. Delette, "Long and short range residual stresses in partially aligned anisotropic sintered magnets" article soumis à Journal of Magnetism and Magnetic Materials
- B Hugonnet et al., "Sintering of NdFeB materials", REPM 2014, Aout 2014

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La prochaine période sera consacrée à la réalisation des 2 prototypes de moteur et à leur test sur le banc instrumenté. L'ensemble des opérations conduisant à la fabrication d'un rotor avec des aimants brasés doit d'abord être réalisé pour le premier prototype. Les essais sur banc seront analysés avec les modèles numériques afin de vérifier l'effet éventuel de la couche de brasure sur le fonctionnement électromagnétique. Les travaux sur le moulage par injection de poudre seront poursuivis. Ils nécessitent notamment la réalisation du moule d'injection fonctionnant sous champ magnétique et son intégration sur la presse à injecter de la plateforme Poudr'innov. En parallèle, des études de rhéologie des poudres sous champ magnétique seront réalisées afin de définir les conditions d'alignement optimales. Ces travaux devront permettre de maîtriser la fabrication d'aimants NdFeB anisotropes par PIM. En parallèle, la voie conventionnelle de mise en forme par pressage et frittage sera poursuivie afin de proposer des aimants de forme annulaire qui présentent de nombreux avantages pour les machines électriques.



## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Les travaux sur l'alignement des poudres sous un champ magnétique feront l'objet d'une communication et/ou d'une publication scientifique.
- La technique d'assemblage des aimants pourra potentiellement faire l'objet d'un brevet.
- Enfin des nouvelles topologies d'aimants, voire de moteurs, rendues possibles par les techniques développés dans le projet sont étudiées et pourront faire l'objet de brevet.



PROJETS 2013-2014

# MICROCAPT

DÉVELOPPEMENT DE  
MICROINSTRUMENTATIONS IMPRIMÉES  
« BAS COÛT » DÉDIÉES À  
L'OPTIMISATION DES GÉNÉRATEURS  
ÉLECTROCHIMIQUES

AUTEURS : N. GUILLET, M. ALIAS, L. SERRA (DTS/LSEC),  
A. PLIHON (DTNM/LCEI) J.-F. BLACHOT (DEHT/LRGE)

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : E12
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/DTNM/DEHT
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

L'intégration d'éléments de diagnostic in-operando sur ou dans les générateurs électrochimiques (piles à combustibles, batteries) représente un enjeu important pour le développement et l'optimisation de ces systèmes en apportant une analyse plus fine des phénomènes internes locaux. Il est ainsi possible d'en optimiser l'architecture interne, de disposer d'indicateurs de contrôle de leur état de santé et de sécurité.

L'objectif du projet MicroCapt est l'élaboration de réseaux de capteurs dédiés au diagnostic de générateurs électrochimiques en fonctionnement au moyen de techniques d'impression. Ces réseaux de capteurs, peu onéreux et d'un encombrement minimal, permettront de cartographier les systèmes étudiés au cours de leur fonctionnement.

La mesure de température est un des paramètres d'étude usuels. Elle est cependant souvent réalisée de manière ponctuelle à l'aide de capteurs discrets (type thermocouples) reportés en périphérie des éléments. Certains outils tels que des caméras infrarouges permettent une cartographie thermique mais ne peuvent souvent pas être utilisées dans des applications réelles du fait du coût, de la complexité et de l'encombrement de ces systèmes. Des réseaux de capteurs souples et peu onéreux pourraient les remplacer avantageusement.

D'autres types de capteurs sont également susceptibles d'être associés à ces mesures. C'est le cas des capteurs d'émission acoustique (transducteurs piézoélectriques), sondant les phénomènes de relaxations mécaniques associés au fonctionnement et à la fatigue des matériaux. Ils permettent d'avoir un accès à des informations liées aux phénomènes se produisant au sein même des batteries et des piles à combustibles. Si les mesures d'émission acoustique ont été largement développées depuis les années 1950 <sup>[1]</sup>, l'utilisation de cette technique pour l'étude des batteries est bien plus récente mais a donné lieu à de nombreux travaux depuis 2006 (essentiellement sur batteries Ni-MH et lithium-ion)<sup>[2,3,4]</sup>. Au niveau du CEA, plusieurs travaux de recherche ont été initiés, notamment en collaboration avec le LEPMI (UMR 5279), afin de développer cette technique pour la surveillance et la caractérisation de batteries lithium-ion en fonctionnement (projet FUI OPERA2, projet EU Hi-C, thèse de N. Kircheva - 2013) ainsi que des piles à combustibles PEM, pour le diagnostic en temps réel de l'hydratation de la membrane de Nafion (projet ANR OMNISCIENTS, Thèse de S. Tant - 2013). Il apparaît cependant que les capteurs disponibles commercialement et utilisés au cours de ces différentes études ne sont pas nécessairement adaptés à l'utilisation dans des systèmes en fonctionnement réel. Le projet MicroCapt est donc focalisé sur la réalisation de différents types de réseaux de microcapteurs imprimés sur des substrats souples et sur leur intégration à des générateurs électrochimiques tels que des batteries et des piles à combustible, incluant les types de mesures et grandeurs mesurées suivantes :

- Contact électrique (mesures de tensions),
- Thermistances (mesures de température),
- Piézoélectrique (mesures d'émission acoustique),
- Piézorésistifs (contraintes/déformations).

<sup>1</sup> <http://mateis.insa-lyon.fr/node/438>

<sup>2</sup> <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/29806.pdf>

<sup>3</sup> <http://inrs.ca/english/lionel-roue?f=projets-en-cours>

<sup>4</sup> [http://trace.tennessee.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2251&context=utk\\_graddiss](http://trace.tennessee.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2251&context=utk_graddiss)



L'objectif annoncé du projet MicroCapt était de valider en fonctionnement au moins deux de ces trois types de capteurs imprimés.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Le projet a été décomposé en deux parties. La première est relative à la conception du réseau de capteurs (sept. 2013 – sept. 2014), pour laquelle le laboratoire LCEI a été impliqué comme acteur principal. La seconde est dédiée à l'utilisation des réseaux de capteurs, impliquant principalement les deux laboratoires d'applications que sont le LPGE (pile à combustible) et le LSEC (batteries).

La première année du projet (sept. 2013 – sept. 2014) a essentiellement été consacrée à la conception et la réalisation des capteurs imprimés par le laboratoire DTNM/LCEI. Les premiers réseaux de capteurs réalisés par le LCEI (réseaux de thermistances et de capteurs piézo-électriques) ont ensuite été évalués en conditions réelles d'utilisation et les aspects liés aux contraintes environnementales : conditions de fonctionnement agressives dans les PEMFC et couplage mécanique des réseaux de capteurs sur les batteries ont fait l'objet d'une étude approfondie.

Les différents capteurs conçus et réalisés pour les besoins du projet et testés au cours de cette première année sont présentés ci-dessous.

### Réseaux de capteurs de température (ponts de Wheatstone) :

Les réseaux de capteurs de température ont été réalisés par dépôt d'une encre conductrice ainsi que de deux encres semi-conductrices, l'une à coefficient de température positif et l'autre, à coefficient de température négatif. La mesure de température est réalisée sur le principe d'un pont de Wheatstone. Ces réseaux sont composés de 6 capteurs correspondant à la longueur des batteries lithium-ion, de type 18650 et 26650, étudiées dans ce projet. Ils ont été déposés sur divers substrats souples tels que des feuilles de polymère ou du papier (voir **Figure 1a** et **1b**) qui permettent d'épouser parfaitement la forme des batteries.

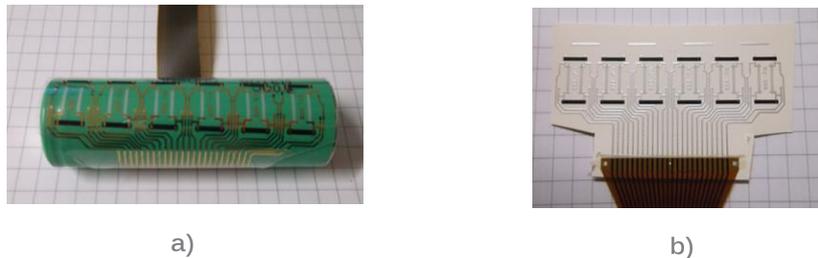


Figure 1 : Réseaux de 6 capteurs de température conçus et réalisés par le DTNM/LCEI dans le cadre du projet MicroCapt. a) : Dépôt des capteurs sur feuille de polymère, réseau installé sur une batterie Li-ion 18650; b) : Dépôt sur feuille de papier.

Les réseaux de capteurs de température ont été utilisés pour suivre la température de peau d'une cellule cylindrique 18650 au cours de différents cyclages charge-décharge. La **Figure 2** montre les variations de température des différents capteurs (1 à 6) au cours d'une décharge réalisée à 1°C et à 29°C.



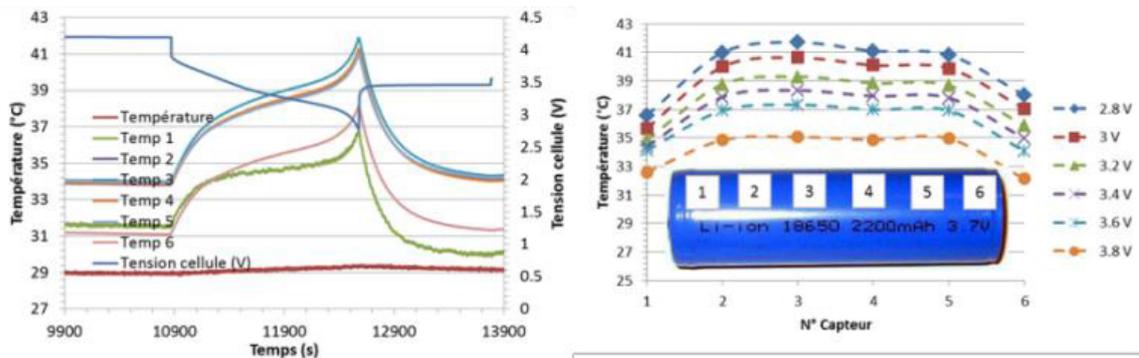


Figure 2 : Exemple d'utilisation des réseaux de capteurs de température du DTNM/LCEI pour la cartographie de la température de peau d'une batterie Li-ion 18650 NMC/G au cours de cycles charge-décharge. Graphe de gauche : variation de température mesurée sur chacun des 6 capteurs au cours du temps (exemple au cours d'une décharge à un régime de 1C). Graphe de droite : température lue sur chaque capteur en fonction de la tension de cellule au cours de la décharge à 1C (3,8 V : début de décharge, 2,8 V : fin de décharge)

Il apparaît clairement que la température de la cellule augmente lorsque la tension diminue au cours de la décharge. En outre, la température des extrémités est plus faible que celle du milieu de la cellule (2 à 4 °C d'écart), en lien avec l'effet de dissipation thermique lié aux connecteurs. La température de peau devient cependant assez vite homogène : les capteurs 2 à 5 indiquent une température similaire à 1 degré près.

### Réseaux de capteurs piézoélectriques :

Des réseaux de 12 capteurs piézo-électriques ont été préparés avec un matériau copolymère semi cristallin à base de fluorure de vinylidène (VDF) et de trifluoroéthylène (TrFE) de quelques µm d'épaisseur. Ce matériau piézo-électrique est déposé sur une feuille de polynaphtalate d'éthylène (PEN) entre deux couches d'encre conductrice.

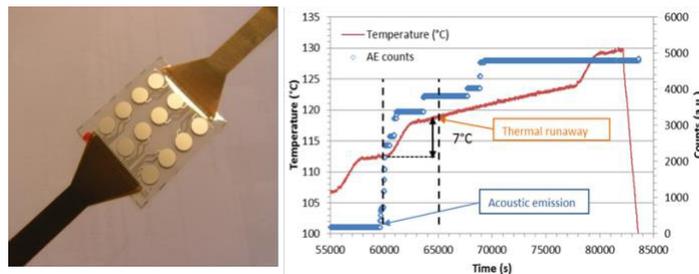


Figure 3 : A gauche, photographie d'un réseau de 12 capteurs piézo-électriques. À droite, exemple de résultat de suivi de l'emballement thermique d'une batterie LFP/G 18650 : évolution de la température et du nombre de signaux acoustiques détectés au cours du temps.

Les réseaux de capteurs piézo-électriques ont été testés en émission acoustique. Nous avons procédé à des tests de couplage des capteurs avec la batterie et les mesures de la fréquence de résonance mesurée pour chaque capteur se situent autour de 240 kHz. Le spectre est assez étroit avec une réponse en fréquence comprise entre 400 et 60 kHz. Des capteurs piézo-électriques ont été utilisés pour détecter les signes précurseurs des phénomènes d'emballement thermique lorsque les batteries sont soumises à des températures élevées (voir **Figure 3**)

Les réseaux de capteurs ont également été utilisés en mode de fonctionnement de type « caractérisation ultrasonore », où une partie des capteurs sert d'émetteur d'onde ultrasonore tandis que les autres sont utilisés comme récepteurs (voir **Figure 4**). Ce mode de fonctionnement permet d'envisager la mise en place de nombreuses techniques telles que l'écholocalisation par triangulation pour détecter des éventuels défauts au sein des matériaux et systèmes.

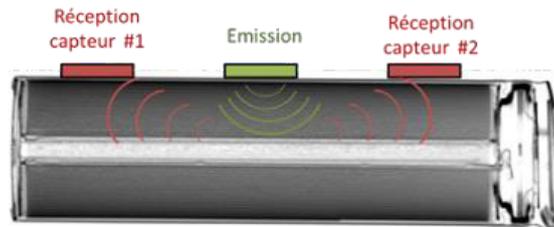


Figure 4 : Schéma de principe de l'utilisation des capteurs piézo-électrique du DTNM/LCEI utilisés en mode de fonctionnement de type caractérisation ultrasonore sur une batterie Li-ion 18650 (image de la batterie par tomographie X).

### Réseaux de mesure de tension et température pour PEMFC:

Les principaux besoins pour les piles à combustible se situent autour de deux types de capteurs permettant les mesures de tension et de température locales en différents endroits des plaques bipolaires ou des couches de diffusion gazeuse. La problématique de l'intégration des capteurs est cependant très différente de celle des batteries. En effet, les capteurs doivent être le moins intrusifs possible pour être placés dans l'empilement de cellules unitaires sans perturber la répartition du courant ni déprécier l'étanchéité du stack. En outre, les composants des capteurs doivent être chimiquement stables dans les conditions très agressives de fonctionnement des piles à combustible (potentiel élevé, milieu acide et très oxydant). Trois solutions sont explorées. La première consiste à réaliser le dépôt des capteurs sur un support souple très fin (plastique) qui est ensuite placé entre la plaque bipolaire et la couche de diffusion gazeuse (voir **Figure 5**). La seconde voie, en cours d'essais, consiste à intégrer directement le réseau instrumenté lors de la fabrication de l'AME entre une couche de diffusion et la membrane. La troisième étudiée, plus originale et aussi plus risquée, consiste à déposer les capteurs directement sur la plaque bipolaire métallique (acier inoxydable) avant emboutissage des canaux de circulation des gaz (voir **Figure 6**)

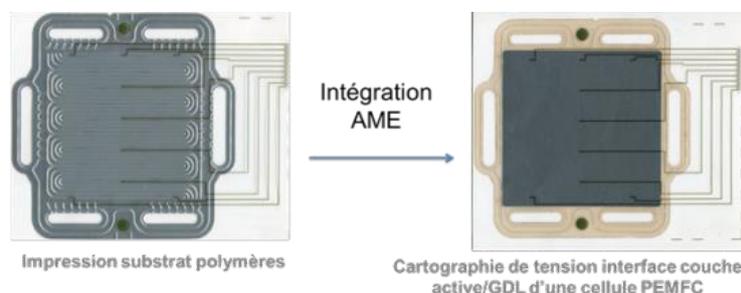


Figure 5 : Photographie montrant l'intégration d'un réseau de capteurs de tension locale déposé sur substrat souple et intégré au sein d'un stack de pile à combustible PEMFC de 220 cm<sup>2</sup> entre la plaque bipolaire et l'AME.

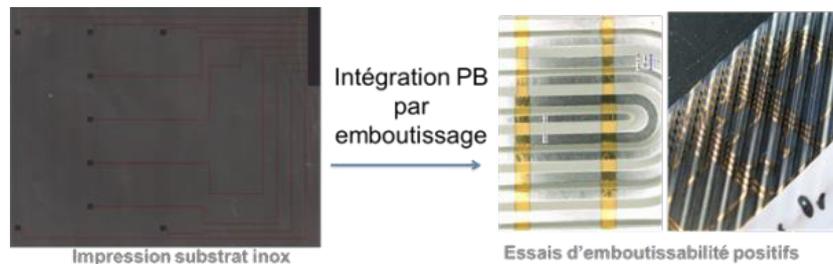


Figure 6 : Photographie montrant l'intégration d'un réseau de capteurs de tension locale déposé directement sur une plaque d'acier inox avant emboutissage (gauche) et vérification de l'intégrité des dépôts après emboutissage permettant de réaliser les canaux utilisés pour la circulation fluidique (gaz réactifs, vapeur d'eau et eau sous forme liquide).

D'une manière générale, les dépôts des capteurs de tension et de température réalisés sur films polymères sont d'une excellente qualité. En outre, les tests d'aptitude à l'emboutissage des plaques bipolaires pourvues de capteurs se sont révélés être très positifs. Ce n'est pas le cas des tests de stabilité des dépôts sur des films polymères de type PET (polytéréphtalate d'éthylène) et PEN (polynaphtalate d'éthylène). De nouveaux essais d'impression et de stabilité réalisés sur un nouveau film polymère se sont révélés très concluants.

## BILAN DE VALORISATION

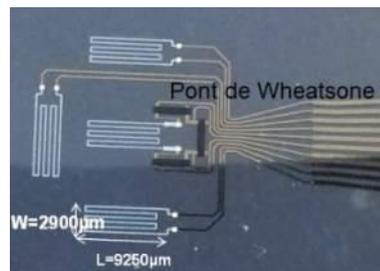
Deux livrables étaient prévus au cours du projet : le livrable L1 « Réseaux d'électrodes fonctionnelles et protocoles de tests et de calibration » à M12 et le livrable L2 « Rapport final, brevets et/ou publications éventuelles » à M24. Si le livrable L1 n'a pas encore été pleinement formalisé, il est actuellement en cours de rédaction. Nous disposons en effet de nombreux types de réseaux capteurs fonctionnels (capteurs de température sur différents supports, de tension locale, et d'émission acoustique) et le mémoire technique d'une demande de brevet concernant les protocoles de validation de fonctionnement des capteurs embarqués a été soumis.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Au cours de la seconde partie du projet, le LCEI participera à l'optimisation des capteurs suite aux retours d'expérience émanant des mesures applicatives. Il est également envisagé d'évaluer les possibilités d'intégration de deux autres types de capteurs : une jauge de contrainte ( cf. **Figure 7**) et un capteur de pression piezorésistif. Une autre action prospective sera envisagée sur la réalisation de réseaux de multicapteurs regroupant des possibilités de mesures de différents paramètres sur une surface réduite.

Figure 7 : Photographie d'une jauge de contrainte conçue et réalisée par le DTNM/LCEI (impression par sérigraphie) qui fera l'objet d'une évaluation en fonctionnement réel dans le cadre du projet MicroCapt.



Plusieurs stages de M2 (6 mois) sont prévus pour le printemps 2015 sur des sujets liés au projet MicroCapt :

- Développement des jauges de contrainte (DTNM/LCEI) utilisant des dispositifs imprimés avec facteur de jauge amélioré et une électronique développée par le LETI.
- Instrumentation des plaques bipolaires de pile à combustible avec suivi de tension au DEHT/LRGE. Une thèse est envisagée sur le sujet.
- Mesures d'émission acoustique sur différents types de batteries au DTS/LSEC.

Le bilan global du projet sera proposé dans le livrable L2 « Rapport final, brevets et/ou publications éventuelles », attendu pour la fin du mois d'août 2015.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Plusieurs projets nécessitant la mise en œuvre de tels capteurs ont débuté au cours des derniers mois. C'est notamment le cas du projet européen Hi-C (Project reference: 608575, FP7-ENERGY) et du projet FUI OPERA2. Des tâches spécifiques seront proposées dans les prochaines soumissions aux appels à projets. Le projet MicroCapt a participé à des rapprochements entre le Liten/DTNM et le Leti/DSIS pour les développements respectifs de jauges de contraintes imprimées et de cartes électroniques spécifiques pour l'acquisition du signal. Ces dispositifs devraient être installés et testés sur des batteries fabriquées par le Liten/DEHT. Au niveau de l'instrumentation des piles à combustible PEM, des essais importants sont en cours.

D'une manière générale, nous pouvons souligner que nos partenaires industriels sont souvent très intéressés par ces développements. Il existe en effet une forte demande pour une solution intégrée pour gérer les aspects liés à la sécurité et l'optimisation du fonctionnement, pour autant que le surcoût lié aux capteurs et des systèmes d'acquisition et de traitement du signal soit faible.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Outre la demande de brevet concernant les protocoles de validation de fonctionnement de capteurs embarqués en cours de rédaction, les résultats obtenus au cours des 15 premiers mois du projet laissent envisager la possibilité de rédiger plusieurs publications scientifiques sur l'intérêt que pourrait présenter ces capteurs pour la gestion des générateurs électrochimiques (batteries et piles à combustible).

Pour cela, il est cependant essentiel de compléter et consolider les résultats préliminaires obtenus jusqu'à présent afin de présenter les résultats d'une étude bien construite et de qualité.



PROJETS 2013-2014

# P2FEE

## PLASMA-PHOTO CATALYSE À HAUTE EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE

C. PERNEL, O. LEBAGUE, G. LE BLEVENNEC, F.ALESSI, P. FUGIER

- Bilan à Mars 2015, état intermédiaire
- Référence projet : E13
- Laboratoires impliqués : DTNM/SEN/LSN&SERE/LSIN & DTS/SBST/LGEB
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Novembre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

### Contexte

La qualité de l'air des espaces confinés comme les bâtiments, les transports, représente un enjeu sociétal majeur puisque nous passons plus de 80% de notre temps dans des espaces clos. Ainsi, le traitement de l'air, qui consiste à détruire les COV (Composés Organiques Volatils) représente un énorme marché potentiel (250 millions d'euros sur le marché français).

### État de l'art

Pour traiter l'air intérieur, faiblement concentré en polluants (de l'ordre de la dizaine de ppb), les techniques actuellement envisagées sont la photo-catalyse et la plasma-catalyse. En plasma-catalyse, l'inconvénient majeur est la consommation énergétique liée à la génération du plasma. La photo-catalyse est largement étudiée pour la dépollution (eau et air). Le matériau photo-catalytique le plus largement étudié est le  $\text{TiO}_2$  activé par des UV. Les inconvénients sont un rendement quantique faible, des cinétiques de réaction lentes, un design de réacteur compliqué en raison de l'intégration de la source lumineuse encombrante dans un réacteur confiné.

Quelques travaux existent déjà sur le couplage de la plasma-catalyse à la photo-catalyse. Cela consiste à placer au voisinage du plasma le matériau photo-catalytique et la source lumineuse. Il semble qu'une synergie intéressante se produise permettant d'améliorer la conversion et la minéralisation à énergie équivalente injectée en plasma ou en photo-catalyse. Les inconvénients sont la nécessité d'utiliser des sources UV liée à l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  et la complexité du design du réacteur confinant la source lumineuse, le plasma et le catalyseur.

### Objectif

L'objectif du projet est de développer une solution originale de traitement de l'air associant les technologies de plasma-catalyse et de photo-catalyse consommant peu d'énergie électrique (<100 W) et de tester un démonstrateur en conditions réelles (DTS/SBST/LGEB). Pour atteindre cet objectif d'efficacité énergétique, il convient de développer de nouveaux matériaux photo-catalytiques activables dans le visible et les mettre en œuvre dans un système compact intégrant un plasma DBD (Dielectric Barrier Discharge) (DTNM/SEN/LSN) et une source de lumière conçue pour n'émettre qu'à la longueur d'onde d'activation dudit catalyseur (DTNM/SERE/LSIN). En particulier, le réacteur plasma DBD développé sera de nature surfacique plutôt que volumique car à énergie injectée équivalente, les rendements de conversions en DBD surfacique sont supérieurs d'environ 30% à ceux obtenus en DBD volumique.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Démarche

Notre démarche est la suivante :

- Valider le concept de plasma-photo-catalyse : la synergie entre plasma DBD et photo-catalyse a été démontrée proprement dans le cas de l'air pollué à 100 ppb de toluène.
- Modéliser et mesurer le comportement des nanoparticules d'argent seules ou encapsulées dans une matrice en  $\text{TiO}_2$  pour développer de nouveaux matériaux activables dans le visible. Cette modélisation vise à définir le type de structure



(couches minces, particules encapsulées ou core-shell) ainsi que le dimensionnement des phases métalliques et semi-conductrices respectivement. Il s'agit d'une modélisation physique et numérique permettant de traduire l'absorption des photons en photo-courants, en passant de l'excitation électronique, à l'électrostatique et aux transferts de charge.

- Réaliser un réacteur compact de plasma-photo-catalyse.
- Définir le modèle de performance de ce nouveau réacteur de dépollution de l'air incluant ces nouveaux matériaux (ce modèle est une synthèse des performances obtenues lors des études expérimentales).
- Mettre en œuvre un démonstrateur dans des conditions significatives de l'application « bâtiment » et utilisant les matériaux développés au préalable : Test échelle 1 en milieu significatif.

### Validation de la synergie plasma/photo catalyse

Les courbes présentées sur la **Figure 1** ont été obtenues dans le réacteur GEN0 intégrant une plaque diélectrique sur laquelle a été préalablement déposé par voie sol-gel du TiO<sub>2</sub> de structure anatase. L'éclairage du photo-catalyseur se fait par deux lampes UV standards. Ces figures démontrent que l'association d'un plasma même très faiblement énergétique avec la photo-catalyse augmente drastiquement le rendement de conversion du toluène quel que soit l'activation catalytique initiale choisie (photo-activation puis plasma ou activation plasma puis photo).

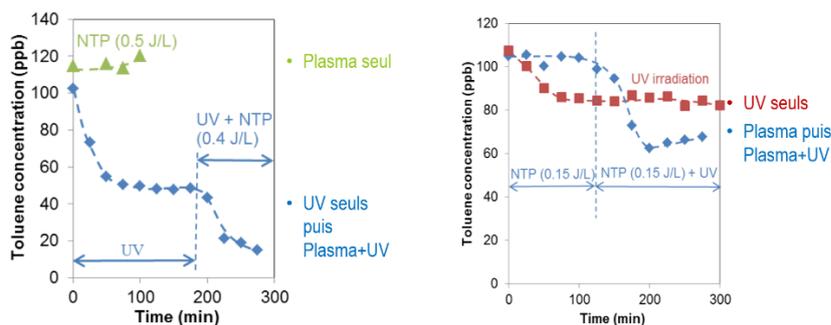


Figure 1 : Exemple de synergie entre plasma DBD et plasma-photo-catalyse – Toluène  
100 ppb

### Modélisation et mesure de photo-courants

L'objectif est de présenter l'étude de structuration pour optimiser l'absorption optique soit au niveau du TiO<sub>2</sub> seul (théorie de Mie), soit dans l'association TiO<sub>2</sub> (Mie), particules d'argent, soit sur des structures cœur /coquille, Ag/TiO<sub>2</sub>.

Les nanoparticules d'or ou d'argent sont extrêmement intéressantes en raison de leurs propriétés électroniques et optiques. Ces propriétés viennent notamment des oscillations collectives d'électrons à la surface des particules, aussi appelées plasmons. Les fréquences de résonances de ces phénomènes dépendent fortement de la taille et de la forme des particules, du milieu diélectrique environnant, et de la distance inter-particules. Obtenir avec ces matériaux des absorptions optiques dans le domaine visible est donc aujourd'hui accessibles. De nombreux papiers font état de couplage entre plasmons et photochimie. Toutefois des questions encore fondamentales restent posées sur les mécanismes d'interaction entre la particule métallique et le semi-conducteur associé.

Aujourd'hui nous recensons trois types d'interactions électroniques potentielles entre  $\text{TiO}_2$  et une nanoparticule d'argent :

- Le couplage dipolaire en champ proche. C'est un phénomène de transfert d'énergie de type FRET, Förster Resonant Energy Transfert.
- Un fonctionnement de type diode Schottky.
- Une émission d'électrons chauds.

Les mesures de photo-courant par EQE en cours doivent permettre de valider les hypothèses de physique des charges et définir le modèle d'interaction métal/semi-conducteur propre à chacune des géométries étudiées. Le dimensionnement est établi par la détermination de l'optimum d'absorption optique.

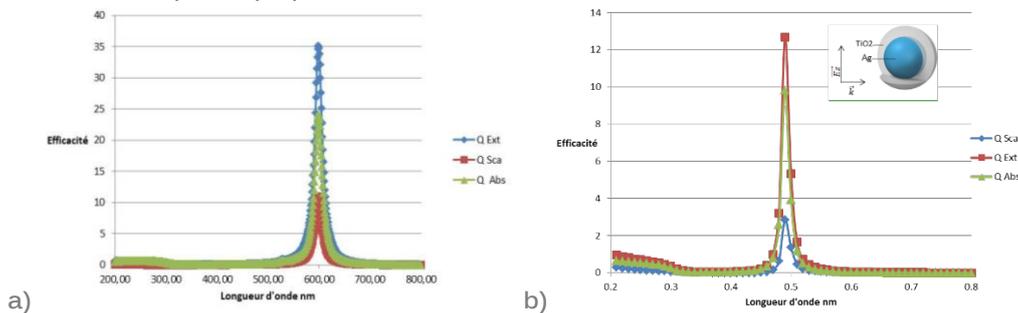


Figure 2 : Efficacité spectrale a) Pour une particule quelques nm dans une matrice  $\text{TiO}_2$   
b) Pour une structure cœur-coquille

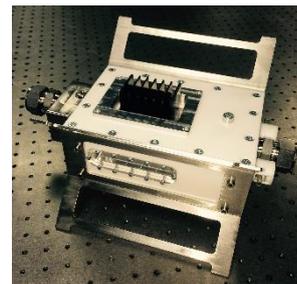
Ainsi nous avons déterminé une géométrie de particules d'argent dans une matrice  $\text{TiO}_2$  exacerbant un mode d'absorption géant à 600 nm et une structure cœur coquille  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  exacerbant un mode d'absorption également intéressant à 500 nm. La suite de l'étude doit permettre de réaliser et de caractériser ces objets optoélectriquement par EQE et catalytiquement grâce au réacteur de plasma-photo-catalyse (GEN1).

### Réalisation du réacteur de plasma-photo-catalyse (GEN1)

Le réacteur (GEN1) est constitué de différents éléments permettant un montage et démontage rapide de la source plasma et du système optique (LED). Les matériaux ont été choisis pour limiter les adsorptions de COV et être inerte aux éléments chimiques agressifs (tels que l'ozone) avec lequel l'intérieur du réacteur est en contact au cours du procédé. Le dimensionnement de chacune des parties permet d'éviter tout phénomène d'arcage et permet d'atteindre des vitesses d'air de l'ordre de 1 m/s pour un débit de 10 L/min. Des connexions sont prévues pour équiper le réacteur de sondes (humidité, température, optique) ainsi que pour alimenter le système d'analyse de l'air en ligne.

Dans le modèle présenté dans la **Figure 3**, la lumière est injectée de part et d'autre de la plaque diélectrique. Ce réacteur GEN1 doit nous permettre de mieux contrôler le procédé et de tester les matériaux proposés par la modélisation.

Figure 3 : Réacteur de plasma photo catalyse développé dans le cadre du projet (GEN1)



Le réacteur GEN2 destiné à faire des tests à l'échelle 1 sans irradiation est en cours de fabrication. Une règle de dessin pour le cœur du système est proposée pour permettre le traitement de débit de l'ordre de plusieurs dizaines de m<sup>3</sup>/h. Le protocole de tests dans une pièce de la maison INCAS ossature bois, site du CEA-Chambéry/INES, est défini et le début des tests est prévu pour fin mars.

## BILAN DE VALORISATION

- 1 conférence : HAKONE 2014
- 1 brevet sur la plasma-photo-catalyse DD14694

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La suite du projet consiste à réaliser et mettre en œuvre des matériaux Ag-TiO<sub>2</sub>, définis dans l'étape de modélisation, dans le réacteur GEN1 afin de valider le concept de l'effet catalytique exacerbé par l'association du plasma et de photo-catalyse dans le visible. Une modélisation à partir d'autres couples métal/semi-conducteurs nous permettra définir des systèmes activables à d'autres longueurs d'onde.

D'autre part, la prochaine étape « système » consiste à finaliser le réacteur GEN2 nécessaire à la réalisation des tests échelle 1. Cette étape nous permettra de nous positionner par rapport aux systèmes d'épuration déjà en cours de commercialisation et de valider le changement d'échelle (taille, nature, dessin des électrodes).

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Les réacteurs et données obtenues au cours de ce projet rendent nos travaux plus attractifs pour les industriels. Notamment un industriel de l'aéronautique nous sollicite pour mettre en place un programme de recherche important sur la thématique « Qualité d'Air Intérieur ».

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Une publication est prévue en 2015 sur la partie modélisation et compréhension de la physique des charges.



PROJETS 2013-2014

# MATGAN

MATÉRIAUX POUR LE DÉVELOPPEMENT  
DE LA FILIÈRE GAN D'ÉLECTRONIQUE DE  
PUISSANCE

AUTEURS : T.BAFFIE, S.CATELLANI, G.DELETTE, J.MARTIN,  
P.PERICHON, M.ROUMANIE, M.SOULIER, U.SOUPREMANIEN,  
P.TIQUET

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : E14
- Laboratoires impliqués : 8 laboratoires du Liten
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juillet 2014

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les électroniques de conversion d'énergie assurent la fonction d'alimentation d'une très large gamme de dispositifs électriques, de la locomotive au téléphone portable. Le principe de conversion est basé sur des commutations d'interrupteurs dans un environnement d'éléments réactifs et non résistifs. La conversion est alors idéale et sans pertes. En pratique, les pertes en commutation représentent une partie non négligeable du budget énergétique. Pour les limiter, il faut réduire le temps de commutation des composants impliqués, c'est à dire augmenter leur vitesse de commutation. Les composants GaN sur Silicium permettent de réaliser des interrupteurs de puissance avec des temps de commutation extrêmement courts de l'ordre de quelques nanosecondes (10 à 100 fois plus rapides que les composants en silicium existants). De ce fait, il est maintenant possible de faire commuter ces composants à haute fréquence (quelques dizaines de MHz) sans une forte augmentation des pertes en commutation. Ils permettent de fonctionner à des températures plus élevées (250°C, voire plus, alors que les composants Silicium sont limités à 150°C). Dorénavant, la limitation des performances des convertisseurs de puissance n'est plus liée aux performances des composants actifs mais à celles des composants passifs magnétiques qui leur sont associés, les transformateurs, via leurs inductances et leurs bobinages ainsi qu'aux performances du système de refroidissement. Grâce à l'augmentation de fréquence de commutation, la quantité d'énergie qu'il faut stocker transitoirement dans les composants passifs est réduite. Cela se traduit par une diminution de la masse et du volume des convertisseurs.

Les nouveaux designs des convertisseurs visent à mieux adapter les coefficients d'expansion thermique, supprimer les câblages filaires et améliorer le refroidissement en travaillant sur le packaging (réduction du nombre d'interfaces ; composants assemblés en double face ; cofrittage ou colaminage de pièces pour intégrer plusieurs fonctions).

Le projet MatGaN vise à concevoir, élaborer et assembler les matériaux requis pour les composants passifs de systèmes d'électronique de puissance GaN.

Les développements matériaux portent en particulier sur :

- 1) La synthèse de câbles en nanotubes de carbone (NTC), par voie sèche, pour les bobinages des micro-inductances. La résistivité actuelle des NTC CEA est de 2-3 mΩ.cm, i.e. à l'état de l'art mondial. L'objectif est de gagner une décade.
- 2) La synthèse et la mise en forme de ferrites spinelles pour les inductances dont le niveau de perte reste acceptable dans le domaine de fonctionnement à haute fréquence des convertisseurs. Avec les ferrites commerciales, les pertes, hors bobinage, sont inférieures à 4% de la puissance du convertisseur. L'objectif est de réduire les pertes d'un facteur 5. L'intégration par cofrittage de fonctions spécifiques sur le noyau magnétique (bobinage, drain thermique) est étudiée afin de proposer des designs de composants optimisés.
- 3) Le refroidissement avec la réalisation de différents objets démontrant la faisabilité d'augmenter les performances thermiques et de fiabiliser les interfaces (multiplication de la surface d'échange, réduction des résistances thermiques d'interfaces de 20% à l'interface substrat/radiateur) et la preuve de concept de fonctions additionnelles (écran électrostatique, écrêtage thermique par matériaux à changements de phase).



## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Les démarches engagées, les moyens mis en œuvre et les principaux résultats obtenus pour quatre des axes de travail du projet les plus avancés sont présentés ci-dessous.

### 1/Définition des spécifications pour les matériaux d'inductance

Le démonstrateur visé dans le cadre du projet est une cellule de commutation pour application photovoltaïque, de type hacheur-élevateur (cf. **Figure 1**). L'objectif est de dimensionner l'inductance de cette cellule à base d'interrupteurs à semi-conducteurs grand gap pour deux fréquences de fonctionnement : 1 MHz et 5 MHz et pour quatre puissances : 200 W, 1 kW, 2 kW et 3 kW. Le rendement visé doit être supérieur à 97%. Les inductances fabriquées dans le cadre du projet seront comparées (volume, dissipation) à des inductances de référence réalisées à partir des ferrites les plus performantes du commerce (Ferrites  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  et  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ).

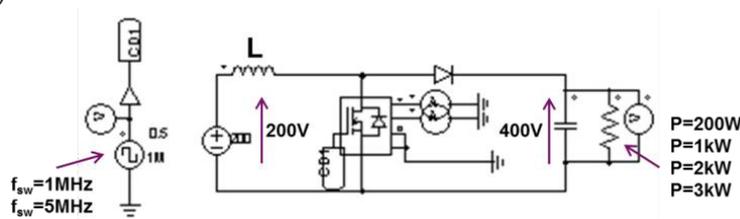


Figure 1 : Schéma de principe du hacheur-élevateur

Les inductances nécessaires aux huit conditions de fonctionnement ont été dimensionnées à partir de données commerciales ; les pertes fer associées ont été calculées pour chaque cas. Pour les puissances de 0,2 kW et 1 kW, les noyaux les mieux adaptés sont de géométrie ETD avec un entrefer de 2mm. Pour les puissances de 2 kW et 3 kW, les noyaux les mieux adaptés sont composés de deux noyaux en forme de U face à face avec un entrefer de 3mm.

Les résultats montrent que la ferrite commerciale A serait bien adaptée pour 1 MHz et la ferrite commerciale B pour 5 MHz. Dans tous les cas, les pertes, inférieures à 4% de la puissance, sont acceptables.

### 2/Températures de fonctionnement des inductances

Les élévations de température d'une inductance de type U126 ont été estimées par calcul dans les huit conditions de fonctionnement prédéfinies pour différents modes de refroidissement. On a supposé la température uniforme dans l'inductance et fixé la température maximale autorisée à 150°C. Le bobinage n'a pas été pris en compte. Trois ferrites spinelles ont été considérées : A, B et C. Trois coefficients d'échange ont été utilisés : 10 W/m<sup>2</sup>/K (convection naturelle), 50 W/m<sup>2</sup>/K (convection forcée) et 300 W/m<sup>2</sup>/K (convection forcée optimisée).

Les calculs ont été réalisés avec la relation :  $\alpha \cdot \Delta T \cdot S = P_{pertes} \cdot V$ , où  $\alpha$  désigne le coefficient d'échange thermique,  $S$  la surface totale du noyau,  $P_{pertes}$  la puissance spécifique dissipée dans le noyau (W/m<sup>3</sup>) et  $V$  le volume du noyau. Nous présentons seulement ici les élévations de température en convection naturelle (cf. **Figure 2**). Si on ne considère que la puissance du convertisseur maximale, soit 3 kW, on voit que, pour les matériaux A et B, la température est trop élevée (i.e. supérieure à 150°C) en convection naturelle, pour les 2 fréquences. Pour le matériau C, seule la fréquence de 5 MHz est acceptable. Si on considère maintenant les autres puissances, toujours en refroidissement naturel, on voit que pour 0,2 kW, seul le matériau B à 1 MHz n'est pas acceptable; pour 1 kW, le matériau C est le seul acceptable en convection naturelle, quelle que soit la fréquence; pour 2 kW, seul le matériau C à 5 MHz est acceptable en convection naturelle. Il faut souligner que ces résultats sont à considérer avec prudence car ils ne tiennent pas compte du bobinage.



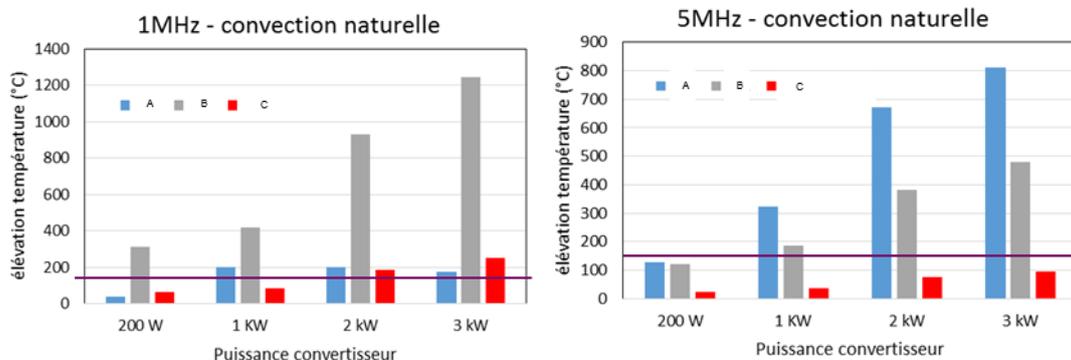


Figure 2 : Élévations de température des inductances refroidies en convection naturelle pour les 4 puissances envisagées et 3 types de ferrites

### Ecrêtage thermique par matériau à changement de phase

La thermique est un élément clef pour le dimensionnement et la durée de vie des composants de puissance. Un dispositif qui écrête leur température extrême est intéressant pour :

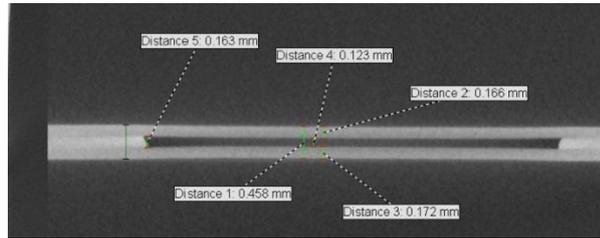
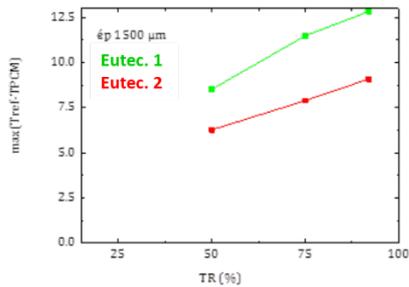
- Améliorer leur durée de vie. Une réduction de 10°C de la température de fonction améliore la durée de vie d'un facteur 2 ;
- Réduire la taille du dispositif de refroidissement. La diminution de la température maximale de jonction des composants permet d'augmenter la température de fonctionnement du refroidissement et donc de réduire sa taille.

Ce type de dispositif est particulièrement intéressant pour les équipements soumis à de forts transitoires de puissance : un facteur 2 à 3 par rapport à la puissance nominale. Des simulations thermiques ont été réalisées sur COMSOL pour sélectionner un matériau à changement de phase. Nous avons pour cela utilisé le profil de roulage autoroutier d'un véhicule électrique et les caractéristiques techniques d'un convertisseur commercial à puce Si IGBT 400A/650V monté sur un substrat DBC Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le convertisseur est refroidi à l'eau (coefficient d'échange de 4000 W/m<sup>2</sup>/K). Deux alliages eutectiques ayant des températures de fusion différentes: eutectique n°1 et eutectique n°2 ont été placés numériquement dans une cavité localisée sous le composant. Les cavités ont été dimensionnées pour écrêter 10°C dès que le flux thermique dépasse 15 W/cm<sup>2</sup>. Deux variables ont été utilisées : l'épaisseur de la cavité et son taux de remplissage.

Les résultats principaux sont les suivants :

- À épaisseur et taux de remplissage identiques, l'eutectique n°1 écrête 12,5°C contre 10°C pour l'eutectique n°2 (**Figure 3a**),
- Pour avoir une résistance thermique identique à celle du cas de référence (i.e. sans cavité), il faut une épaisseur de cavité de 1,05mm et un taux de remplissage en l'eutectique n°1 de 92%.

Des premiers essais ont été réalisés dans la perspective de réaliser un démonstrateur (**Figure 3b**)



a)

b)

Figure 3 : a) Valeur de l'écrêtage thermique maximal en fonction du taux de remplissage et du type de MCP utilisé; b) Cavité MCP 7x7mm<sup>2</sup> d'épaisseur 150μm

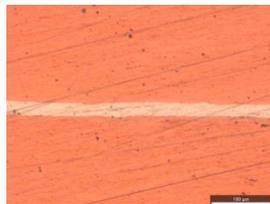
#### 4/Réduction des résistances thermiques d'interfaces

Il s'agit d'étudier le remplacement des joints brasés Substrat/Dissipateur par des joints frittés composés à 100% d'argent pour diminuer leur résistance thermique.

Pour l'interface Substrat/Dissipateur, la technologie d'assemblage par frittage rencontre plusieurs verrous : on peut citer la grande surface (50x50mm<sup>2</sup> typiquement contre quelques mm<sup>2</sup> pour un joint composant/substrat) et la volonté d'assembler des surfaces non métallisées pour une raison évidente de coût. L'objectif de l'étude est d'établir un lien entre les paramètres des pièces (tailles, métallisation), ceux du procédé (pression, température, durée, épaisseur Joint), les résistances mécaniques et les microstructures des joints. En 2014, s'est déroulée la phase de conception des essais : trois types d'assemblages ont été sélectionnés (assemblage modèle Cuivre/Cuivre ; assemblage Cu-DBC AlN et assemblage Cu-AMB Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). La géométrie d'une éprouvette de cisaillement mécanique, et l'outillage de test associé, ont également été définis. Les premières jonctions Cu/Cu de surface 20x20mm<sup>2</sup> constituées de pièces non métallisées ont été assemblées (**Figure 4a**) ; ces essais permettent de mettre au point le procédé et d'identifier les paramètres-clés. L'observation optique de la tranche polie d'une des jonctions a permis de valider le bon remplissage du joint et l'absence de défauts aux interfaces Cuivre/Argent (**Figure 4b**).



a)



b)

Figure 4 : a) Assemblages Cu/Ag/Cu ; b) Joint Cu/Ag/Cu poli observé en microscopie optique

## BILAN DE VALORISATION

Sept livrables internes au projet, six rapports et un démonstrateur, ont été produits. Le démonstrateur est un assemblage entre un substrat DBC et un dissipateur en mousse de cuivre (Démonstrateur D3.1). Les intitulés des rapports sont les suivants :

- P.PERICHON - CDC Convertisseur Applications Automobile & Eclairage - Projet MatGaN (Livrable R0.1) – Rapport technique DEHT/RT/2015/XX – Janvier 2015
- J.MARTIN, S.CATELLANI, G.DELETTE - Cahier des charges du convertisseur statique pour l'application photovoltaïque : projet MatGaN (Livrable R0.2-R2.2.1) - Rapport technique DTS/RT/2014/225 – Janvier 2015
- M.SOULIER, M.PELLAT – Démonstrateur Mousse : Simulations Thermiques et Procédé d'assemblage DBC/Dissipateur – Projet MatGaN (Livrable R3.1) – Rapport Technique DTNM/RT/2014/112 – Janvier 2015
- M.ROUMANIE - Réalisation de démonstrateurs présentant des vias traversants de Cuivre dans le substrat d'Alumine – Projet MatGaN (Livrable R3.2.1) – Rapport Technique DTNM/RT/2015/06 – Janvier 2015
- T.BAFFIE – Fabrication d'assemblage par frittage d'Ag – Projet MatGaN (Livrable R3.4.1) – Rapport Technique DTNM/RT/2015/003 - Janvier 2015
- T.BAFFIE et al. – Bilan des résultats 2014 du projet MatGaN (Livrable R2014) – Rapport technique DTNM/RT/2015/012 – Février 2015

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Il est prévu :

- D'étudier la fabricabilité des inductances dimensionnées et de travailler sur leur optimisation volumique,
- De travailler sur la ferrite pour réduire les pertes d'un facteur 5 et d'optimiser la gestion thermique par co-frittage de « drains » thermiques,
- De prendre en compte l'anisotropie magnétocristalline dans les calculs ab-initio,
- D'élaborer des câbles en nanotubes de carbone par voie physique avec l'objectif de gagner une décade sur la résistivité,
- De prendre en compte, dans les simulations des matériaux à changement de phase, la présence des autres composants dans l'environnement d'une puce et de travailler sur la mouillabilité des parois de la cavité par l'InAg, avant la réalisation d'un démonstrateur et son test,
- De modéliser les flux thermiques en incluant celui de la puce GaN et de comparer les performances thermiques des dissipateurs mousse avec celui à ailettes,
- De réaliser une campagne d'assemblage par frittage et de caractériser mécaniquement des jonctions obtenues,
- De réaliser un démonstrateur de substrat DBC à via Cuivre.



## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Les publications possibles concerneraient :

- La caractérisation thermique du stack GaN.
- L'étude comparative des inductances fonctionnant à 1-5MHz en fonction de leurs technologies.

Enfin, MatGaN permet d'accéder à d'autres sujets exploratoires comme celui des coupleurs magnétiques, sujet important de la conversion de l'énergie électrique.



PROJETS 2013-2014

# ENERLIG

## VALORISATION ÉNERGETIQUE DE LA LIGNINE ISSUE D'UNE BIORAFFINERIE PAPETIÈRE

AUTEURS : C. CHIRAT, A. ROUBAUD

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : F1
- Laboratoires impliqués : Liten/LGP2/LTB
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Mars 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Ce projet se place dans le contexte industriel des usines productrices de pâte à papier ou de cellulose. Celles-ci sont autonomes, voire dans la majorité des cas, excédentaires en énergie, grâce à la combustion de l'effluent du procédé de fabrication de pâte cellulosiques, dans des chaudières dites de régénération. L'effluent, appelé liqueur noire, contient environ 55% de la biomasse de départ et en particulier les 30% de lignine qui ont été dissous. La liqueur noire en sortie de procédé contient entre 14% et 19% de matière sèche dont les deux tiers sont de la matière organique, le tiers restant étant constitué de matières minérales provenant des réactifs de cuisson. Cette liqueur noire est ensuite concentrée jusqu'à environ 70% de matière sèche puis brûlée dans la chaudière. Le résidu, constitué de salin, est récupéré pour régénérer les réactifs nécessaires à la cuisson (NaOH et Na<sub>2</sub>S). Les conditions de la combustion ne donnent pas forcément un très bon rendement énergétique. Il a été montré que la gazéification de la liqueur noire pouvait permettre d'améliorer l'efficacité globale de récupération d'énergie et de réactifs de cuisson d'une usine de pâte à papier, et pouvait également permettre d'envisager la production de nouveaux produits comme le méthanol ou le diméthyl éther par exemple (M. Lindblom, I. Landälv, "Chemrec's atmospheric & pressurized BLG (BlackLiquor Gasification) technology – Status and future plans", Proc. International Chemical Recovery Conference, Quebec City, Canada, 2007). Plusieurs projets de bio-raffinerie papetière sont en cours d'étude ou de développement. En particulier, l'extraction des hémicelluloses (troisième constituant du bois après la cellulose et la lignine) en amont de la production de pâte à papier est très étudiée en ce moment, car ces hémicelluloses pourraient constituer un gisement important de sucres, d'oligomères ou de polymères pour la fabrication de bio-produits, bio-carburant ou biomatériaux. Le LGP2 conduit actuellement plusieurs projets dans ce sens, et a montré que l'extraction des hémicelluloses rendait ensuite le procédé de fabrication de pâte à papier plus facile. On pourrait ainsi envisager de développer un procédé de cuisson sans soufre, en n'utilisant plus que de la soude comme réactif de cuisson. L'absence de composés soufrés dans la liqueur noire devrait ensuite faciliter les étapes de gazéification et de valorisation du gaz produit.

L'objectif général est de valoriser énergétiquement la lignine résiduelle des procédés papetiers. Pour cela il s'agit de développer un procédé de bio-raffinerie papetière dans lequel la liqueur noire pourra être valorisée par un procédé hydrothermal. Il s'agit ainsi d'augmenter le rendement énergétique de l'usine de production de pâte à papier voire son rendement économique par une meilleure valorisation des sous-produits. De manière plus détaillée, le projet est structuré en deux parties :

- 1) Développer un procédé de cuisson sans soufre dans le cas d'une bio-raffinerie papetière qui extrairait déjà les hémicelluloses en amont du procédé ;
- 2) Développer un procédé de conversion hydrothermal de la liqueur noire avec pour objectif de :
  - Investiguer les possibilités de récupérer des molécules valorisables pour la chimie verte.
  - Étudier les possibilités de recyclages des espèces minérales dans le procédé papetier.
  - Concevoir un procédé efficace et rentable énergétiquement et économiquement.



## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### A) Développement d'un procédé de cuisson sans soufre avec extraction préalable des hémicelluloses

Des essais ont été effectués sur des bois résineux préhydrolysés et différents échantillons de liqueur de cuisson sans soufre ont été préparés. Les cuissons sans soufre de bois préhydrolysé sont plus faciles que sur des copeaux de bois témoin. Les essais réalisés en 2013 sur la caractérisation de la lignine n'avaient pas montré de différences significatives entre la lignine de bois témoin et celle de bois préhydrolysé qui pourraient expliquer la délignification plus facile des bois préhydrolysés.

Les essais en 2014 ont porté sur la caractérisation des liaisons lignine-hydrates de carbone (LCC) (**Figure 1**), et ont montré que la préhydrolyse conduit à une réduction du nombre de ces liaisons (**Tableau 1**) : elles représentent 93% du bois dans le bois de départ et 77% dans le bois autohydrolysé. De plus la quantité de lignine comprise dans les fractions LCC est de 74% dans le bois autohydrolysé, par rapport à environ 100% dans le bois de départ. Ceci pourrait expliquer pourquoi il est plus facile de délignifier des copeaux autohydrolysés : la lignine étant moins liée aux hydrates de carbone se solubilise plus facilement pendant la cuisson alcaline.

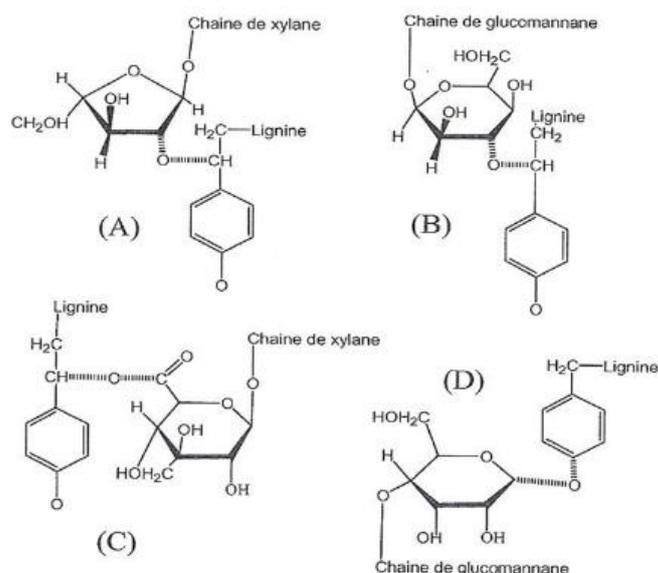


Figure 1 : Exemples de liaisons LCC dans le bois

	Control Softwood Chips				Prehydrolysed Softwood Chips				
	Wood	LCC1	LCC2	LCC3	Wood*	LCC1	LCC2	LCC3	
<b>Yield, %</b>	100	77.8	6.3	8.9	80.0	52.6	5.3	3.8	
<b>Lignin, %</b>	27.9	27.2	47.4	74.0	24.8	28.2	35.8	43.0	
<b>Cellulose, %</b>	48.9	58.9	16.3	0.9	45.0	65.9	19.7	1.3	
<b>Hemicelluloses, %</b>	GGM	16.3	10.9	29.9	8.4	6.3	4.2	34.9	13.7
	AX	6.8	3.0	6.4	16.7	3.9	1.7	9.7	42.1

LCC1 : lignin-glucan , LCC2 : lignin-glucomannan and LCC3 : lignin-xylan ; GGM : galacto-glummane et AX : Arabinose-Xylane

Tableau 1 : Quantités et composition des différents types de complexes lignine-hydrates de carbone

D'autre part des essais de délignification à l'oxygène consécutive à la cuisson, ont montré que les pâtes issues des copeaux préhydrolysés sont également plus faciles à blanchir à l'oxygène, ainsi que le montrent les pourcentages de délignification plus élevés, ce qui est un point positif pour le producteur de cellulose (**Tableau 2**).

Reference	C1 Control kraft	C2 Control Soda- AQ	C4 PH-Soda-AQ (low kappa)	C5 PH-Soda-AQ (high kappa)	C6 PH-Soda
<b>Delignification after the oxygen stage (%)</b>	46	38	54	63	63

Tableau 2 : Pourcentages de délignification lors d'un blanchiment à l'oxygène effectué sur les pâtes issues de copeaux intacts (« control ») et préhydrolysés (« ph-soda »)

#### Livrables

Plusieurs échantillons de liqueurs noires issues de cuisson sans soufre ont été préparés par le LGP2 pour les tests de gazéification au Liten, afin d'étudier l'effet de l'espèce de bois sur les résultats. En effet les lignines n'ont pas la même structure chimique entre les bois résineux et feuillus.

### B) Développement d'un procédé de conversion hydrothermale pour la liqueur noire

#### Étude de la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire

L'étude de la gazéification de la liqueur noire en réacteur batch a été finalisée dans les conditions expérimentales atteignables dans nos installations, c'est-à-dire pour une température inférieure à 500°C. Les essais ont été conduits en mode semi-batch, c'est-à-dire avec injection et prélèvement pour des températures de 430°C, 450°C et 470°C avec des temps de séjours entre 2 et 64 min. Le mélange gazeux obtenu est composé d'hydrogène (39%), méthane (21%) et dioxyde de carbone (36%) A 470°C, le ratio entre l'énergie contenue dans les gaz (PCI) et celle initiale dans la liqueur noire est de 46% et 34% du carbone initial est converti en gaz. Ce faible taux de conversion s'explique par la grande stabilité des molécules organiques résiduelles dans la phase aqueuse. En effet, de nombreux composés phénoliques ont été analysés par GC-MS. Ces espèces ne peuvent pas être converties à une température inférieure à 600°C. La simulation du procédé sous PROSIM a permis de calculer un rendement énergétique global à 470°C à partir des résultats expérimentaux de 20%, ce qui est inférieur au rendement du procédé industriel actuel (Chaudière Thomlinson, calculé à 30%). Des rendements supérieurs à 60% sont atteignables si la réaction se trouve proche de l'équilibre thermodynamique. Pour cela, la température nécessaire est estimée à 700°C.

Par ailleurs la faisabilité du recyclage du sodium a été validée. Celui-ci se retrouve sous forme de carbonates dans la phase aqueuse. Ce qui est compatible avec l'étape de caustification déjà existante sur les usines papetières. Pour finaliser cette étude sur la gazéification, des essais avaient été prévus sur un pilote en continu, conçu pour atteindre 700°C.

Malheureusement ce pilote commandé en 2012 n'est toujours pas mis en service. Pour rappel, la livraison initialement prévue en février 2013 a pris du retard. Une recette usine a été prononcée le 18 décembre 2013 avec de nombreuses réserves. La livraison a été effectuée le 9 avril 2014. Depuis de nombreuses discussions ont été nécessaires avec le fournisseur pour se mettre d'accord sur la marche à suivre pour obtenir la conformité de la machine (il s'agit d'un équipement sous pression) et la réalisation des essais de fonctionnement sur le site du CEA. La conformité a été acquise le 17 décembre 2014.



Pour pallier à cette difficulté, en 2014, nous avons réorienté le projet vers une étude de la conversion de la liqueur noire par liquéfaction hydrothermale, ou traitement en conditions eau sous-critique.

#### Étude de la conversion par liquéfaction hydrothermale

De la même manière que pour la gazéification, notre objectif est d'étudier de manière expérimentale la liquéfaction de la liqueur noire afin de la comparer au procédé de récupération actuel. La comparaison prendra 2 critères principaux :

- **Le rendement énergétique** : il doit être au moins égal au procédé actuel pour que l'application industrielle soit possible et améliorer le rendement énergétique permettrait un revenu supplémentaire pour l'usine ;
- **La production de molécules d'intérêts de type métoxyphénols** : phénols, catéchol, gaïacol, syringol. Par exemple le gaïacol est un précurseur de la vanilline.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

- 2 phases sont formées :
  - Une phase pâteuse avec environ 40-50% d'eau qui peut être valorisée énergétiquement.
  - Une phase aqueuse dont la composition sera analysée plus en détail.
- Des essais ont été effectués sur un réacteur batch entre 250°C et 310 °C puis à 280°C entre 5 et 120 min : le rendement en pâte et le rendement énergétique est maximum à 280 °C : on récupère 70 % du PCS de la liqueur noire. Le rendement global du procédé (simulation sous Prosim) est entre 50%-60% en fonction de la température du traitement. Ces valeurs sont toujours supérieures au procédé actuel : évaporation + combustion de la liqueur noire quand  $T \geq 270$  °C. Le bilan énergétique de l'usine n'est pas pénalisé.
- Dans la phase aqueuse, la masse moléculaire moyenne est divisée par 6 par rapport à la liqueur noire ce qui met en avant la dépolymérisation (voir **Figure 2**). La phase aqueuse présente de nombreux méthoxyphénol. Plus les conditions sont sévères, plus la déméthoxylation des monomères de la lignine sera importante. De nombreuses molécules d'intérêt pour la chimie « verte » ont été identifiées : phénol, catéchol, gaïacol.

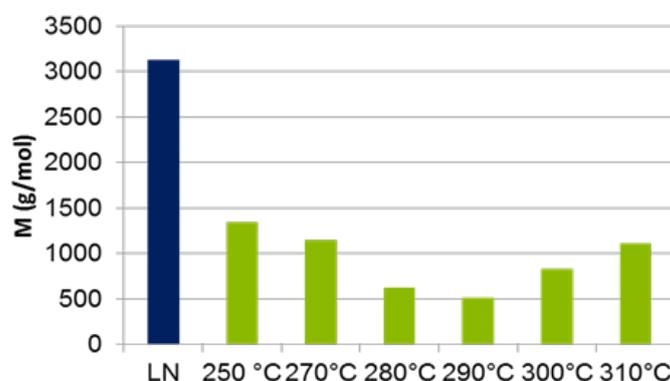


Figure 2 : Masse moléculaire en fonction de la température de liquéfaction

Pour la suite du travail, il est prévu de quantifier et de suivre l'évolution de la concentration des molécules d'intérêt dans la phase aqueuse par une méthode HPLC en développement et de travailler sur la liquéfaction de molécules modèles (syringol, phénol) afin de comprendre le mécanisme réactionnel. Ce procédé de liquéfaction sera testé en continu afin d'en déterminer les conditions optimales et de pouvoir évaluer l'intérêt d'un procédé de ce type à une échelle industrielle.

## BILAN DE VALORISATION

### Actions de valorisation communes au LGP2 et CEA

- Présentation des résultats aux séminaires Carnot Énergie du Futur par C. Chirat (LGP2), C. Monot (LGP2) et M. Huet (CEA) le 8 novembre 2013, et au séminaire du 13 janvier 2015.

### Communications scientifiques

- A. Roubaud, C. Chirat, M. Huet, C. Monot, D. Lachenal, "Development of a new pulp production process and black liquor gasification", paper 618, XIVe congrès SFGP, 8-10 Octobre 2013, Lyon.
- "Development of a Pulp and Paper Based Biorefinery: Black Liquor Supercritical Water Gasification", M. Huet, A. Roubaud and D. Lachenal, 14<sup>th</sup> European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille, 18-21 May 2014, Oral E7.
- Marion Huet, Anne Roubaud, Dominique Lachenal, "Black liquor supercritical water gasification in the case of a sulfur-free cooking process". 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Sevilla, Conference Proceedings, pp. 423-426, 2014.
- Monot, C., Chirat, C., Du, X., Li, J., "Study of the action of auto-hydrolysis of softwood chips on lignin and lignin - carbohydrates complexes (LCC)", European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Seville, Spain, 24-27 June 2014, proceedings, pp 567-570.
- Monot, C., Evangelista, B., Chirat, C., « Relationship between lignin-carbohydrate complexes (LCC) from chips and pulps and their delignification and bleaching ability", International Pulp Bleaching Conference, October 29-31, 2014, Grenoble, France, proceedings pp259-265.

### Publications

- Huet M., Roubaud A., Lachenal D., Conversion of sulfur-free black liquor into fuel gas by supercritical water gasification, accepted to *Holzforschung* (2015).

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

#### LGP2

La suite du projet va consister à comparer les essais entre des bois feuillus et résineux, et à blanchir complètement les celluloses obtenues pour vérifier que leurs propriétés conviennent bien pour une production industrielle. Deux publications seront également rédigées, et une communication orale sera donnée à la conférence SWST en juin 2015, aux États-Unis.



### CEA-Liten

Fin de la thèse de Marion Huet avec des derniers essais de liquéfaction en comparant les résultats entre la liqueur noire de feuillus et de résineux (ainsi qu'en gazéification) et des essais sur des composés modèles. Par ailleurs les équipes du LTCB continuent à suivre les essais de fonctionnement du pilote de gazéification. Dès que la recette aura pu être prononcée, la mise en service du pilote sera réalisée. Aux vues des difficultés, un travail important restera à faire pour la mise au point du pilote. Il semble peu probable que des essais de gazéification puisse être réalisés de façon exploitable avant la fin du projet. Par contre, des essais de liquéfaction en continu sont prévus.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Des échanges ont lieu actuellement avec l'équipe hydrothermale de l'école des Mines d'Albi pour la réalisation d'essais de gazéification dans des mini-réacteurs jusque 600°C afin de compléter au mieux la gamme des résultats expérimentaux et de valider les hypothèses formulées lors de l'interprétation de nos résultats sur la gazéification.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

### LGP2

Deux publications sont prévues, et une communication orale sera donnée à la conférence SWST en juin 2015, aux États-Unis.

### CEA-Liten

Une communication orale acceptée à European Biomass Conference and Exhibition (Vienna) juin 2015. Le LGP2 et le Liten prévoient de faire une communication commune au congrès NWBC (Nordic Wood Biorefinery Conference) en novembre à Helsinki. Nous envisageons également le dépôt d'un projet européen dans le cadre du PPP BIC comme suite à ce projet.



PROJETS 2013-2014

# SYDGAHR

SYSTÈME DE DÉMONSTRATION POUR LA  
PRODUCTION DE GAZ (MÉTHANE) À  
PARTIR DE CO<sub>2</sub> ET D'HYDROGÈNE  
PROVENANT D'ENR

AUTEURS : A.BENGAOUER, P.BAURENS

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : F2
- Laboratoires impliqués : Liten/DTBH/LER
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juin 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Dans un contexte où la montée en puissance des énergies renouvelables (EnR) intermittentes est programmée en réponse à la nécessité de réduction des émissions de CO<sub>2</sub>, et génère une augmentation des occurrences de déphasages géographique et temporel entre demande et production électrique, la conversion de surplus d'électricité en un vecteur carburant ou combustible de synthèse comme le méthane et son stockage et sa distribution par des infrastructures existantes (réseau de gaz naturel ou logistique de combustible liquide) apparaît comme une réponse possible aux problèmes posés. Dans la filière de stockage sur méthane, le procédé global envisagé comporte quatre étapes clés :

- L'électrolyse de l'eau qui fournit l'hydrogène à partir de l'électricité du réseau ;
- La capture de CO<sub>2</sub> qui extrait d'une fumée ou d'un rejet son contenu en CO<sub>2</sub> ;
- La méthanation qui hydrogène le CO<sub>2</sub> en méthane ;
- La mise aux spécifications pour l'usage final dans notre cas celles de l'injection sur le réseau de gaz naturel.

L'étape de méthanation constitue un point clé pour l'efficacité énergétique globale. Elle fixe la nature et le nombre d'étapes nécessaires à la mise en conformité du gaz produit au regard des spécifications du réseau de gaz naturel et le niveau possible d'intégration thermique de la chaleur de méthanation dans le procédé global.

Dans ce cadre, le projet SYDGAHR est dédié à la conception et à la validation d'un réacteur-échangeur pour cette synthèse de méthane qui s'effectue selon la réaction de Sabatier ou hydrogénation du CO<sub>2</sub>. Contrairement à celle du monoxyde de carbone<sup>1</sup>, la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> n'a pas fait l'objet de développement industriel. On peut citer les études effectuées par NASA pour cette réaction en vue de missions sur Mars<sup>2</sup> et plus récemment celles faites par ZSW en vue de la démonstration technologique de la filière « Power-to-gaz »<sup>3</sup>. Le projet SYDGAHR a comme objectif général la démonstration technologique de cette étape à l'aide de réacteur-échangeur-structuré innovant. Il est structuré en deux phases :

- La première, d'une durée de 12 mois, nommée phase de mise en place des moyens et savoirs, a permis de mettre à jour l'étude bibliographique, de réaliser la plateforme de test des réacteurs catalytiques, de concevoir, réaliser et tester un premier réacteur de méthanation de CO<sub>2</sub> dit « réacteur d'apprentissage ».
- La seconde phase a permis de concevoir un réacteur-échangeur innovant à canaux structurés puis de le caractériser du point de vue des performances de conversion et de la durée de vie.

Le principal verrou rencontré dans la mise en œuvre de la méthanation est lié à son caractère fortement exothermique qui oblige généralement à diluer fortement les réactifs ou à autoriser de fortes températures de catalyseurs au détriment de leur durée de vie.

<sup>1</sup> Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, and Serge M.A. Biollaz. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - a technology review from 1950 to 2009. Fuel, 89(8) :1763\_1783, August 2010.

<sup>2</sup> Peter J. Lunde and Frank L. Kester. Kinetics of carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 13(1) :27\_33, 1974.

<sup>3</sup> M. Specht, U. Zuberbühler, F. Baumgart, B. Feigl, V. Frick, B. Stürmer, M. Sterner, and G. Waldstein. Storing renewable energy in the natural gas grid methane via power-to-gas (P2G) : site internet [www.etogas.com](http://www.etogas.com) consulté le 20/12/2014



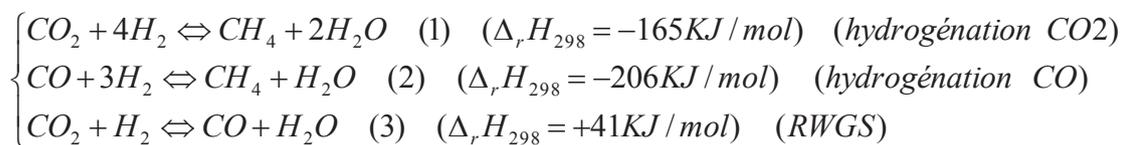
L'approche proposée dans SYDGAHR vise à lever ces verrous par le développement d'un réacteur-échangeur innovant. Le projet est mené au Liten/DTBH et implique deux équipes, celle en charge de la mise au point du procédé (SCTR/LER) et celle en charge de la fabrication des réacteurs (SCTR/LCA).

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Étude bibliographique

L'étude bibliographique réalisée a permis de situer les différentes technologies utilisées sur les réacteurs industriels de production de SNG (substitut au gaz naturel) par méthanation de syngas c'est-à-dire d'un mélange d'hydrogène, de CO, de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub> (faible teneur) provenant en général d'une étape de gazéification de charbon (Lurgi, Hicom, RMP, Linde, Tremp), ainsi que celle mise en œuvre par Etogaz pour la production de SNG par méthanation d'un mélange d'hydrogène et de CO<sub>2</sub>. Les technologies commercialisées (Tremp, RMP, ICI.) sont souvent basées sur des cascades de réacteurs adiabatiques à lit fixe qui nécessitent un fort taux de recirculation des réactifs ou une injection étagée pour limiter l'échauffement des catalyseurs. Une autre voie, plus récente, développée par Etogaz pour la méthanation du CO<sub>2</sub>, Linde pour la méthanation du CO ou Velocys pour le procédé Fisher-Tropsch est de chercher à maîtriser et à contrôler la thermique du réacteur. Pour cela, les réacteurs-échangeurs structurés, comme les réacteurs tubulaires d'Etogaz ou encore les micro-réacteurs intensifiés de Velocys semblent plus appropriés. Cependant, leur conception et utilisation sont moins fréquentes industriellement et leurs coûts de réalisation peuvent être plus élevés.

Les principales réactions rencontrées dans un étage de méthanation sont l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> (1), l'hydrogénation du CO (2) et la réaction inverse de la réaction de gaz à l'eau ou RWGS(3)<sup>4</sup>.



L'analyse thermodynamique montre que la recherche d'une conversion élevée (> 95%) et d'une sélectivité élevée (>99%), nécessaire à la minimisation de l'étape de mise aux spécifications, impose d'atteindre en sortie de réacteur des températures inférieures à 350°C à 1 bar, l'atteinte de cet objectif étant facilité par une augmentation de la pression (cf. **Figure 1** et **Figure 2**)

<sup>4</sup> J. Xu and G. F. Froment. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. AIChE Journal, 35(1) :88\_96, 1989.



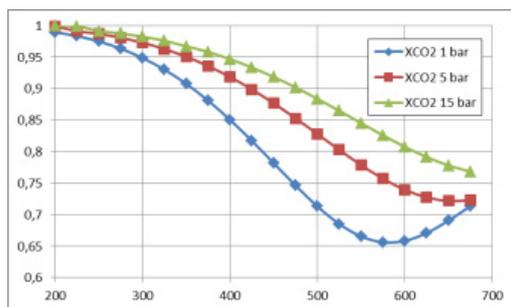


Figure 1 : Taux Conversion de CO<sub>2</sub> en fonction de T(°C)

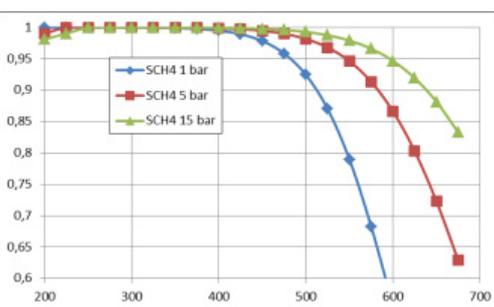


Figure 2 : Sélectivité en CH<sub>4</sub> en fonction de T(°C)

Les réactions de méthanation sont des réactions catalysées généralement par des métaux du groupe VIII comme le nickel, rhodium ou encore le ruthénium, dispersés sur des supports oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>,...). La cinétique de ces réactions est une fonction croissante de la température, il existe donc une opposition entre la recherche d'un fort rendement favorisé pour les réactions exothermiques par les basses températures et celui d'une forte production favorisée par une haute température. De cette opposition résulte une température optimale qui dépend de l'avancement de la réaction et donc de la position dans le réacteur. Une gestion thermique locale du réacteur tendra donc à approcher cette température optimale. La nécessité d'une gestion locale de la température est de plus amplifiée par la relation forte entre le niveau de température et la dégradation de la surface efficace de catalyseur (frittage thermique des nano-particules catalytiques, cokage de celui-ci).

### Conception et réalisation du réacteur d'apprentissage

Un réacteur d'apprentissage a été conçu et fabriqué, ce réacteur est constitué d'un lit fixe annulaire de diamètre extérieur 50 mm et de diamètre intérieur 20 mm. L'extérieur du réacteur est refroidi par un serpentin inséré dans la paroi du réacteur. Il est équipé de 21 thermocouples placés dans le réacteur à différentes positions axiales et radiales (cf. **Figure 3**). Le catalyseur utilisé est un catalyseur industriel de la société Evonik (Octolyst 1001 – Ni + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et est constitué de trilobes de dimensions millimétriques.

Figure 3 : instrumentation du réacteur



### Mise en place du banc d'essais

Un banc (cf. **Figure 4**) a été conçu pour le test des réacteurs catalytiques à un débit d'hydrogène variant de 0,3 à 3 Nm<sup>3</sup>/h et des pressions allant jusqu'à 15 bara. Le mélange hydrogène-CO<sub>2</sub> est préchauffé entre 200°C et 400°C en amont du réacteur. Un thermorégulateur à huile assure le contrôle thermique du réacteur. En aval du réacteur un condenseur permet de séparer la vapeur d'eau des gaz incondensables avant leur analyse par un micro chromatographe.



Figure 4 : Banc d'essais

### Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux ont d'abord montré que la réaction de méthanation d'un mélange  $H_2$ - $CO_2$  démarre rapidement dès que la température d'entrée du réacteur excède  $250^\circ C$ , la réaction se produit alors sur une très courte distance (front réactif très raide) conduisant à un échauffement important qui nécessite une dilution forte des réactifs. La forte résistance thermique du lit fixe (conduction dans le lit et échanges lit-paroi) a été confirmée par l'expérience. Dans les conditions nominales ( $250^\circ C$ , 4 bar, débit  $H_2$  de 20 NL/min, débit de  $CO_2$  de 5 NL/min, débit d'argon de 50 NL/min), le taux de conversion du  $CO_2$  est voisin de 85% et la température maximale au centre du réacteur atteint  $530^\circ C$ .

Une étude de sensibilité a été menée pour quantifier l'effet de la pression, de la température et du débit d'entrée sur le comportement du réacteur. Les modèles numériques 2D homogène et hétérogène qui ont été développés retrouvent en partie ces résultats expérimentaux et mettent en évidence la nécessité de préciser expérimentalement le modèle cinétique dans des conditions plus représentatives des nôtres.

Des essais de durée de vie ont été réalisés dans des conditions de vieillissement accéléré à des températures différentes. Pour des essais d'une durée de 350 heures, une forte accélération de la perte d'activité a été observée entre  $400^\circ C$  et  $500^\circ C$ . Ces résultats illustrent l'importance de la maîtrise de la température dans le réacteur.

### Réacteur-échangeur optimisé

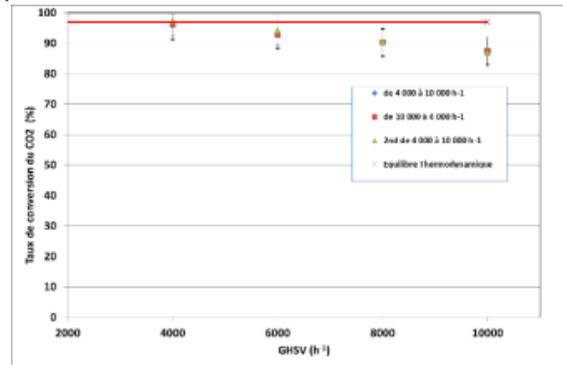
Sur la base des résultats expérimentaux et de modélisation acquis, l'équipe a travaillé au développement d'un prototype de réacteur-échangeur permettant un meilleur contrôle de la température locale, un meilleur taux de conversion, sans dilution des réactifs et une moindre désactivation des catalyseurs. Ce réacteur comporte une vingtaine de canaux réactifs de dimension inférieure au cm et des canaux de refroidissement de dimensions millimétriques (cf..Figure 5).

Figure 5 : Bloc réacteur



Les plaques du réacteur sont assemblées par soudage diffusion ce qui lui confère, les étanchéités nécessaires et une excellente tenue mécanique sans mise en place d'une enveloppe sous pression. Les essais réalisés dans des conditions de fonctionnement représentatives montrent une bonne maîtrise de la température et l'obtention de taux de conversions élevés (proches de la limite thermodynamique cf. **Figure 6**) sans aucune dilution des réactifs ce qui permettra de limiter la complexité des auxiliaires.

Figure 6 : Taux de conversion de CO<sub>2</sub>  
en fonction du gHSV



La capacité de démarrage à froid et de suivi de charge de la production d'hydrogène lors de diminutions ou d'augmentations de la puissance électrique disponibles sont aussi des spécifications importantes pour un réacteur de méthanation dans le contexte « Power-to-gas ». Les essais ont montré que pour la partie méthanation le démarrage à froid peut être fait en quelques dizaines de minutes et que le suivi de charge entre 20% et 100% de la puissance est quasiment instantané. Une instrumentation plus fine a aussi été mise en place permettant le prélèvement des gaz à plusieurs endroits le long du réacteur. Les essais correspondants ont confirmé l'intérêt d'utiliser plusieurs zones de refroidissement, à des températures différentes. La reconfiguration des distributeurs d'huile pour autoriser deux zones de refroidissement a permis d'obtenir expérimentalement un gain de conversion important (de l'ordre de 4% de conversion) sans augmentation de la température maximale des catalyseurs. Un autre résultat important du projet a été l'étude et la mise en œuvre de supports de catalyseurs sous forme de mousses qui doivent permettre de concilier une excellente conductivité thermique et une faible perte de charge au détriment toutefois de la compacité.

## BILAN DE VALORISATION

Deux brevets portant sur l'optimisation de la gestion thermique des réacteurs ont été déposés durant le cours du projet. Deux autres sont en cours de rédaction.

En termes de communication, à ce jour, il a été réalisé en :

### Communications écrites

- Un chapitre de l'ouvrage Le stockage d'énergie-conversion d'énergie en gaz combustible (Presses des MINES, collection, 2015, ISBN : 978-2-35671-204-2) a été rédigé.
- Mémoire de thèse Julien DUCAMP prévu pour novembre 2015.

### Communications orales

- "Workshop on Electrolysis and CO<sub>2</sub>-recycling", 9-11 April 2013
- "Power 2 gas option SNG", École des Mines de Paris, 23 octobre 2013

### Communications sous forme de poster



- “Ecole Energie et Recherche” (EER) 23-28 mars 2014
- “International Renewable Energy Storage” (IRES) 9-11 mars 2015

## PERSPECTIVES

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Le projet SYDGAHR a permis de soutenir la démarche de développement de réacteurs-échangeurs dédiés au « Power-to-gaz » entreprise au Liten/DTBH.

Les nouvelles collaborations mises en place sont :

- Le démarrage en novembre 2012 de la thèse de Julien DUCAMP sur la conception et l'optimisation d'un réacteur catalytique pour la méthanation, sous la direction de François Garin (ICPEES).
- Le démarrage de deux thèses, l'une en collaboration avec le centre de recherche VITO et le LGC sur la conception et l'optimisation de structures catalytiques par impression 3D (thèse de Simge DANACI démarrée en juin 2014), l'autre en collaboration avec le LAGEP sur le scale-up et la stabilité des réacteurs de méthanation (thèse de Rasmey TRY démarrée en janvier 2015).
- La mise en place du projet ANR CHOCHCO en collaboration avec GDF-Suez, ICPEES et ENERCAT.
- Le montage du laboratoire commun LACRE avec un industriel. Ce laboratoire vise à partager les actions de R&D en amont de l'industrialisation et de la commercialisation des réacteurs-échangeurs pour le marché de l'énergie et de la chimie.
- Le démarrage en 2014 du projet CO2-SNG financé par la KIC-InnoEnergy qui doit permettre le passage à l'échelle des réacteurs développés dans SYDGAHR (facteur 10) et leur test dans un démonstrateur couplant la capture du CO<sub>2</sub> sur des fumées industrielles et la production d'hydrogène par électrolyse. Le projet regroupe un consortium d'industriels polonais avec un industriel français et sera implanté en Pologne.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Les actions de valorisation à venir sont la poursuite des actions engagées en 2014 avec un partenaire industriel et visent à poursuivre le passage à l'échelle et la démonstration à l'échelle pré-industrielle. En particulier, un projet démonstrateur « Power-to-gas » devrait voir le jour en 2015 sous l'impulsion de GRTGaz et de l'ADEME qui visera à tester l'ensemble de la chaîne capture CO<sub>2</sub> - électrolyse - méthanation – mises aux spécifications et injection sur le réseau de transport de gaz naturel, afin d'acquérir le retour d'expérience préalable à un passage à l'échelle industrielle.



PROJETS 2013-2014

# REACSOL

## RÉACTEUR SOLAIRE POUR LA GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE

AUTEUR : S. RODAT

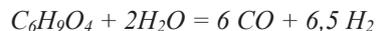
- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : F3
- Laboratoires impliqués : Liten/SBRT/LSHT et Liten/SBRT/LTB
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2014

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Dans le contexte de développement des énergies renouvelables pour la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> et l'anticipation de l'épuisement des ressources fossiles, l'énergie solaire présente de réels atouts avec un potentiel qui dépasse largement celui des énergies conventionnelles. Sa conversion en des vecteurs utilisables (gaz ou liquide) est une piste privilégiée pour assurer son transport, son stockage et son utilisation en tout lieu. La conversion de l'énergie solaire en vecteur énergétique peut se faire dans les dispositifs appelés réacteurs solaires. Ceux-ci font l'objet d'études depuis plusieurs décennies à l'échelle mondiale et notamment dans les grands centres de recherche disposant des moyens expérimentaux adaptés (DLR (Allemagne), PSI (Suisse), NREL (USA), CNRS-PROMES (France), WIS (Israël)...). À ce jour, la recherche s'est essentiellement concentrée sur des prototypes de petites tailles (1 à 100 kWth). Le laboratoire PSI travaille essentiellement sur deux concepts de réacteurs : un réacteur avec hublot utilisé pour la réduction du zinc [1] mais aussi pour la dissociation du méthane ou encore la gazéification du charbon ou le coke de pétrole (projet avec la société Petróleos de Venezuela SA) ; un autre réacteur de type batch a été mis au point aussi pour des réactions de type gazéification (pneu, boue, paille...) avec l'industriel cimentier HOLCIM [2]. La DLR travaille également sur des technologies utilisant un hublot par exemple pour le réformage du méthane (réacteur sous pression SOLREF [3]) et les cycles thermochimiques (projets HYDROSOL [4]). Les résultats ont montré que ces procédés pouvaient largement contribuer à développer des procédés plus propres et économes en énergies fossiles. Même si aujourd'hui l'énergie solaire à concentration est dans une position difficile dans sa compétition avec l'énergie solaire photovoltaïque, l'apport de chaleur dans les procédés est clairement un domaine de développement non applicable à la technologie photovoltaïque et qui offre de belles perspectives de déploiement. Dans cette optique, le laboratoire souhaite mettre en place une technologie innovante qui permettra de lever les limites des réacteurs en termes d'extrapolation notamment en proposant un réacteur hybride ayant la possibilité de fonctionner en continu.

L'objectif du projet REACSOL est la réalisation d'un réacteur sous flux solaire concentré pour la gazéification de biomasse. La réaction de gazéification est la suivante :



L'intérêt est d'une part l'apport d'énergie solaire pour conduire ces réactions très endothermiques (environ 1.2 MJ/mole de biomasse C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub> à 1000°C) et d'autre part le stockage de cette énergie intermittente sous forme gazeuse facilement utilisable et transportable. La gazéification solaire de la biomasse est un procédé particulièrement pertinent car il nécessite conventionnellement la combustion d'1/3 de la ressource en biomasse pour mener la réaction. Afin de valoriser au mieux la ressource, il apparaît donc particulièrement judicieux de réaliser cet apport de chaleur par apport d'énergie solaire concentrée [5]. Néanmoins, durant les périodes non ensoleillées (nuit, transitoire nuageux), le procédé pourra être hybridé. Le procédé de gazéification solaire permettra donc de convertir la biomasse sous forme d'un carburant gazeux voire liquide (conversion Fischer-Tropsch) utilisable facilement et permettant de stocker l'énergie solaire. L'association de compétences spécifiques de plusieurs laboratoires sur les échangeurs de chaleur (LSHT : Laboratoire des Systèmes solaires Haute Température) et sur la conversion de la biomasse



(LTB : Laboratoires des Technologies de la Biomasse) permet d'envisager le développement d'un prototype de gazéifieur solaire.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Les 4 premiers mois du projet (Septembre-Décembre 2014) ont été principalement consacrés à la recherche bibliographique. En parallèle, des actions plus concrètes ont été lancées. D'une part des essais préliminaires de réactions de gazéification de biomasse en présence d'oxydes métalliques sont définis. D'autre part, la conception d'un premier réacteur (réacteur à jet) a débuté pour la suite de l'étude.

### Étude bibliographique

Les différentes technologies pour la mise en œuvre de la gazéification de la biomasse ont été répertoriées. Il s'agit :

- Des procédés conventionnels : lit fixe (co-courant, contre-courant), réacteur à vis, lit fluidisé, réacteur à flux entraîné.
- Des réacteurs solaires existants se différenciant par le mode de transfert de l'énergie solaire vers les solides réactifs : réacteur solaire par transfert radiatif direct au travers d'un média transparent ou par transfert indirect (une plaque absorbant le flux solaire puis re-transférant essentiellement par conduction/convection vers le réacteur), réacteurs solaire à introduction directe des particules dans des sels fondus, réacteurs solaires à lit fixe ou à lit fluidisé.

L'étude des systèmes existant a montré les différents verrous associés aux différentes technologies. Le laboratoire a choisi la technologie du réacteur à jet [6], peu étudié dans le cadre des réacteurs solaires et adapté à la conversion solaire de biomasse:

- Ce type de réacteur permet la rétention de la biomasse jusqu'à gazéification complète ;
- Mis en œuvre pour optimiser l'homogénéisation thermique du lit, il ne présente pas de problème de défluidisation malgré les différentes tailles de particules ; Une attention particulière sera portée à la mise en œuvre d'une injection de gaz limitant l'établissement de passages préférentiels à travers le lit de particules. L'entraînement vers la zone chaude du réacteur des particules par le gaz injecté devraient assurer une équipartition de l'énergie transférée à ces dernières.
- Un fonctionnement continu peut être envisagé ;
- Le fonctionnement en flux radiatif direct sur les particules (via un média transparent) ou indirect (via une plaque opaque éclairée et ré-émettrice vers la zone réactionnelle) est envisageable et fera l'objet d'une étude comparative ;
- Le temps de séjour des gaz est assez faible mais compte tenu des températures visées (autour de 1200°C) ce point n'est pas pénalisant (risque limité de production de goudrons) ;
- La problématique de la gestion des cendres, des suies et/ou des goudrons (selon le niveau de température atteint) sera également à traiter.



## Essais préliminaires de gazéification de la biomasse en présence d'oxyde

Le projet a pour objectif de définir s'il peut être pertinent de réaliser la réaction de gazéification en présence d'oxydes métalliques. Ceux-ci pourraient jouer le rôle de porteur d'oxygène, de matériaux absorbants le rayonnement, de matériau de lit et éventuellement de catalyseur. L'inconvénient majeur semble être la quantité nécessaire d'oxyde pour obtenir un effet significatif sur la réaction.

Un dispositif expérimental existant au LTB (PYRATES) a été jugé pertinent pour mener à bien les essais grâce à un dispositif de chauffage par induction (**Figure 1**) qui permettra une chauffe rapide proche des conditions obtenues dans un réacteur solaire. Des essais sont planifiés et seront menés avec des échantillons de biomasse seule et des échantillons de biomasse en présence de  $Fe_2O_3$  en quantité variable afin de comparer les résultats et de juger de l'intérêt de l'ajout des oxydes dans le milieu réactionnel.

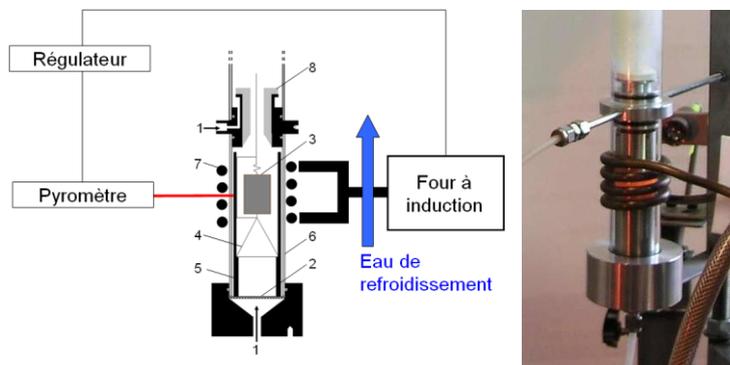


Figure 1 : Dispositif expérimental PYRATES

## Conception du réacteur solaire

Le dispositif de réacteur à jet est schématisé ci-dessous (**Figure 2**). Il s'agit d'un dispositif conique recevant le rayonnement solaire concentré sur la paroi supérieure. Les particules de biomasse sont alimentées par gravité en point haut du dispositif et vont descendre le long des parois coniques puis être refoulées en point bas par le jet de gaz contenant la vapeur d'eau réactive (si l'eau contenu dans la biomasse n'est pas suffisante) et un gaz inerte. Ainsi les particules sont brassées, les échanges thermiques sont favorisés et le temps de séjour de la biomasse est important et assure une consommation maximale. Le laboratoire travaille actuellement sur les plans de détail du dispositif ainsi que sur les matériaux à mettre en œuvre (isolant, paroi du réacteur métallique ou céramique).

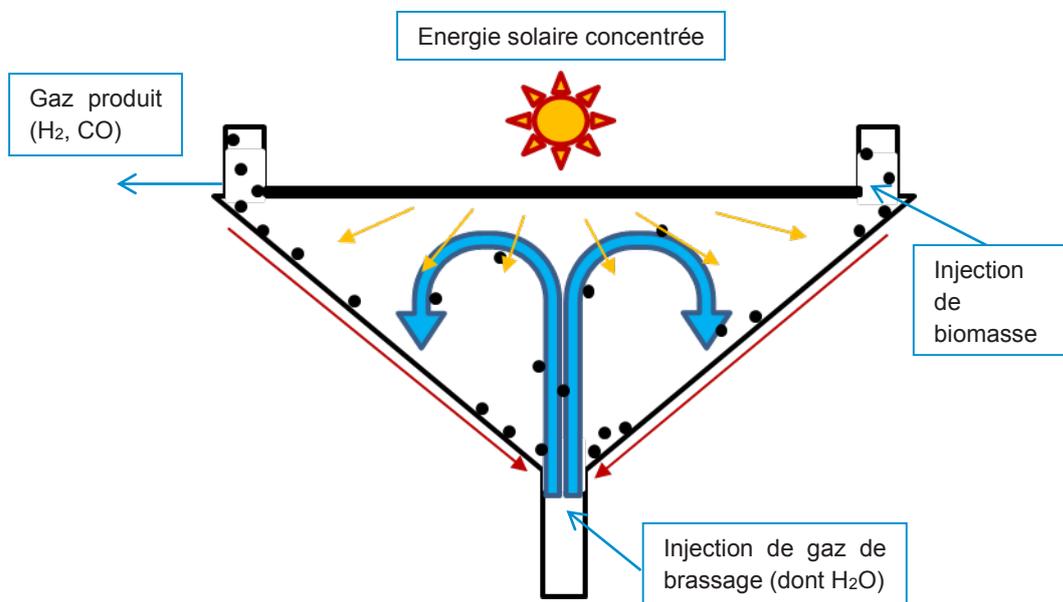


Figure 2 : Représentation schématique d'un réacteur à jet

## BILAN DE VALORISATION

Le premier livrable du projet concernant la synthèse de l'état de l'art et la justification du choix technologique est à paraître premier trimestre 2015.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Un travail expérimental est planifié quant à l'intérêt de l'utilisation des oxydes pour l'apport d'oxygène à la réaction de gazéification de la biomasse. Les premiers résultats qui permettront de définir si la piste est à poursuivre seront bientôt disponibles. La suite du projet se focalisera également sur la conception du réacteur solaire à jet. Des études et modélisations thermiques sont en cours (FLUENT®). Des essais préliminaires sont prévus cet été sur un dispositif existant (réacteur tubulaire) au CNRS-PROMES. Le réacteur à jet sera testé d'ici fin d'année.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Un rapprochement avec le laboratoire Liten-LCA (Laboratoire Composants et Assemblage) est à l'étude pour un soutien sur les aspects mécanique/matériaux et conception de réacteur. Les moyens d'essais du laboratoire CNRS-PROMES serviront à la mise en œuvre du réacteur solaire en conditions réelles sous flux solaire concentré.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Parmi les actions de valorisation à venir, des publications sont prévues avec une première publication sous forme de review des travaux existants et une publication qui fera état des premiers essais de gazéification en présence d'oxydes métalliques. La présentation des travaux en congrès (ex : Solarpaces) est également envisagée.

## RÉFÉRENCES

- [1] A. Steinfeld, M. Brack, Meier A., Weidenkaff A., Wuillemin D, A solar chemical reactor for co-production of zinc and synthesis gas, *Energy*, 33(10), 1998, 803-814.
- [2] N. Piatkowski, C. Wieckert, A.W. Weimer, A. Steinfeld, Solar-driven gasification of carbonaceous feedstock—a review, *Energy & Environmental Science*, 4, 2011, 73-82.
- [3] S. Möller, D. Kaucic, C. Sattler, Hydrogen production by solar reforming of natural gas: a comparison study of two possible process configurations, *Journal of Solar Energy Engineering*, 128(1), 2006, 16-23.
- [4] M. Roeb, N. Monnerie, M. Schmitz, C. Sattler, A.G. Konstandopoulos, C. Agrafiotis, V.T. Zaspalis, L. Nalbandian, A. Steele, P. Stobbe, Thermo-chemical production of hydrogen from water by metal oxides fixed on ceramic substrates, 2006, WHEC 16, Lyon (France).
- [5] M. Puig-Arnavat, E.A. Tora, J.C. Bruno, A. Coronas, State of the art on reactors design for solar gasification of carbonaceous feedstock, *Solar Energy*, 97, 2013, 67-84.
- [6] Erkiaga A., Lopez G., Amutio M., Bilbao J., Olazar M., Steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor with olivine and  $\gamma$ -alumina as primary catalysts, *Fuel Processing Technology*, 116, 2013, 292-299.



PROJETS 2013-2014

# STOCKHIDENS

DÉMONSTRATEUR DE STOCKAGE INTER-  
SAISONNIER POUR LE CHAUFFAGE  
D'UNE MAISON INDIVIDUELLE

AUTEURS : J. WYTTENBACH, G.TANGUY

- Bilan a Décembre 2014, état final
- Référence projet : G2
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/SBST/LSTB
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juin 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Le chauffage et la production d'eau chaude des bâtiments représentent 32.1% du besoin en énergie finale en France. Les capteurs solaires thermiques ont un rendement moyen de 60% et se présentent donc comme une source de chaleur très intéressante pour cette application. Toutefois, le décalage saisonnier entre le besoin de chauffage hivernal et la ressource solaire principalement estivale limite actuellement l'économie réalisable à moins d'être couplé à un dispositif de stockage inter-saisonnier. Le projet StockHidens a pour but de concevoir et réaliser un démonstrateur d'un tel stockage permettant de répondre au besoin de chauffage et de production d'eau chaude sanitaire. La voie thermochimique étant prometteuse à l'échelle de laboratoire par rapport aux contraintes de densité et de durée, cette technologie a été retenue et mise en œuvre dans un procédé complet intégré à une maison expérimentale avec simulation d'occupation, en vue d'une phase de test sur un cycle annuel réel.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Technologie thermochimique et types de réacteurs

Le principe de la thermochimie se base sur des réactions renversables d'hydratation exothermique et de déshydratation endothermique d'un sel. L'équation suivante présente le cas du bromure de strontium ( $\text{SrBr}_2$ ) retenu pour ce démonstrateur en raison de ses performances thermodynamiques :

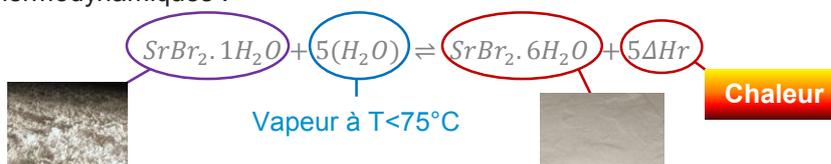


Figure 1 : Équation d'hydratation / déshydratation du bromure de strontium

Cette équation de réaction implique la présence de vapeur d'eau à moins de  $100^\circ\text{C}$  en raison des températures de fonctionnement du chauffage d'un bâtiment ainsi que pour permettre la régénération du stock par des énergies renouvelables comme le solaire thermique. De ce fait, les réacteurs fonctionnent soit en vapeur pure à basse pression, soit en air humide à pression atmosphérique. La seconde option a été retenue pour ce projet en raison de multiples avantages comme l'absence de stock d'eau, d'échangeurs et de source de chaleur basse température, tout en bénéficiant d'échanges convectifs efficaces dans un système de complexité technique moindre. Les défis d'intégration de cette technologie ont donc davantage porté sur la modulation de la puissance thermique des réacteurs et la diminution des consommations auxiliaires de ventilation.



## Principe de fonctionnement hivernal et estival

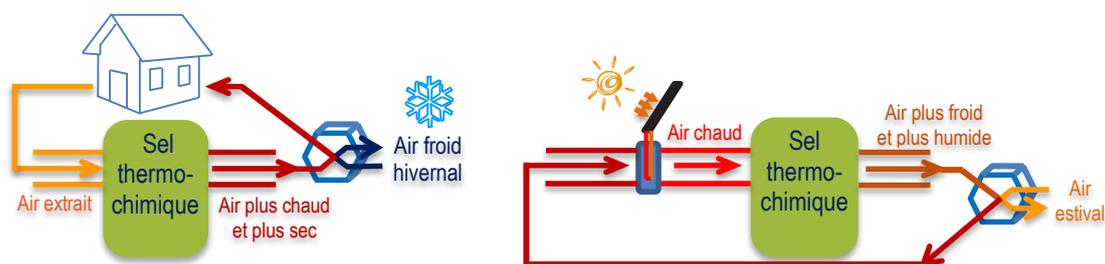


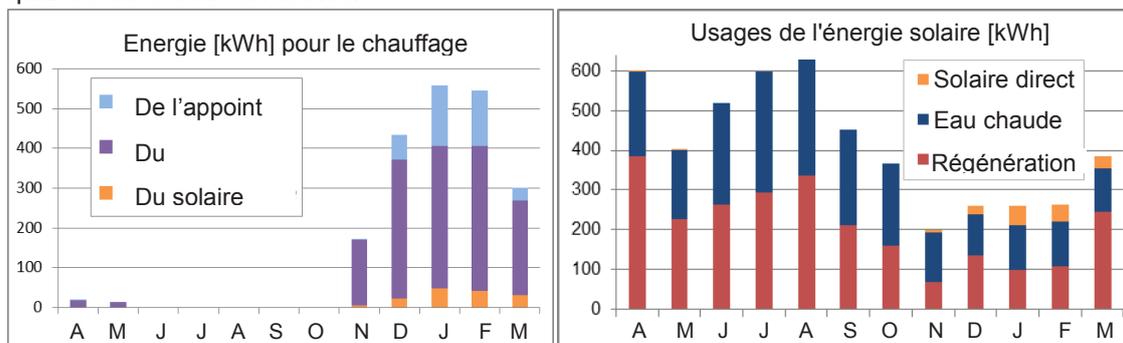
Figure 2 : Fonctionnement du cycle hivernal de restitution et du cycle estival de régénération

En hiver, le flux d'air extrait de la maison traverse le réacteur et l'humidité qu'il contient réagit de manière exothermique avec le sel, de sorte que l'air sortant est plus chaud et plus sec. Son passage dans un récupérateur permet de chauffer l'air neuf entrant dans la maison.

En été, le flux d'air extérieur est surchauffé grâce à une récupération d'énergie et un apport solaire abondant, ce qui abaisse son humidité relative. Il traverse ensuite le réacteur et capte une partie de l'eau contenue dans le sel selon une réaction endothermique.

## Dimensionnement du stock

La quantité de sel nécessaire ne dépend pas seulement du besoin de chauffage et d'eau chaude de la maison. En effet, d'autres paramètres influent, comme la fraction d'énergie solaire utilisable directement (typiquement en mi-saison), la disponibilité et le type d'appoint de chauffage, les caractéristiques du réacteur et sa dépendance aux conditions climatiques. Pour ces raisons, un modèle de réacteur a été développé et affiné avec les résultats expérimentaux d'un module de 1200 kg testé sur banc aérodynamique et thermique. Le système complet et sa régulation ont également été modélisés afin de réaliser des simulations thermiques dynamiques permettant notamment d'étudier la sensibilité de la performance annuelle à la quantité de sel mis en œuvre.



Quantité optimale de sel : 6000 kg de  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Energie stockée : 1580 kWh - Fraction solaire prévisionnelle : 84%

Figure 3 : Bilans énergétiques, dimensionnement du stock

## Architecture des réacteurs

La réaction thermo-chimique peut être réalisée soit sur le lieu du stockage (réacteur intégré) soit en dehors (réacteur séparé). La deuxième solution représente un système de complexité technologique supérieure et de maturité moindre, notamment en raison du transport de matière solide. Le réacteur intégré est donc retenu pour sa robustesse et sa simplicité.

Cependant, l'architecture du stock doit répondre à plusieurs contraintes. En premier lieu, le stock doit être aussi compact que possible, mais la durée annuelle de fonctionnement au-dessus de la température ambiante impose une importante isolation externe. La présence d'une isolation interne permet quant à elle d'optimiser l'inertie du stock grâce à un dimensionnement adapté. D'autre part, les contraintes d'installation et d'emprise au sol limitent la taille et la masse unitaire à déplacer, ce qui implique de répartir le stock en plusieurs modules avec un système de distribution évolué capable de gérer l'allocation des flux et de moduler la puissance. À l'intérieur d'un module, la qualité de la réaction dépend de l'homogénéité du flux, alors que la consommation électrique dépend de la perte de charge.

La conception des réacteurs et du système dépendent donc de ces contraintes, ce qui a conduit à mettre en œuvre plusieurs méthodes et solutions techniques décrites ci-après.

#### Modulation de la puissance de réaction

La puissance d'un réacteur intégré à air humide dépend des conditions climatiques, de l'avancement de la réaction, du débit d'air et du sens de la réaction. Cette puissance doit s'adapter aux variations du besoin de la maison en hiver et de la ressource solaire en été.

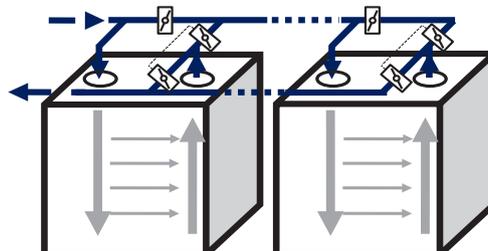


Figure 4 : Système innovant d'allocation des flux

Comme la variation du débit d'air est limitée par la contrainte de perte de charge, la solution technique consiste ici à allouer dynamiquement le flux d'air soit à plusieurs modules en parallèle pour plus de puissance, soit en série pour effacer la dépendance au taux d'avancement. Cette allocation est réalisée par un système innovant permettant toutes les formes de circuit grâce à 3 registres et 2 actionneurs par modules. Lors de périodes de fort ensoleillement, la puissance thermique des capteurs est telle qu'il est également nécessaire de la délester partiellement grâce à la production simultanée d'eau chaude sanitaire en jouant sur la variation des débits d'eau glycolée.

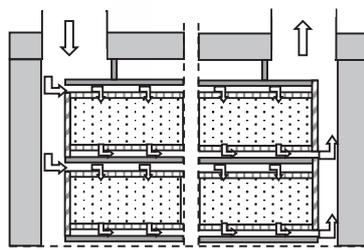


Figure 5 : structure interne d'un réacteur

#### Perte de charge des réacteurs

Un réacteur intégré à air humide est composé de plusieurs étages alimentés en parallèle. D'une part, le débit d'air nominal traversant est une contrainte liée à la puissance de chauffe nécessaire, et d'autre part la quantité de sel contenue dans un réacteur ne peut être ajustée que de manière limitée : la quantité totale du stock est donnée et la multiplication des réacteurs



nuit à la compacité globale. La variable d'ajustement est donc principalement le nombre d'étages dans un réacteur, celui-ci permettant de déduire la quantité surfacique de sel.

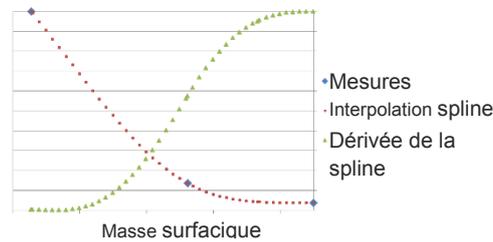


Figure 6 : Perméabilité en fonction de la masse surfacique

D'un point de vue aéraulique, un lit fixe de sel s'apparente à un milieu poreux dont la perte de charge est liée à la hauteur  $e_s$  [m], la vitesse d'air  $\frac{Q}{n \cdot S}$  [m.s<sup>-1</sup>], la viscosité  $\mu$  [Pa.s] et la perméabilité  $k$  [m<sup>2</sup>] selon la relation de Darcy :  $\Delta P = e_s \cdot \frac{Q}{n \cdot S} \cdot \frac{\mu}{k}$ .

La perméabilité  $k$  dépend de l'avancement de la réaction et du nombre de cycle. Une interpolation par splines de la perméabilité mesurée sur des réacteurs de 25, 100 et 1200 kg en état hydraté et déshydraté a permis de définir la géométrie d'un réacteur pour que sa perte de charge ne dépasse pas 336 Pa lorsqu'il est traversé par un débit de 300m<sup>3</sup>/h. Finalement, l'architecture retenue comporte 5 réacteurs constitués de 6 étages de 240 kg chacun, soit un total de 6000 kg de sel hydraté.

Qualité de la distribution interne du flux d'air

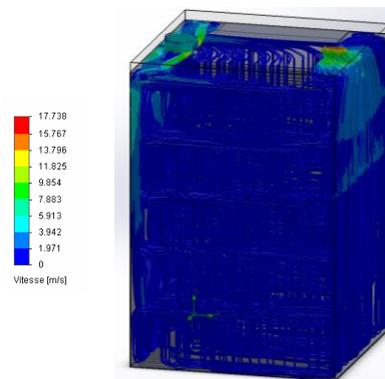


Figure 7 : Simulation CFD d'un réacteur

À l'intérieur d'un réacteur, le flux d'air traverse en canaux parallèles les lits de sel superposés. Ceux-ci comportent une section de passage généreuse mais les orifices vers les distributeurs et collecteur sont décentrés et de bien plus faible surface. Il est donc nécessaire d'étudier deux paramètres de la distribution d'air : la répartition du débit entre étages et l'homogénéité des vitesses sur la surface du lit de sel. Deux simulations CFD ont été réalisées, l'une pour un réacteur complet et l'autre pour un étage. Dans les deux cas, la modélisation se fait en considérant le lit de sel comme un milieu poreux dont les caractéristiques représentent l'état déshydraté, soit le plus défavorable à l'homogénéité de la répartition des flux. Les résultats du calcul avec 3.6 millions de cellules pour le réacteur complet montrent que la répartition est de qualité suffisante.

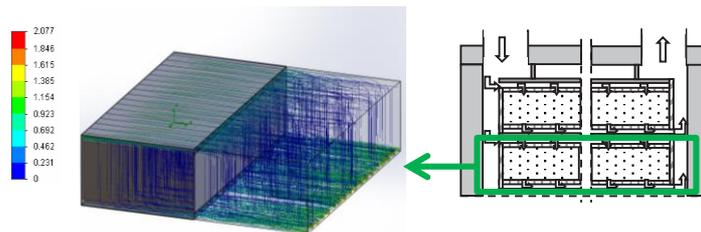


Figure 8 : Simulation CFD d'un réacteur, en coupe partielle

Au niveau d'un étage de réacteur, on s'intéresse à l'homogénéité du flux d'air dans le plan normal à l'écoulement, à différentes hauteurs du milieu poreux représentant le sel. Les résultats montrent que la vitesse maximale atteinte reste raisonnable (de l'ordre de  $2 \text{ m.s}^{-1}$ ), que cette vitesse décroît et croît progressivement respectivement dans le distributeur supérieur et le collecteur inférieur, qu'il n'y a pas de zone morte (non irriguée) dans le milieu poreux équivalent, et que l'écart relatif de débit entre les zones du plan normal reste inférieur à 2%.

### Vues de l'installation



Figure 9 : Vues de l'installation - De gauche à droite : un étage de réacteur en cours de remplissage, un réacteur complet avant isolation, le local de stockage en cours d'installation (2 réacteurs sur 5 présents), la maison expérimentale avec l'appentis dédié au stockage.

### Densité énergétique

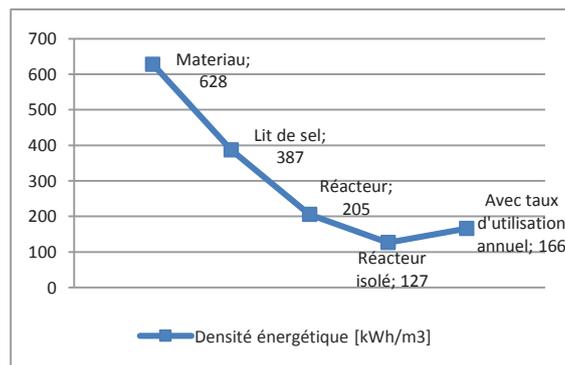


Figure 10 : Densités énergétiques

Le bromure de strontium hexahydraté a une densité énergétique record parmi les matériaux candidats à ce type d'applications. Celle-ci atteint  $628 \text{ kWh/m}^3$  pour le matériau plein, étanche à tout écoulement d'air. Plusieurs facteurs viennent abaisser cette densité au niveau d'un réacteur : la porosité interne et externe du lit granulaire permettant le passage de l'air, les volumes dédiés aux canaux de distribution et l'isolation thermique. Par ailleurs, le taux d'utilisation du stock étant supérieur à l'unité sur un cycle annuel, on peut considérer que la



valeur représentative est celle de l'énergie annuelle fournie par le stock et rapportée au volume, soit dans le cas de ce démonstrateur 166 kWh/m<sup>3</sup>. À titre de comparaison, un stockage sensible en eau est près de 4 fois moins dense pour une application inter-saisonnière.

Cette discussion sur les méthodes de calcul de la densité énergétique montre qu'en l'absence de référentiel normatif, la comparaison des performances de ce démonstrateur à celles d'autres technologies n'est pas triviale, que ce soit pour la densité énergétique ou pour d'autres critères tels que le taux d'économie d'énergie ou le coefficient de performance électrique.

### Coût de l'installation

Le projet StockHiDens ayant pour but de concevoir, fabriquer et exploiter un démonstrateur, les coûts de sous-traitance nécessaires à sa réalisation ne sont donc pas représentatifs d'une fabrication industrielle. Toutefois, l'installation ne comporte que des assemblages simples de tôleries, ainsi que des tuyauteries aéraulique et hydraulique standard. Les pièces tierces spécifiques au système de stockage se résument à 1 ventilateur, 2 échangeurs, 19 registres et le sel thermochimique, en excluant les pièces nécessaires au captage solaire et à la ventilation de la maison. Le meilleur prix pour le sel SrBr<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O étant de 3.4 €/kg, ce dernier occupe une place prépondérante dans le calcul du coût du stock, soit 20400€ pour 6000 kg et 1580 kWh stockés.

Toutefois, si on ramène ce prix à l'énergie, on obtient seulement 12.9 €/kWh. Même s'il s'agit de technologies très différentes, ce coût par kWh est 20 fois inférieur à celui d'un stockage électrochimique. De plus, il existe maintenant des sels composites dont le prix pourrait être à terme 10 fois inférieur au prix du sel de ce démonstrateur. Les perspectives de coût ne semblent donc pas rédhitoires pour cette technologie, mais une étude économique reste nécessaire pour confirmer cette tendance.

### Conclusion

Ce projet a permis de réaliser des avancées particulièrement intéressantes quant à la mise en œuvre d'un stockage thermochimique intersaisonnier capable de couvrir une grande partie des besoins de chaleur d'une maison expérimentale à l'échelle 1, il s'agit en ce sens d'une première mondiale. Des problématiques spécifiques dues à la dimension du stock ont été traitées comme l'allocation dynamique des fluides, la gestion de l'inertie par l'isolation interne et l'homogénéité des flux dans les réacteurs. Plusieurs innovations ont été mises en œuvre au niveau de l'architecture du système et de sa régulation pour exploiter au mieux les caractéristiques spécifiques de la technologie thermochimique. La densité énergétique finale des réacteurs est nettement plus importante qu'avec les technologies concurrentes, et il reste encore un potentiel d'amélioration d'un facteur proche de 4 compte tenu des capacités du matériau. 1580 kWh sont stockés par 6000kg de sel contenus dans 5 réacteurs occupant 12.5m<sup>3</sup>, pour une couverture annuelle prévisionnelle de 84% des besoins de chauffage, et de 74% en comptant l'eau chaude sanitaire. La maison expérimentale est chauffée par ce démonstrateur de stockage inter-saisonnier depuis février 2015. Le premier cycle annuel sera bouclé début 2016.

## BILAN DE VALORISATION

### Brevets

- DD 13707 SD - « Système de circulation fluide pour une installation à plusieurs modules élémentaires de stockage d'énergie » déposé le 03/01/2013



- DD 13488 FB - « Procédés de stockage et de libération d'énergie thermique, réacteur associé et application au stockage intersaisonnier de chaleur solaire » déposé le 04/09/2012
- DD12719 SD – « Système de ventilation et de chauffage d'un bâtiment, à performances améliorées ». Ce brevet a été amélioré en cours de projet en vue de l'extension internationale.

### Thèse

- F. Marias « Stockage inter-saisonnier par voie thermochimique »

### Publications

- Wytttenbach J., Tanguy G., Stephan L.; Thermochemical seasonal storage demonstrator for a single-family house: design, Eurosun 2014 (to be published)
- Tanguy G, Wytttenbach J., Thermochemical seasonal storage demonstrator for a single-family house: simulation and dimensioning, Eurosun 2014 (to be published)
- Marias, F., Neveu, P., Tanguy, G. , Papillon, P. ; Thermodynamic analysis and experimental study of solid/gas reactor operating in open mode ; Energy ; Volume 66, 1 March 2014, Pages 757-765
- Tanguy, G. , Marias, F., Rouge, S., Wytttenbach, J., Papillon, P. ; Parametric studies of thermochemical processes for seasonal storage ; Energy Procedia ; Volume 30, 2012, Pages 388-394

## PERSPECTIVES

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Projets collaboratifs européens :

- SoTherCo, FP7 – L'objectif est de développer de nouveaux couples réactifs et de nouvelles matrices poreuses, puis de réaliser, installer, monitorer et évaluer un système de stockage saisonnier solaire thermochimique modulaire et compact.
- Participation à un consortium pour répondre au call H2020 Eeb6 début 2015 : Stockage compact pour les logements existants.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Rédaction d'un article pour une revue scientifique.



PROJETS 2013-2014

# STA<sup>2</sup>R

## SYSTÈME D'AUTOCONSOMMATION AVANCÉ POUR LE RÉSIDENTIEL

AUTEURS : B. BERSENEFF, A. BIER, B. LAZPITA

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : H9
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/S3E/LSEI-L2S
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juillet 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

La puissance électrique issue de sources renouvelables et injectée sur le réseau dépasse déjà dans certains cas les 30% (cas des DOM) de la puissance totale installée sur le réseau. Cette énergie étant produite de façon intermittente, elle peut déstabiliser le réseau. Pour maintenir l'équilibre production/consommation, l'autoconsommation dans les bâtiments résidentiels et tertiaires permet de diminuer cette puissance injectée sur le réseau. L'autoconsommation offre également un cadre économique avantageux pour les années à venir pour les clients résidentiels et tertiaires. Cela permet enfin à ces clients de sécuriser leur approvisionnement énergétique.

L'offre de systèmes d'autoconsommation est en pleine expansion mais les résultats d'un benchmark réalisés auprès de 37 fabricants montrent que peu de solutions sont technologiquement complètes. Or la solution d'autoconsommation « idéale » se doit de disposer des fonctions suivantes :

- Gestion de la batterie (vieillessement inclus) ;
- Fonctionnement en mode « îloté » (déconnecté du réseau électrique) ;
- Gestion fine de la conversion de l'énergie électrique dans un contexte multi-sources (photovoltaïque, batterie, réseau) ;
- Gestion de la consommation de l'habitat.

L'objectif du projet (**Figure 1**) est de réaliser un démonstrateur à échelle 1 d'un système d'autoconsommation qui comporte un système de stockage électrochimique couplé à des panneaux photovoltaïques, aux appareils électriques de l'installation et au réseau électrique via un convertisseur statique. L'ensemble du système est administré par un système de gestion intelligent de l'énergie, en lien avec une gestion prédictive et réactive des charges de l'habitat (climatisation, chauffage, électroménager etc.).

Les principaux verrous du projet résident dans :

- L'intégration de l'ensemble des composants du système en une seule maquette fonctionnelle ;
- Le développement d'un contrôle/commande pilotant une chaîne de conversion de l'énergie électrique comportant un minimum d'étages de conversion ;
- Le développement d'un ensemble d'algorithmes de pilotage multi-échelles du système (Power Management Module pour le temps réel et Energy Management Module pour la prévision à courte terme) ;
- Le développement d'un algorithme domotique de gestion optimale de l'habitat (gestion de la consommation grâce à un contrôle prédictif des charges et à la gestion de la production via un système de stockage).

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Développement de l'architecture de conversion avancée

La **Figure 1** précise l'architecture globale du système de conversion développé. Cette architecture repose sur l'utilisation de seulement deux étages de conversion au lieu des trois étages généralement observés dans ce genre de système. L'utilisation de seulement deux



étages de conversion permet la réduction des pertes et donc une augmentation du rendement de conversion.

Le contrôle commande développé permet de s'adapter automatiquement à la situation instantanée de l'installation :

- Mode autonome déconnecté du réseau ;
- Mode connecté au réseau avec délestage automatique des charges ;
- Absence de production photovoltaïque ;
- Indisponibilité du stockage ;
- Optimisation de l'utilisation du stockage (prise en compte du vieillissement par exemple) ;
- Fourniture de services système pour le réseau électrique (lissage des pointes, réglage de fréquence, réglage de tension...) etc.

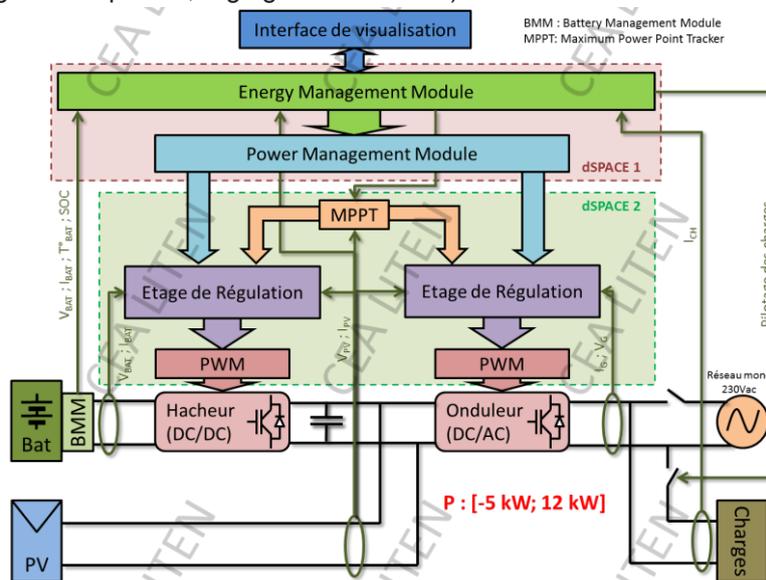


Figure 1 : Architecture du contrôle commande du système

### Avancement de la tâche : 80 %

L'architecture de conversion est définie. Les règles de contrôle rapproché (PMM) ont été définies et testées par simulation.

### Développement des stratégies intelligentes de gestion énergie/puissance

Le système global de pilotage est composé de plusieurs sous-ensembles hiérarchisés selon leurs périodes temporelles d'exécution :

- HEMM : Home Energy Management Module : gestion optimale de l'énergie dans l'habitation. Optimisation globale de l'ensemble des flux d'énergie dans l'habitation (électricité et chaleur) avec un objectif de minimiser les coûts en prenant en compte les tarifs de l'énergie en temps réel et les prévisions de production solaire. Le pas de temps est l'heure.
- EMM : Energy Management Module : gestion des flux d'énergie électrique dans le système d'autoconsommation, de manière à réguler la circulation du flux d'énergie entre la batterie, la production photovoltaïque, les charges et le réseau. Le pas de temps est la minute.

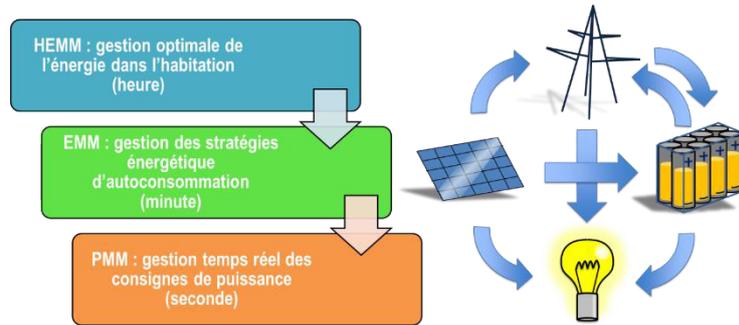
- PMM : Power Management Module : calcul et envoi des consignes de puissances active et/ou réactive à chaque étage de conversion. Le pas de temps est la seconde.

La **Figure 2** illustre la hiérarchisation des ces trois modules.

### Avancement de la tâche : 75%

Les algorithmes PMM sont aujourd'hui codés et sont prêts à être mise en œuvre dans la maquette.

Figure 2 : Stratégies de gestion des flux énergétiques du système



### Construction d'une maquette à puissance réelle

Une maquette à puissance réelle ( $P = 12\text{kW}$ ) permet d'évaluer le fonctionnement de :

- L'électronique de puissance (fonctionnement de la topologie retenue) ;
- De la commande rapprochée (MLI, régulations de courant/tension, synchronisation avec l'onde du réseau) ;
- De la commande éloignée (PMM, EMM, HEMM) ;
- Du comportement d'une batterie connectée à une alimentation à découpage sous plusieurs régimes de fonctionnement.

Ces résultats serviront de point de départ pour améliorer la technologie progressivement :

- Nouvelles lois de commande ;
- Nouvelles topologies ;
- Nouveaux semi-conducteurs ;
- Compacité ;
- Rendement ;
- Coût.

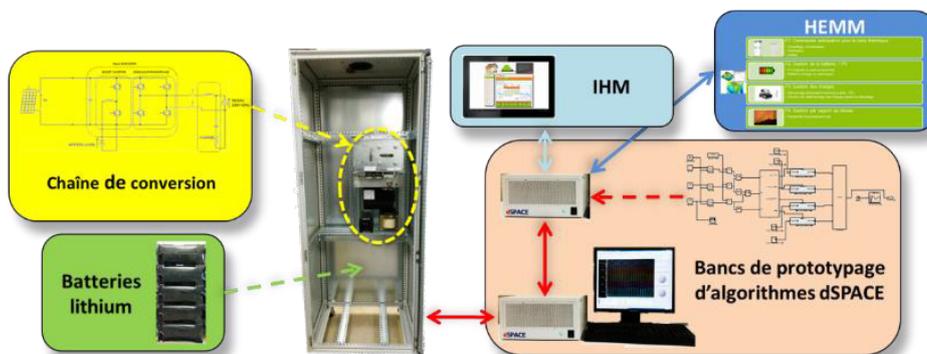


Figure 3 : Schéma de principe de la maquette du système d'autoconsommation

### Avancement de la tâche : 50%

La maquette est en cours de montage. Une interface de visualisation de l'ensemble du système a été développée. Cette interface fait appel aux dernières technologies web existantes (HTML5, MySQL, etc.).

Figure 4 : Interface de visualisation et de contrôle



## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Finalisation des tâches en cours :

- Mise en œuvre du contrôle commande de la chaîne de conversion et tests in situ sur la maquette ;
- Terminer le développement des stratégies énergétiques de gestion intelligente, les mettre en œuvre dans la maquette et les évaluer ;
- Finaliser le montage de la maquette.

L'objectif premier est de mettre en œuvre un système de consommation à échelle 1 fonctionnel et ouvert. L'objectif final est de disposer d'une plate-forme d'évaluation d'algorithmes de gestion des systèmes d'autoconsommation. Cette réalisation est rendue possible par l'utilisation de cibles de prototypage rapide en temps réel dSPACE.



PROJETS 2013-2014

# VEHY-LOCO

RÉALISATION DE CHAINES COMPLÈTES  
HYBRIDÉES AVEC UNE TECHNOLOGIE  
D'ACCUMULATEUR LFP/G

AUTEURS : S. FIETTE, F. DEWULF

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : H10
- Laboratoires impliqués : L2M/LRA/LSEC/LER/LQS/LCGE/LEED
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juillet 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Pour une chimie de batterie donnée, différents types de cellules du même format peuvent être réalisées, offrant plus ou moins d'énergie ou de puissance. Les packs batterie de véhicules électriques sont généralement conçus en réalisant une matrice homogène de cellules électrochimiques identiques. L'objectif du projet VEHY-LOCO est d'étudier l'intérêt d'associer au sein d'un même pack batterie différents types de cellules LiFePO<sub>4</sub> (énergie et puissance). L'idée étant d'utiliser chaque type de cellule pour répondre aux sollicitations pour lesquelles elles sont les plus adaptées (typiquement, utiliser les cellules puissance pour répondre aux pics de puissance, et les cellules énergie pour assurer la puissance moyenne et l'autonomie). Le projet doit notamment étudier si un pack batterie hybride est potentiellement plus économique qu'un pack constitué de cellules homogènes.

Pour cela, le projet se découpe en deux lots principaux :

- Un lot consistant à développer de nouvelles cellules au format automobile (50125), avec une chimie LFP dans différents compromis énergie / puissance. Les cellules doivent être fabriquées avec des moyens proches de la série et la maturité des cellules doit être validée sur différents aspects :
  - Performance
  - Durabilité en cyclage
  - Vieillessement calendaire
  - Comportement sécuritaire lors d'essais abusifs
- Un lot consistant à étudier par modélisation l'intérêt de la réalisation de packs hybrides. L'approche retenue consiste à intégrer la notion de vieillissement des cellules dans l'étude. L'idée étant d'évaluer si l'association de différents types de cellules permet de minimiser globalement le vieillissement des cellules et donc au final d'offrir une solution avantageuse économiquement.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Développement cellules

Un travail important a été mis en œuvre sur la thématique développement de cellules avec pour objectif d'optimiser des définitions de cellules soit de forte énergie ou soit de forte puissance.

Identification des cibles pour le développement de 2 nouvelles versions d'accumulateurs 50125 au LFP/Graphite

Dans un premier temps, il a été identifié les cibles atteignables d'une part en terme d'Énergie (vers 125 Wh/kg) et d'autre part en terme de Puissance (> 2000 W /kg).



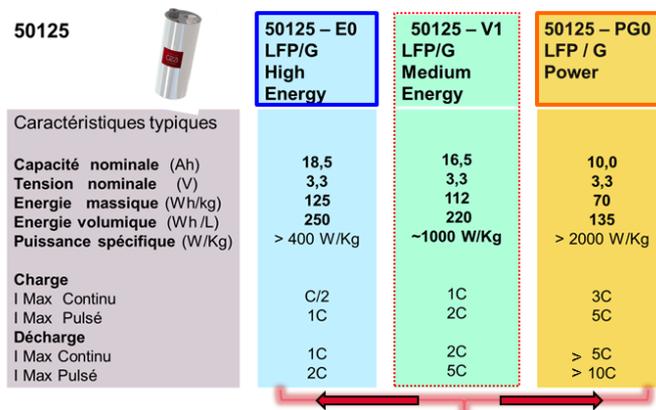


Figure 1

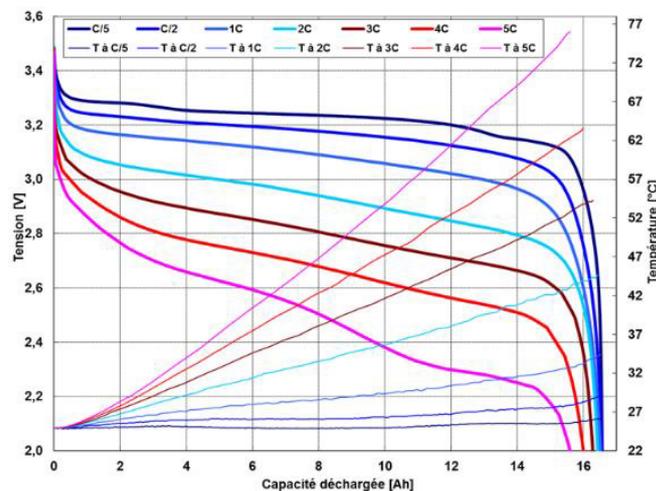
### Travaux réalisés concernant le développement d'un accumulateur de forte Energie (type E0)

Les cellules de forte énergie, nommées E0, ont été développées en travaillant principalement sur les points suivants :

- Augmentation des grammages (-) et (+) de +30% par rapport à ceux de la version 50125 V1 de moyenne énergie à 16,5Ah ;
- Diminution des porosités de chacune des électrodes, ce qui permet de diminuer les épaisseurs de chacune des électrodes et ainsi augmenter la longueur des électrodes introduites dans le volume de la cellule 50125 ;
- Utilisation de séparateur plus fins.

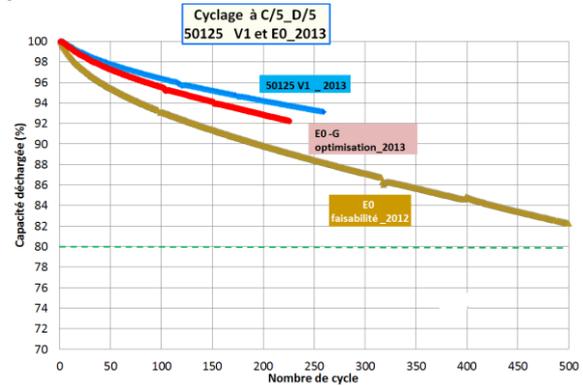
Le développement s'est déroulé en plusieurs étapes (cellules E0-D, E0-E et E0-F), jusqu'à aboutir à la série E0-G intégrant l'ensemble des optimisations identifiées suite aux précédents essais .La capacité de cette série s'établit à 18Ah environ. Une autre voie d'optimisation de la densité d'énergie embarquée dans le format 50125 a consisté à réaliser des gains en volume interne disponible dans la cellule 50125 en optimisant certaines parties du boîtier mécanique. La série identifiée E0-H comporte une hauteur d'électrodes augmentée de près de 5%, ce qui a permis d'obtenir une cellule 50125 optimisée de 19,2Ah. Des essais de caractérisation à différents régimes en décharge à +25°C ont permis de valider l'aptitude de cette version à décharger sous un courant continu jusqu'à 5C (= 80 A) (**Figure 2**) :

Figure 2 : Performance des cellules E0-G à différents régimes de décharge



Nous avons pu constater un échauffement en cours de décharge relativement faible ( $\Delta T < 10^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à 1C en décharge continue. Pour des régimes de décharge sous courant continu supérieur à 1C, l'échauffement est important et aura pour conséquence d'impacter la durée de vie en cyclage de l'accumulateur. Le suivi du comportement en cyclage à régime de charge à C/5 et décharge à C/5 nous a permis de constater une nette amélioration en vieillissement de cette série de cellules 50125 E0-G optimisée (**Figure 3**) : le pourcentage de capacité perdue après 250 cycles est inférieur de 3% à la perte en cyclage constatée sur une série E0 dite « faisabilité 2012 » identifiée au début du projet VEHY-LOCO.

Figure 3 : Graphe présentant l'évolution du SOH = % capacité déchargée par rapport à la capacité initiale à fin 2013



Ci-après (**Figure 4**) est présentée la mise à jour des résultats en performances électriques obtenus à fin 2014 sur la cellule d'Énergie optimisée type 50125 E0-G.

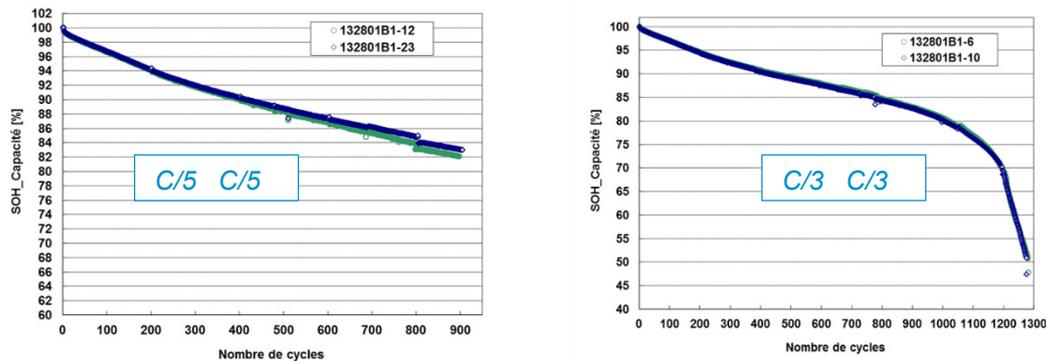


Figure 4 : Graphe présentant l'évolution du SOH \_capacité (%) de 2 cellules 50125 E0-G au cours des cyclages à régimes C/5 C/5 et C/3 C/3.

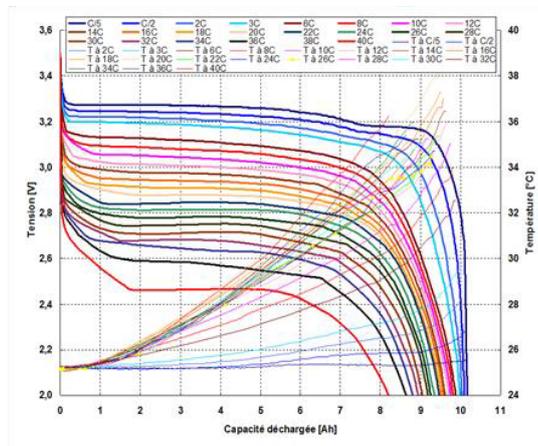
Ces résultats nous ont permis de confirmer le bon comportement en cyclage qui apparaissait déjà fin 2013 sur E0-G (200 cycles réalisés à Fin 2013). Une SOH\_capacité (%) supérieure à 80% est atteignable à 1000 cycles réalisés à régime C/5\_C/5. D'autre part, on constate qu'à régime plus rapide de C/3\_C/3 et au-delà de 1000 cycles complets réalisés la dégradation de la cyclabilité de la cellule 50125 E0-G s'accélère. Il sera donc intéressant de vérifier si c'est également le cas à plus faible régime de C/5\_C/5.

Travaux réalisés concernant le développement d'un accumulateur de forte puissance (type PG0)



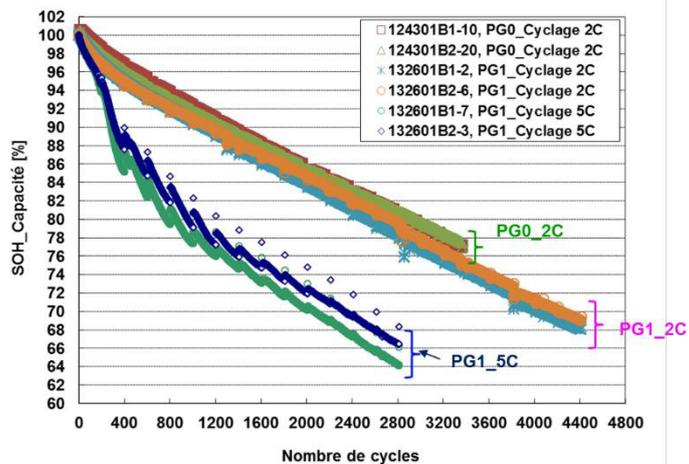
Un premier design de cellule 50125 de puissance nommée PG0 (avec des électrodes de faible grammage et par conséquent de faible épaisseur) a été défini avec une surface d'électrodes augmentée de près de 80% par rapport à la surface des électrodes (-) et (+) de la version 50125 V1 dite de moyenne puissance. L'augmentation de surface des électrodes ayant pour effet de diminuer significativement la résistance interne des cellules, ce qui permet de décharger sous fort courant avec une chute de potentiel relativement limitée. Les cellules obtenues ont une capacité proche de 10,0Ah et les caractérisations à différents régimes de courant en décharge ont montré une très bonne aptitude à décharger sous des forts courants jusqu'à 400A.

Figure 5 : Graphe de caractérisation en décharge jusqu'à 40C à +25°C



Une **recherche d'optimisation de la cellule PG de Puissance** a été réalisée au cours du 4<sup>ème</sup> trimestre 2013. Une version dite 50125 PG1 de capacité 12,5Ah et d'énergie spécifique à 82 Wh/kg a été définie. Un très bon comportement au vieillissement en cyclage a par ailleurs pu être mis en évidence sur ces cellules 50125 PG0 et PG1.

Figure 6 : Graphe de comparaison présentant l'évolution du SOH capacité (%) entre 2 cellules 50125 PG0 et 2 cellules 50125 PG1 au cours d'un même cyclage N°2 à régime 2C\_2C. Egalement comparaison de la performance en cyclage des cellules 50125 PG1 en fonction des régimes de décharge appliquées soit 2C soit 5C.



En conclusion, nous pouvons confirmer sur la base de ces résultats que :

- La cellule 50125 LFP/G de puissance présente une très forte aptitude à cycliser sur la durée : 2600-2800 cycles atteignables à SOH80% et plus de 5000 à 5500 cycles possibles avec le maintien d'un SOH supérieur à 60%.
- L'augmentation du courant de décharge de 2C à 5C mène à une dégradation plus rapide au cours des 500 premiers cycles de la capacité restituée. Cependant, il est aussi possible de cycliser plus de 3000 cycles avec maintien d'un SOH supérieur à 60%
- Il sera intéressant de constater qu'une valeur de SOH de capacité à 60% pour la version 50125 PG1 12,5Ah correspond à ~ 7,5Ah de capacité restituée ou encore un équivalent en SOH de capacité à 75% pour la version 50125 PG0 précédente à 10Ah.
- La version PG1 est plus performante en terme de valeur de capacité restituée à nombre de cycles identiques à régime équivalent, ici 2C\_2C, que la version PG0.
- Enfin, au cours de ces différents essais de cyclage, nous avons noté une très bonne stabilité de la résistance interne des cellules de puissance type PG0 et PG1 qui peut cependant commencer à augmenter significativement en dessous d'un niveau d'un SOH de capacité de 80%.

Du côté du comportement sécuritaire de ces cellules de puissance PG, des essais abusifs de type surcharge sous courant de 40A et de court-circuit externe sous résistance 1 mOhms ont été réalisés et les résultats obtenus montrent une grande stabilité de l'électrochimie LFP/graphite utilisée en configuration électrochimie de puissance.

### Étude de l'hybridation

Des cellules ayant été développées à différents compromis énergie / puissance, une étude a ensuite été réalisée en vue d'étudier l'intérêt d'associer différents types de cellules au sein d'un même pack batterie de véhicule électrique.

#### Modélisation thermique et durabilité des packs batterie

Comme évoqué en introduction, l'étude de l'hybridation nécessite d'être en mesure de prédire l'évolution thermique et le vieillissement d'un pack batterie. Un travail important a donc été réalisé dans ce but dans le cadre du projet VEHY-LOCO. Un modèle thermique nodal a été introduit et été couplé au modèle électrique du pack batterie. On peut alors considérer différentes conditions climatiques ambiantes et en déduire pour un profil d'usage donné (profils de vitesse, types de recharges, ...) la sollicitation appliquée au pack batterie en termes de distribution croisée du temps passé par classes de température et de SOC. L'utilisation de modèles de vieillissement semi empiriques déterminés à partir d'essais sur des cellules permet alors de prédire l'évolution des performances du pack et donc sa durabilité.

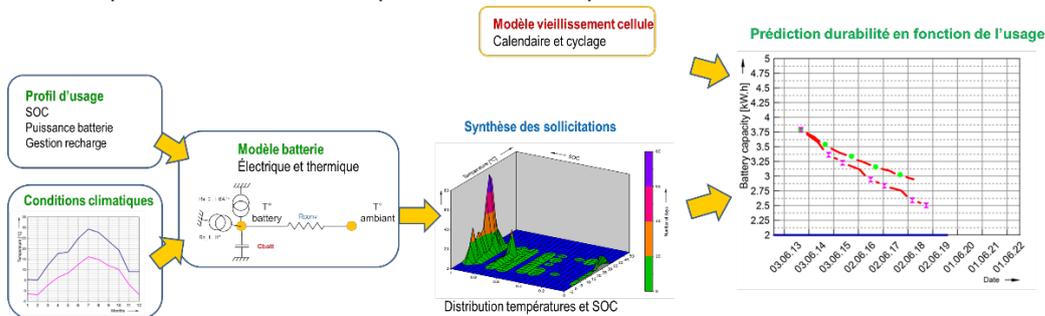


Figure 7 : Démarche de prédiction de durabilité d'un pack batterie



Une flotte de véhicules électriques utilisés en conditions réelles a par ailleurs été utilisée afin de valider les modèles décrits ci-dessus.



Figure 8 : Véhicules électriques utilisés dans le cadre de VEHY-LOCO

### Simulation de packs hybrides – stratégies de gestion

L'étude de l'hybridation s'est concentrée sur un pack hybride conçu pour permettre à un véhicule électrique de 740 kg d'enchaîner une série de 12 cycles Hyzurb (profil de roulage de type urbain).

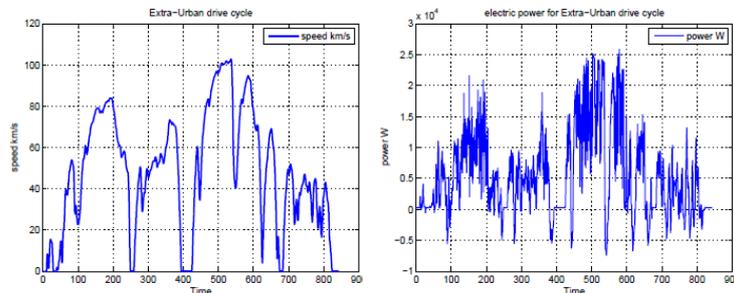
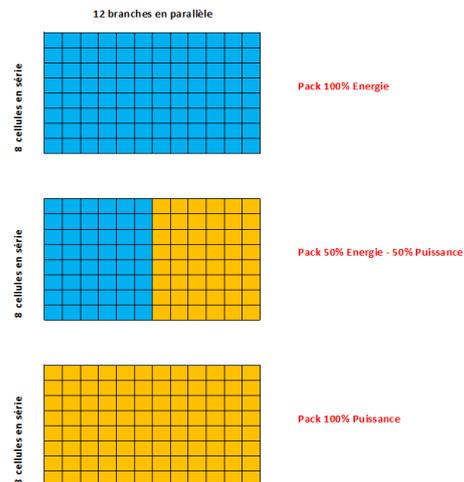


Figure 9 : Profil de vitesse d'un cycle Hyzurb et profil de puissance DC résultant après simulation énergétique du véhicule

Figure 10 : Représentation schématique de packs à différents taux d'hybridation



Le dimensionnement du pack batterie hybride est fait de telle façon que :

- Le nombre de cellules en série est fixé à 8 ;
- Le nombre de branches en parallèle est constant (12 branches au total), ce qui correspond à un volume pack constant ;
- Un pack entièrement constitué de cellules puissance répond au besoin en termes d'énergie.



On définit le taux d'hybridation comme étant le rapport entre le nombre de branches de cellules de types énergie sur le nombre de branches total du pack batterie. L'étude a été menée en considérant deux types de cellules LiFePO4 de technologie CEA développées dans le cadre du projet VEHY-LOCO :

- La cellule typée « énergie », nommée E0 ;
- La cellule typée « puissance », nommée PG1.

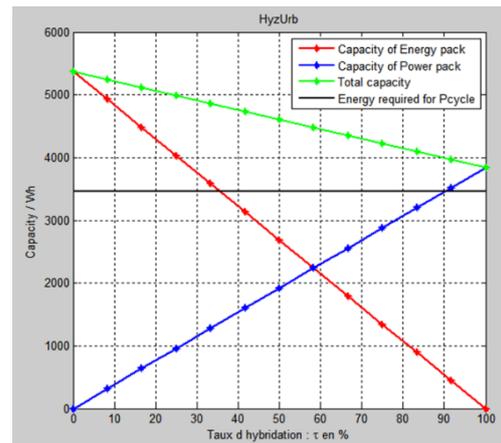
	E0-G	PG1
<b>Résistances</b>	R= 7 mΩ	R= 4.3mΩ
<b>Capacité nominale</b>	17.5 Ah	12.5 Ah

Tableau 1 : Caractéristiques électriques des cellules considérées dans l'étude

Le pack batterie ainsi considéré comporte donc un certain surdimensionnement par rapport au besoin énergétique représenté par la réalisation de 12 cycles Hyzurb :

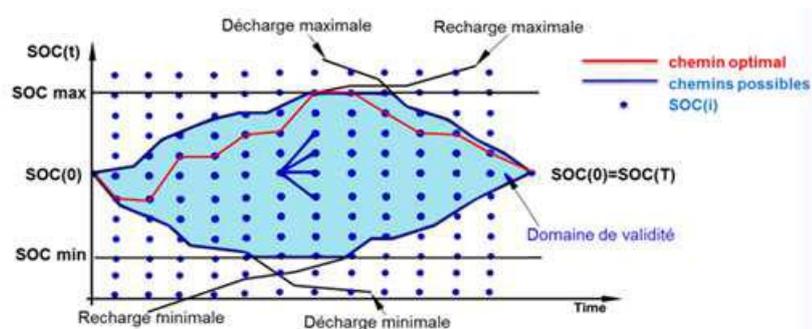
- La réalisation de 12 cycles Hyzurb nécessite une énergie de 3,4 kW.h ;
- Un pack 100% puissance offre une énergie de 3,8 kW.h (soit un surdimensionnement de 12%) ;
- Un pack 100% énergie offre une énergie de 5,3 kW.h (soit un surdimensionnement de 56%).

Figure 11 : Besoin énergétique et énergie du pack hybride en fonction du taux d'hybridation



Un algorithme de détermination de la stratégie optimale de gestion a été mis en place afin d'optimiser l'utilisation d'un pack batterie hybride quel que soit le taux d'hybridation choisi (méthode de programmation dynamique).

Figure 12 : Élaboration du parcours optimal du SOC du module batterie de puissance



Le critère d'optimisation choisi est le suivant :

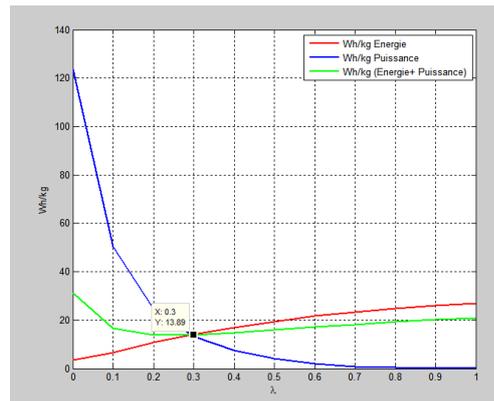
$$C = (1 - \lambda) \times \frac{PE_{thermique}}{Masse_E} + \lambda \times \frac{PW_{thermique}}{Masse_W}$$

Avec :

- $\lambda$ , un paramètre compris entre 0 et 1,
- $\frac{PE_{thermique}}{Masse_E}$ , le dégagement thermique massique au sein de la partie « énergie » du pack,
- $\frac{PW_{thermique}}{Masse_W}$ , le dégagement thermique massique au sein de la partie « puissance » du pack.

Considérant un profil global de puissance électrique à assurer par le pack hybride, la stratégie détermine à chaque pas de temps quelle puissance tirer sur la partie puissance et sur la partie énergie, de façon à minimiser au global le critère C sur le cycle de roulage. Minimiser le critère C revient à minimiser le dégagement thermique massique au sein de la batterie. Selon le paramètre lambda choisi, on peut choisir de privilégier la diminution de la charge thermique de la partie énergie ou de la partie puissance et donc équilibrer le dégagement thermique massique au sein des deux parties du pack, ce qui doit permettre d'homogénéiser les phénomènes de vieillissement.

Figure 13 : Balayage du paramètre lambda pour un taux d'hybridation fixé de 25 %



Le diagramme ci-contre (**Figure 13**) illustre le résultat d'un balayage du paramètre lambda pour un taux d'hybridation de 25 %. Les courbes représentent les dégagements thermiques au sein de chaque partie du pack. On constate qu'il existe un lambda optimal pour lequel les courbes bleue et rouge se croisent. Les charges thermiques des parties énergie et puissance sont alors équivalentes.

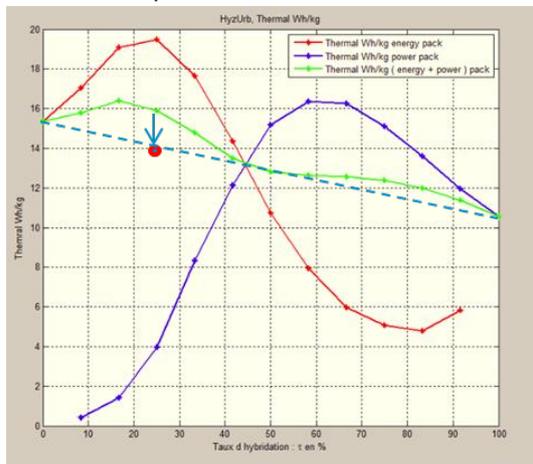


Figure 14 : Balayage du taux d'hybridation pour une valeur constante du paramètre lambda (0,5)



Sur la **Figure 14**, un balayage de taux d'hybridation a été réalisé pour un lambda constant égal à 0,5. Sur cette figure a été ajouté le point optimal déterminé précédemment pour un taux d'hybridation de 25 % avec un lambda égal à 0,3. On constate que le dégagement thermique au sein des packs homogènes dépend naturellement du type de cellule :

- Un pack entièrement constitué de cellules énergie subit un dégagement thermique de 15,3 W.h/kg ;
- Un pack entièrement constitué de cellules puissance subit un dégagement thermique de 10,6 W.h/kg, soit 31 % de moins que pour le pack 100 % énergie.

Il semble par ailleurs, qu'après optimisation du paramètre lambda, un pack hybride subisse un dégagement thermique massique intermédiaire :

- Pour un taux d'hybridation de 25 %, et avec un lambda égal à 0,3, on a un dégagement thermique de 13,9 W.h/kg dans les deux parties du pack ;
- Le paramètre lambda égal à 0,5 est peu éloigné de l'optimum pour un taux d'hybridation de 42 %. Le point optimal sera donc peu éloigné de la droite en pointillé reliant les deux points extrêmes (0 et 100 % d'hybridation).

Une optimisation du paramètre lambda serait donc nécessaire pour les autres taux d'hybridation en vue de fusionner les courbes bleue et rouge. On pressent qu'au final, la courbe verte sera monotone et sera assez proche d'une droite.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Les développements de cellules optimisées soit de type énergie soit de type puissance permettent de capitaliser de solides connaissances concernant le comportement électrochimique en cellule cylindrique du couple LFP/graphite. Ces connaissances pourront servir de référentiel dans le cadre de nouveaux projets pouvant mettre en œuvre d'autres dimensionnements de cellules en fonction des besoins spécifiques des applications visées. Un important travail a été mené concernant l'élaboration d'une stratégie de gestion optimale d'un pack hybride. Cette stratégie permet d'optimiser l'utilisation de la partie énergie et de la partie puissance d'un pack hybride afin d'avoir au final une sollicitation thermique équivalente pour chaque partie en vue d'avoir un vieillissement homogène. Il est intéressant de voir que les caractéristiques du pack hybride évoluent de manière particulièrement continue et monotone en fonction du taux d'hybridation.

Au final, grâce à l'emploi de cette stratégie, l'hybridation peut être vue comme un moyen de réaliser des packs batterie à un compromis énergie/puissance intermédiaire entre ce que serait un pack entièrement constitué de cellules énergie et un pack entièrement constitué de cellules puissance. L'hybridation pourrait donc être vue comme une alternative à la réalisation d'une cellule batterie optimisée pour une application donnée. Dans le cas où le cdc d'autonomie conduit à une énergie située à un niveau intermédiaire entre un pack 100% puissance et un pack 100% énergie, l'hybridation est donc un moyen de minimiser la sollicitation thermique au sein du pack par rapport au pack 100% énergie. D'ici la fin du projet, l'étude va être complétée par des calculs thermiques et par une étude de vieillissement, qui permettra de confirmer si, également sur ces aspects, l'hybridation donne des résultats intermédiaires à des packs homogènes. L'association de ces résultats à des études de coût de fabrication des différents types de cellule pourra permettre d'évaluer l'intérêt technico économique de l'hybridation.



Enfin, cette étude n'a pas pris en compte certains paramètres pouvant atténuer l'intérêt de l'hybridation. C'est notamment le cas de l'électronique de puissance et de gestion qui devraient être associées à un pack hybride (aspects rendement, impact sur le volume et la masse). Le packaging nécessaire à la réalisation de deux modules distincts (module énergie / module puissance) peut également avoir un impact négatif sur la densité d'énergie et de puissance du pack. Ces aspects pourraient faire l'objet d'études plus approfondies sur la thématique de l'hybridation.

## BILAN DE VALORISATION

### Publications

- Multiscale Phase Mapping of LiFePO<sub>4</sub>-Based Electrodes by Transmission Electron Microscopy and Electron Forward Scattering Diffraction - Donatien Robert, Adrien Boulineau, Cyril Cayron - VOL. 7 ' NO. 12 ' 10887–10894 ' 2013 - www.acsnano.org.
- Calendar aging of commercial graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell – Production capacity fade under time dependent storage conditions – Sébastien GROLLEAU, Arnaud DELAILLE, Hamid GUALOUS, Phillipe Gyan, Renaud REVEL, Julien BERNARD, Eduardo REDONDO-IGLESIAS, Jérémy PETER – Journal of Power Sources – Volume 255, 1 June 2014, page 450-458.

### Brevets

N° DD	Date dépôt	Titre
<b>dd15066</b>	e.n : 14 50361	Batterie lithium-ion (li-ion) à capacité augmentée par augmentation de la hauteur disponible à l'intérieur du boîtier
<b>dd14976</b>	e.n : 14 50346	Accumulateur électrochimique avec boîtier et borne de sortie en alliage d'aluminium, pack-batterie et procédé de réalisation associé
<b>dd15365</b>	e.n :14 55 835	Accumulateur électrochimique de conception mécanique améliorée équipé d'un couvercle plat avec profil rainuré

Tableau 1

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

### Publications

- Publication sur les résultats d'étude de l'intérêt de l'hybridation de pack batterie.



PROJETS 2013-2014

# PROLION

PROTECTION DE MATÉRIAUX  
D'ÉLECTRODE POSITIVE À HAUT  
POTENTIEL POUR DES BATTERIES LI-ION  
À HAUTE DENSITÉ D'ÉNERGIE

AUTEURS : P. DUMAZ, C. ROSSIGNOL, A. MANTOUX, R. BOUCHET

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : H11
- Laboratoires impliqués : LEPMI/SIMAP
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Octobre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Afin d'augmenter la densité d'énergie des batteries Li-ion, une solution prometteuse consiste à utiliser des matériaux d'électrode positive à haut potentiel (4,5 à 5,2 V vs Li+/Li). Cependant, les électrolytes liquides ne sont pas stables dans ces conditions et leur dégradation à la surface du matériau d'électrode positive provoque une diminution du rendement faradique et une chute rapide de la quantité d'énergie stockée. Très récemment, des travaux ont montré que la formation d'une couche mince d'oxyde, tel qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , par ALD permettait d'améliorer les performances en cyclage. L'idée est qu'une couche ultra-mince d'alumine déposée par ALD joue le rôle d'un film tampon (couche passive naturelle) venant limiter la réactivité interfaciale. Comme le domaine du stockage électrochimique est ultra compétitif, de nombreux travaux ont été lancés dans le monde pour explorer tout azimut le potentiel des couches minces protectrices produites notamment par ALD. Cependant, de nombreuses questions fondamentales restent ouvertes sur les mécanismes de protection de telles couches ultraminces (<5nm), et notamment son influence sur les transferts de charges ioniques et électroniques. Par ailleurs, principalement l'alumine a été étudiée, alors que d'autres oxydes tels que les oxydes de titane et de vanadium plus pertinents en termes de conduction ionique, conduction électronique pourraient permettre des améliorations significatives. Ce projet s'inscrit dans cette problématique et s'appuie sur les compétences du LEPMI s'agissant de l'élaboration de matériaux sous forme massive et de couches minces texturées par atomisation électrostatique (ESD), de la mise en forme d'électrode composite et enfin de la caractérisation de leur comportement électrochimiques et sur l'expertise du SIMaP concernant le dépôt de couches d'oxydes nanométriques obtenues par ALD. Nous souhaitons centrer notre étude sur des matériaux haut potentiel de type  $\text{LiMPO}_4$  avec  $M = \text{Co}, \text{Ni}$  (4,8, 5,2 V vs Li+/Li) et sur des revêtements protecteurs conformes d'oxydes métalliques (aluminium, titane, vanadium, tantale) obtenus par ALD. La première partie de notre étude sera menée sur des matériaux modèles (matériaux actifs en couche mince obtenus par ESD), afin de comprendre les mécanismes aux interfaces et de relier ces propriétés interfaciales à la nature et à la structuration de la couche nanométrique d'oxyde. Cette étude, sur matériaux modèles, permettra de sélectionner la nature et les conditions d'élaboration des dépôts les plus adaptés aux propriétés visées. Les dépôts optimisés seront alors réalisés sur des électrodes composites volumiques, pour évaluer l'impact de la structuration de l'électrode, de la présence de liant polymère et d'additif conducteur électronique sur les propriétés structurales et électrochimiques du dépôt et sur les performances électrochimiques du système

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Notre étude s'est focalisée, dans un premier temps, sur l'élaboration de films minces modèles de  $\text{LiCoPO}_4$ , matériau à haut potentiel (4.8V vs Li/Li+) de type olivine. Les dépôts des couches ont été réalisés en utilisant la technique d'atomisation électrostatique (ESD) à partir d'une solution de précurseurs, sur des substrats acier inox, servant ensuite de collecteurs de courant dans la batterie. Les conditions de dépôt par ESD ont été optimisées afin d'obtenir des couches minces denses, de 1 à 6  $\mu\text{m}$ , en contrôlant les paramètres du procédé (température du substrat, débit de la solution des précurseurs, distance aiguille/substrat, temps de dépôt...) et les paramètres physico-chimiques de la solution (nature des solvants et des précurseurs...). Chaque dépôt a subi un traitement thermique de 2 heures à 700°C sous Ar. Les caractérisations structurales des matériaux (cristallinité, présence d'impuretés...) ont été



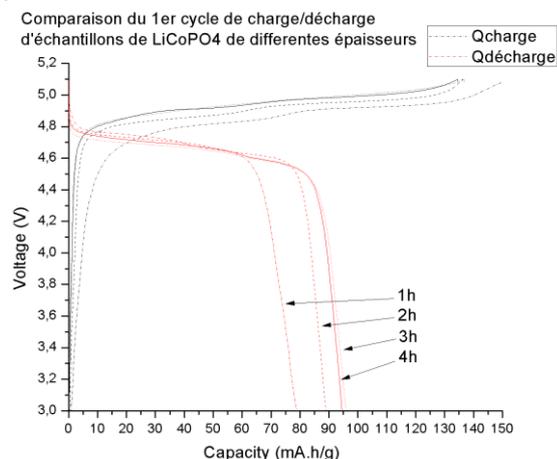
déterminées par couplage des analyses par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. La diffraction des rayons X a confirmé la phase  $\text{LiCoPO}_4$ . Cependant, des traces d'oxydes de fer ont été caractérisées par spectroscopie Raman. Le traitement thermique active la diffusion du fer du substrat (acier inox) vers le matériau actif. De nombreuses solutions ont été envisagées pour s'affranchir de ce problème mais aucune n'est viable jusqu'à présent. En effet, une oxydation parasite a été observée avec les substrats silicium ou carbone vitreux protégés par une couche de Pt ou Au/Pd déposée par PVD. Il n'est pas possible d'utiliser des substrats aluminium ( $660^\circ\text{C}$ ), car leur température de fusion est inférieure à celle de cristallisation de  $\text{LiCoPO}_4$ . Enfin, les dépôts sur des substrats en or ne sont pas adhérents.

Le comportement électrochimique du matériau en fonction de son épaisseur et de sa morphologie a été étudié. Les batteries sont montées en pile bouton, avec un électrolyte commercial LP30, des séparateurs de type viledon et celgard, et du lithium métal comme référence.

Les tests sur différentes épaisseurs (temps de dépôt) ont permis d'obtenir un bon compromis entre contamination au fer (échantillon mince, 500 nm) et conduction électronique faible (échantillon épais  $>4,5 \mu\text{m}$ ) (**Figure 1**).

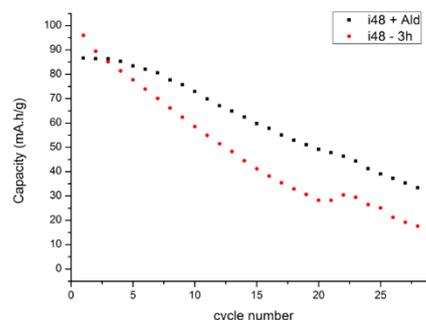
Le matériau obtenu après 3 h de dépôt soit une épaisseur de  $4,5 \mu\text{m}$ , peut être cyclé, avec une capacité initiale de 57% par rapport à la capacité théorique. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la littérature pour des électrodes composites contenant du carbone et liant. Le matériau subit une perte de capacité extrêmement rapide (divisée par 5 en 20 cycles) plus fortement marquée lors des premiers cycles.

Figure 1 : Comportement d'échantillons de  $\text{LiCoPO}_4$  de différentes épaisseurs (les valeurs 1, 2, 3, 4h correspondent au temps de dépôt par ESD)



Des caractérisations par XPS, menées au CEA (en collaboration avec le D<sup>r</sup> Benayad), avant et après cyclage, ont permis de mieux comprendre l'origine de la perte de capacité. Celle-ci provenant de plusieurs facteurs, notamment la dégradation du matériau à l'interface et l'accumulation des produits de dégradation de l'électrolyte. Il est également très possible que le matériau  $\text{LiCoPO}_4$  soit instable intrinsèquement d'où le choix de développer en parallèle une solution de repli, le spinelle haut potentiel  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  (LNMO,  $4,7\text{V}$  vs  $\text{Li/Li}^+$ ). Dans un deuxième temps, des dépôts d'oxyde d'aluminium puis d'oxyde de titane ont été réalisés par ALD. Il a fallu déterminer la fenêtre ALD de ces composés, c'est à dire la température à laquelle on obtient une vitesse de croissance linéaire. L'analyse par EDX a confirmé la présence d'oxyde. Un dépôt d'alumine a été réalisé sur le film mince de  $\text{LiCoPO}_4$  le plus performant électrochimiquement (3h). La capacité obtenue à la 1ère décharge est légèrement inférieure à celle obtenue pour le dépôt sans couche protectrice (**Figure 2**). Mais une amélioration de la stabilité électrochimique est observée, particulièrement lors des premiers cycles.

Figure 2 : Capacités spécifiques du LiCoPO<sub>4</sub> (rouge) et LiCoPO<sub>4</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (noir)



## BILAN DE VALORISATION

- Présentation d'un poster lors de la conférence du GFECI 2015 (groupe français d'étude des composés d'insertion), 16-19 mars 2015, Autrans.
- « Protection de matériaux d'électrode positive à haut potentiel pour batteries Li-ion à haute densité d'énergie » Philippe Dumaz, Cécile Rossignol, Arnaud Mantoux, Anass Benayad, Elisabeth Djurado, Renaud Bouchet

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

#### Électrodes modèles

Durant les 6 prochains mois, nous procéderons à l'analyse systématique de l'impact des couches ALD avec TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les performances électrochimiques. Un couplage de méthodes de caractérisation XPS, l'impédance et tests de cyclage sera mis en œuvre pour définir les conditions optimales de protection selon la nature de la couche ALD. Sous 2 mois nous allons également déterminer la fenêtre ALD pour d'autres oxydes intéressants. Par la suite les composés seront caractérisés et déposés sur le matériau de cathode comme le TiO<sub>2</sub> et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'optimisation de l'épaisseur de la couche protectrice en fonction de la nature de l'oxyde sera très importante pour obtenir les meilleures performances.

#### Électrodes composites

En parallèle, et ce jusqu'à la fin du contrat, nous allons attaquer la formulation d'électrode composite. Deux matériaux seront étudiés : l'olivine LiCoPO<sub>4</sub> et le spinelle LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> dont la synthèse a déjà été optimisée. Nous pourrions ainsi directement transférer le savoir-faire acquis en ALD et en électrochimie sur couche mince pour comprendre rapidement les mécanismes impliqués dans les systèmes complexes que sont les électrodes composites. Le dépôt d'oxydes sur ces électrodes composites devrait améliorer leurs performances électrochimiques comme c'est le cas sur films minces.

Nous sommes satisfaits de pouvoir respecter les délais prévus au début de la thèse. Hormis le problème du substrat qui nous a retardés, la plupart des expériences suivent le planning initialement prévu.



## NOUVELLES COLLABORATIONS

- Une collaboration interne Carnot, entre les laboratoires académiques et le CEA s'est mise en place pour les caractérisations par XPS. Celles-ci sont très importantes pour la compréhension des mécanismes réactionnels, et l'expertise de M. Benayad dans le domaine des batteries est une excellente plus-value.
- Une collaboration TEM est à envisager. Celle-ci nous permettrait d'effectuer des caractérisations poussées sur les oxydes déposés sur électrode composite.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Publications sur la synthèse et caractérisation du  $\text{LiCoPO}_4$
- Brevet sur la protection par ALD sera envisagé rapidement.
- Publications envisagées sur effet d'une couche mince ALD pour la protection de l'interface matériau actif à haut potentiel/électrolyte. Impact de la chimie et de l'épaisseur de la couche.



PROJETS 2013-2014

# PATCH SANTÉ

SYSTÈMES POUR LE MONITORING DE  
PARAMÈTRES PHYSIOLOGIQUES, FINS ET  
CONFORMABLES, ET FONCTIONS DE  
PRÉ-ANALYSE ASSOCIÉS AVEC BOITIER  
ÉTANCHE INTÉGRÉ

AUTEURS : R.COPPARD, R.GWOZIECKI

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : H12
- Laboratoires impliqués : Liten/DTNM
- Typologie du projet : Intégration
- Date de démarrage du projet : Septembre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Le développement de dispositifs de suivi de paramètres vitaux portés sur la personne est en plein essor. La santé personnalisée est l'un des challenges sociétaux qui tire ces développements pour réaliser des PATCH collés sur la personne qui doivent être flexibles, de dimension centimétrique et dans certain cas jetables. Les premières applications visées sont le suivi à domicile de maladies chroniques (insuffisance respiratoire), grâce à des dispositifs flexibles acceptables pour le patient, et une gestion des données adaptées pour le médecin, dans un schéma de santé numérique global. La réalisation de ces dispositifs nécessite de mettre en commun des compétences en électronique et en énergie avec une adaptation des briques technologiques pour répondre aux contraintes de biocompatibilité et flexibilité.

Ce projet transverse entre les instituts Carnot Leti et Carnot Énergies du Futur donne le cadre pour développer les solutions d'intégration des fonctions par impression sur substrat souple et les hybrider avec des puces Silicium. L'objectif à 3 ans est de démontrer des dispositifs de mesure portables sur la peau et constitués :

- 1) D'une plateforme flexible d'intégration des composants (capteurs et électronique de lecture-Si),
- 2) De la conception d'une électronique extrêmement basse consommation que l'on puisse intégrer sur le support souple.

Les verrous adressés par les équipes dans ce projet sont :

- La biocompatibilité des matériaux et procédés ;
- La maturation des performances des composants imprimés pour répondre aux cahiers des charges systèmes des démonstrateurs Patch : précision, vitesse, calibration, fiabilité ;
- Le design et l'architecture des circuits électroniques hybrides organiques et silicium ;
- Les nouvelles briques hybrides Si sur substrat flexible techno d'intégration.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Le projet se décline donc pour le Liten au développement de quatre briques technologiques :

### 1) Capteur imprimé de CO<sub>2</sub>

Il s'agit ici de réaliser un capteur de pH imprimé. Après plusieurs réunions avec le laboratoire LCMI /DTBS, nous avons défini un process flow imprimé de ce dispositif, et un premier jeu de règles de dessin. Les encres fonctionnelles d'intérêt ont été identifiées, et commandées chez les fournisseurs. Plusieurs designs de capteurs ont été retenus, qui permettent d'évaluer l'effet de paramètres géométriques, ou d'options de procédés.

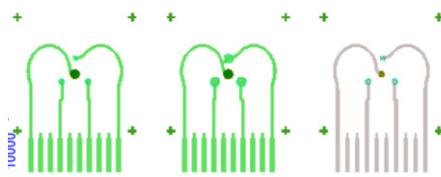


Figure 1.

Mais surtout, nous avons décidé dans ce premier design de co-intégrer, lors de l'impression de ce capteur, des thermistances imprimées ; cela était clairement demandé par DTBS pour pouvoir dé-corréler précisément la mesure de pH de l'influence de la température.

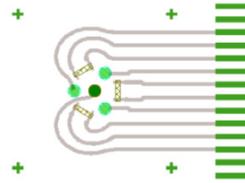


Figure 2.

Après commande et réception des écrans de sérigraphie, les premiers feuillets ont été imprimés, après optimisation des paramètres d'impression.

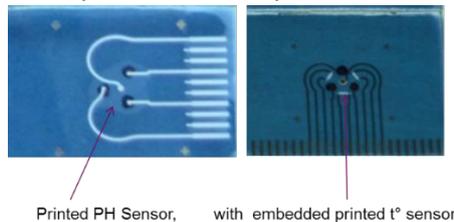


Figure 3.

Ces dispositifs ont été livrés à DTBS et sont en cours de test.

## 2) Heaters imprimés

Ces heaters permettent l'échauffement local et contrôlé de la peau, pour désorption de CO<sub>2</sub>. Après discussion avec le laboratoire LCEI/DTBS et basé sur l'expertise du LCEI, différents matériaux imprimables ont été retenus, et différents lay-outs ont été proposés. Ces designs doivent permettre leur intégration future avec le capteur de pH. De plus, il a été aussi jugé opportun de co-intégrer des thermistances imprimées au voisinage de ces heaters. Cela pourra permettre ultérieurement de contrôler la température de chauffe, voire de réguler les heaters imprimés. Après finalisation des designs, commande et réception des écrans, les premiers feuillets flexibles ont été imprimés, et après optimisation des paramètres d'impression, des dispositifs ont été découpés, interconnectés par ACF, puis livrés au DTBS.



Figure 4a et 4b

Ces dispositifs sont actuellement en cours de test au DTBS.

## 3) Report hétérogène de composants Silicium sur substrat flexible

L'objectif de cette tâche est de développer une méthode de report de composants électroniques « standards », non flexibles, sur les substrats flexibles faible coût utilisés au LCEI. En effet, ces substrats sont incompatibles avec les techniques classiques de brasage ( $T^{\circ} \sim 260^{\circ} C$  !), ce qui nécessite une approche innovante et également faible coût, pour le report de puces Silicium (nues ou en package), ou de composants (passifs) à montage de surface

(CMS, ou SMD en anglais). En collaboration avec DCOS, nous avons d'abord défini un masque d'études, avec interconnexions conductrices imprimées (essentiellement encres à base d'argent), qui permettent le report de divers composants d'intérêt, et la mesure des performances électriques. Une fois le lay-out établi, nous avons commandé puis réceptionné les masques de sérigraphie, et après optimisation des paramètres d'impression, livré les premiers feuillets imprimés à DCOS.

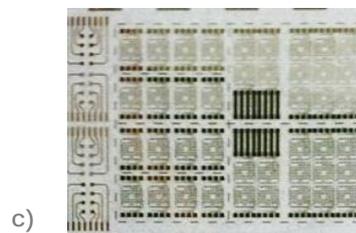
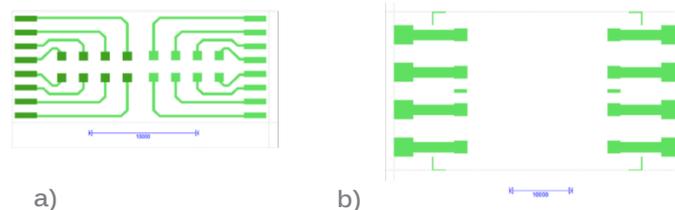


Figure 5a, 5b et 5c

#### 4) Fourniture de photodétecteurs imprimés, de forme annulaire

Pour cette tâche, nous nous appuyons sur la technologie développée (en dehors de ce projet Carnot) conjointement par ISORG et le Liten. Un design spécifique d'une OPD annulaire – pour la réalisation d'un oxymètre – a été défini en commun, puis inclus dans un mask set d'étude. Les dispositifs imprimés ont été livrés à pour mesure.

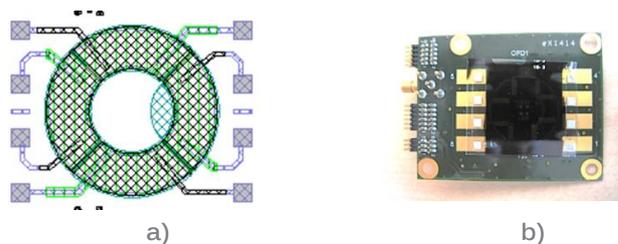


Figure 6a et 6b

### BILAN DE VALORISATION

Pour le LCEI, l'effet structurant de ce projet est d'avoir amorcé une stratégie d'offre de composants imprimés orientés vers le bien-être et la santé, qui permet en commun avec DTBS de rencontrer des partenaires industriels. Nous avons également consolidé un « éco-système » académique sur cette thématique, avec T. Berthelot (IRAMIS Saclay), et Pr. G.Malliaris (EMSE Gardanne). L'interaction avec DCOS est également clef pour disposer de technologies d'hybridation de composants sur Flex, autorisant la réalisation de systèmes complexes électroniques sur Flex.

# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

Pour les six mois restants du projet, l'essentiel de l'activité du LCEI sera de fournir d'autres feuillets à DTBS, DCOS et DACLE, d'optimiser les technologies selon leurs retours ; les essais Engineering (essais de différentes encres, analyse des options lay-out) seront également conduits. Nous prévoyons également un re-design du masque d'étude de l'hybridation de composants avec DCOS, qui inclura d'autres géométries de composants à reporter, et d'autres options d'intégration. Un démonstrateur PATCH Santé, intégrant le capteur de CO<sub>2</sub> imprimé (capteur de pH + heater), sera élaboré d'ici la fin de l'année.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Dans la dynamique de nos collaborations avec le CEA-Leti, nous avons soumis avec DTBS un projet européen H2020 – hélas non retenu. Nous avons également initié une thèse en commun avec DTBS (EMSE Gardanne en direction de thèse), qui permettra d'asseoir notre collaboration, et d'élargir notre portefeuille de composants imprimés dédiés à la santé (OECTs). Plusieurs opportunités de collaboration industrielle sont en cours d'instruction dans le domaine de la santé, ainsi que dans le domaine de l'intégration hétérogène sur Flex.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Nous attendons les tests des différents composants imprimés (en cours), pour envisager, selon les résultats, des publications en commun (DTBS, DACLE), ainsi que la présentation de ces résultats à des congrès.



PROJETS 2013-2014

# ARCLOCATOR

SYSTÈME DE DÉTECTION D'ARCS  
ÉLECTRIQUES DANS LES MOYENS DE  
PRODUCTION PHOTOVOLTAÏQUES

AUTEURS : C. IOANA

- Bilan à Décembre 2014, état final
- Référence projet : I5
- Laboratoires impliqués : GIPSA-Lab, G2Elab
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Mars 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

La caractérisation des arcs électriques constitue un sujet très important dans le contexte de la surveillance de tous les types de systèmes électriques (panneaux photovoltaïques, connecteurs de tout genre, armoires électriques, etc.). Les difficultés majeures ont trait au caractère transitoire de ces phénomènes, ce qui nécessite l'utilisation des capteurs sophistiqués et chers, en raison principalement de la fréquence d'échantillonnage requise pour surprendre ces phénomènes. En pratique, deux phénomènes associés à la création d'arcs électriques sont exploités et qui peuvent être groupés selon le moyen de propagation : en champ guidé (signature électrique, se propageant dans le réseau) et en champ libre (acoustique, électromagnétique,...). Les travaux définis par le projet Arc Locator visent à proposer un système de détection et de localisation d'arcs électriques qui combine les avantages de chaque mode de propagation dans la perspective de créer une méthodologie de traitement générique et efficace. Dans le contexte de l'analyse des arcs électriques, les bonnes performances de détection peuvent être assurées par un monitoring continu de l'équipement ainsi que la surveillance globale du système. Une telle surveillance impose le déploiement d'un nombre important de capteurs avec des technologies différentes, testées et partiellement utilisées actuellement (électrique, électromagnétique, infrarouge, acoustique, vibration, etc.), d'où l'intérêt de disposer des capteurs avec un coût aussi réduit que possible. Ces deux aspects, capacité de contrôle global et prix bas, constitueront les avantages opérationnels et différenciateurs dans un contexte de marché de la solution proposée par ce projet. Ainsi, l'objectif scientifique principal visé est de proposer et de réaliser une méthodologie efficace et générale pour la détection-localisation des arcs électriques, capable d'assurer un contrôle global, on-line et continu d'un équipement électrique. Les travaux de recherche s'articulent autour du développement d'une méthodologie générique d'analyse des transitoires spécifiques aux signatures électrique, acoustique, électromagnétique et infrarouge générées par les arcs électriques dans un objectif de détection, localisation et caractérisation dans un contexte de contrôle global (3D) on-line d'un équipement. Ainsi, les verrous spécifiques auxquels le système Arc Locator devra faire face sont :

- Le caractère transitoire et complètement aléatoire des signaux, ce qui implique le développement des méthodes non-paramétriques, pouvant s'adapter à la quasi-totalité de type de signatures d'arcs électriques ;
- Le caractère distribué des sources d'arcs électriques, ce qui nécessite une surveillance globale et continue dans tout le périmètre. La réponse apportée par le système Arc Locator consiste à concevoir des capteurs hybrides distribués qui optimise le rapport entre l'efficacité de traitement et le coût du système, ainsi que son autonomie.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Le projet Arc Locator a abouti à la réalisation d'un système de localisation distribué, composé de trois nœuds de détection, analyse et localisation qui couvrent le périmètre à surveiller. Chaque nœud est un réseau hybride de capteurs car il est composé d'une antenne électromagnétique à large bande de quatre capteurs ultrasonores, à large bande également (**Figure 1**).



Le traitement du signal est organisé en deux niveaux, permettant ainsi de réduire le taux des fausses alarmes et, au même temps, réduire la consommation énergétique du nœud. Ainsi la détection électromagnétique constitue le premier niveau de traitement et qui, effectuée à l'aide des dispositifs passifs, offre l'avantage de l'autonomie énergétique du système. La détection se fait par un algorithme simple de comparaison de l'énergie dans la bande de l'antenne entre des fenêtres d'analyse successives. Une fois la signature électromagnétique détectée, le deuxième niveau de traitement est déclenché, celui basé sur la localisation à l'aide de l'antenne ultrasonore illustrée sur la **Figure 1**.

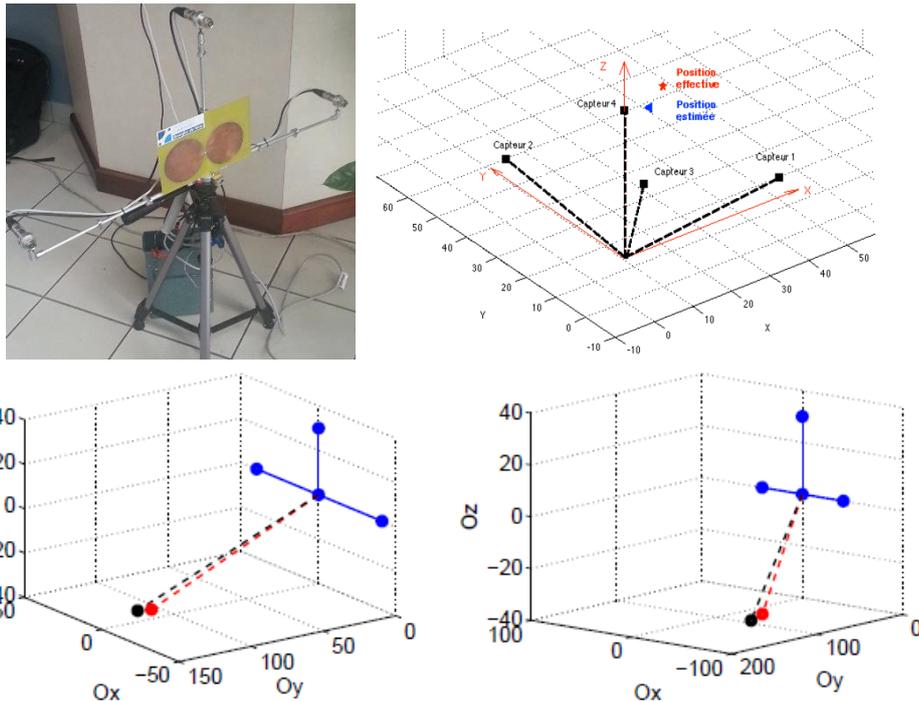


Figure 1 : Localisation de la source d'arc électrique à l'aide de la signature acoustique

L'antenne est composée de quatre transducteurs ultrasoniques de types Avisoft et qui captent les signaux transitoires. Le traitement, réalisé sur un PC portable qui pilote l'antenne, consiste à estimer les temps de propagation depuis la source aux quatre éléments de l'antenne. Ensuite, l'estimation des temps de propagation relatifs permet de retrouver la position de la source avec une bonne précision, comme indiqué sur la **Figure 1**. Lors de nos travaux, deux types de méthodes d'estimation de temps de propagation ont été abordés. Le premier repose sur les techniques projectives, de type ondelettes, mais qui nécessitent l'apprentissage en vue de l'obtention de la fonction analysante adéquate et qui ressemble à la signature d'arc électrique. Cette méthode est donc très dépendante du modèle utilisé, ce qui restreint son caractère générique. C'est pourquoi nous avons développé le deuxième type de méthode, non-paramétrique, basée sur l'exploitation de la trajectoire décrite par des groupes d'échantillons du signal dans le diagramme de phase. De plus, cette méthode d'analyse permet de comparer finement les enveloppes des impulsions reçues et de mettre au point une nouvelle méthodologie de localisation. Celle-ci exploite les déformations relatives entre les impulsions, à la place des temps de propagation, ce qui permet de mettre au point un traitement plus performant et moins cher en termes de contraintes de synchronisation. Cette méthode est le point innovant principal de ce projet. Elle est donc au cœur du traitement réalisé en configuration distribuée, configuration constituée de l'antenne électromagnétique et l'antenne

acoustique (**Figure 2**). Les tests ont permis de déterminer le rayon d'action qui est représenté sur la **Figure 2**.

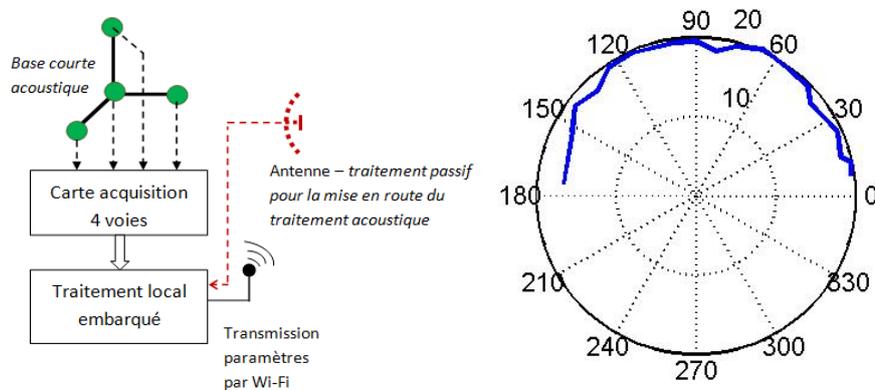


Figure 2 : Structure d'un nœud de localisation d'arc électrique par traitement hybride électromagnétique-acoustique

La méthodologie de traitement des signaux transitoires, réalisée dans le cadre de ce projet a permis de lever le verrou du caractère distribué des sources d'arcs électriques qui rendait difficile le caractère générique de la méthode. Ainsi, grâce au traitement parcimonieux des transitoires d'arcs électriques, il est possible de localiser les sources des signaux transitoires dans un rayon de presque 20 m, ce qui est une excellente performance par rapport aux méthodes de détection basées sur l'énergie des transitoires. Enfin, à la fin du projet, nous avons défini et mis au point six maquettes pédagogiques. La **Figure 3** illustre le principe de cette maquette.

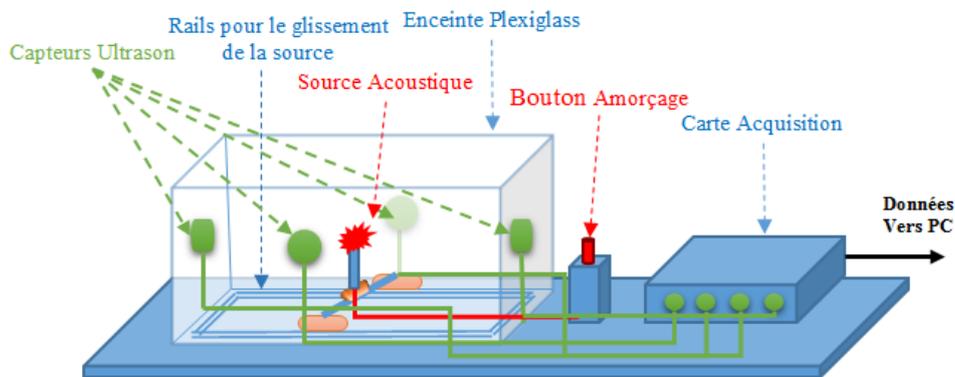


Figure 3 : Illustration de la maquette pédagogique Arc Locator.

## BILAN DE VALORISATION

### Brevets

- Brevet déposé en 2014 : « Système de localisation des transitoires électriques par représentation parcimonieuse des signaux », Brevet N° 14/50348.

### Publications et congrès

- Jawad Dahmani, Cindy Bernard, Cornel Ioana, « Analyse des signaux transitoires émis par les arcs électriques générés dans les panneaux photovoltaïques », Congrès GRETSI 2013, Brest.

- Andrei Anghel, Gabriel Vasile, Remus Cacoveanu, Cornel Ioana, Silviu Ciochina, "Nonlinearity correction algorithm for wideband FMCW radars", IEEE EUSIPCO Conference, Marrakech, 2013.
- Digulescu, I. Candel, J. Dahmani, D. Deacu, C. Ioana, V. Gabriel, "Electric arc locator in photovoltaic power systems using advanced signal processing techniques", IEEE ELMAR 2013, Zadar, Croatia
- Partie du chapitre soumis dans un ouvrage Springer : « Recent advances in nonstationary signal processing based on Recurrence Plot Analysis », Cornel Ioana, Alexandru Serbanescu, Angela Digulescu, Ion Candel et Florin Birleanu.
- Angela Digulescu, Mirel Paun, Costin Vasile, Daniela Deacu, Cornel Ioana, Razvan Tamas, "Electrical arc surveillance and localization system based on advanced signal processing techniques", IEEE EnergyCon2014, Dubrovnik, Croatia, 13-16 May 2014.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La suite du projet consiste réaliser un démonstrateur portable, dans le cadre du projet AVENE PME. Ce démonstrateur comporte une antenne ultra-large bande, dont la construction constitue le premier point d'innovation. Il est en charge de détecter, dans son rayon d'action, tout phénomène transitoire qui génère une signature électromagnétique, *au sens large*. Le traitement électromagnétique est essentiellement passif et son rôle est de détecter, avec très peu d'énergie consommée, l'apparition d'un phénomène transitoire. Cette détection permet de déclencher le deuxième niveau de traitement, celui acoustique, qui est réalisé par un système de trois capteurs acoustiques large bande qui permet d'exploiter la signature acoustique du phénomène. Le traitement acoustique constitue le deuxième point d'innovation car il permet la localisation de la source transitoire en exploitant les diagrammes de phase des signaux impulsionnels reçus par chacun des trois capteurs du réseau, réalisé sous une forme compacte. Grâce à ce traitement hybride, très performant et au même temps, peu consommateur de ressources, il est possible de localiser, en temps réel, tout phénomène transitoire anormal. Les détections réalisées par l'ensemble des nœuds sont envoyés, via un réseau wireless, vers un centre de traitement qui permet aux utilisateurs de surveiller, en continu et dans toute sa globalité, le système. Des contacts sont en cours avec des PME pour la validation et la valorisation future de ce démonstrateur.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

- CIFRE avec Schneider dans le cadre d'une thèse CIFRE autour de la détection d'arcs électriques.
- Démonstration du système Arc Locator à la société UltranGroup (State College, Pennsylvania, Etats Unis) – prévue en Mars 2014.
- Discussions en cours avec des PME pour l'exploitation du démonstrateur portable.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

- Nouveau projet institutionnel – Projet GRAVIT « TransLocator - Système de localisation des sources transitoires par traitement distribué hiérarchisé », accepté lors du comité de sélection du 17/10/2013.
- Start-up Trans Locator en cours de création.



PROJETS 2013-2014

# SSORC

## SYSTEM OF SUPERCRITICAL ORGANIC RANKINE CYCLE

Auteurs : N. TAUVERON, S. COLASSON, J. BENTIVOGLIO, A. LANDELLE, T.AIME

- Bilan à Décembre 2014, final
- Référence projet : I9
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LEHT
- Typologie de projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

La récupération de la chaleur fatale dans les procédés industriels constitue un axe important d'économies d'énergies à l'échelle mondiale. La valorisation de cette chaleur « perdue » ou non exploitée peut être réalisée par différentes méthodes. L'une d'elles consiste à convertir cette chaleur en électricité au travers de cycles thermodynamiques. Une étude relativement exhaustive a été engagée sur les différentes technologies mises en œuvre tant à l'échelle industrielle que celle du laboratoire (voir **Figure 1**). La problématique technique et technologique est d'ailleurs commune à l'exploitation de gisements de ressources naturelles et renouvelables (géothermie, solaire, biomasse). Une zone mal couverte a été identifiée, celle de la « basse » température et de la faible puissance.

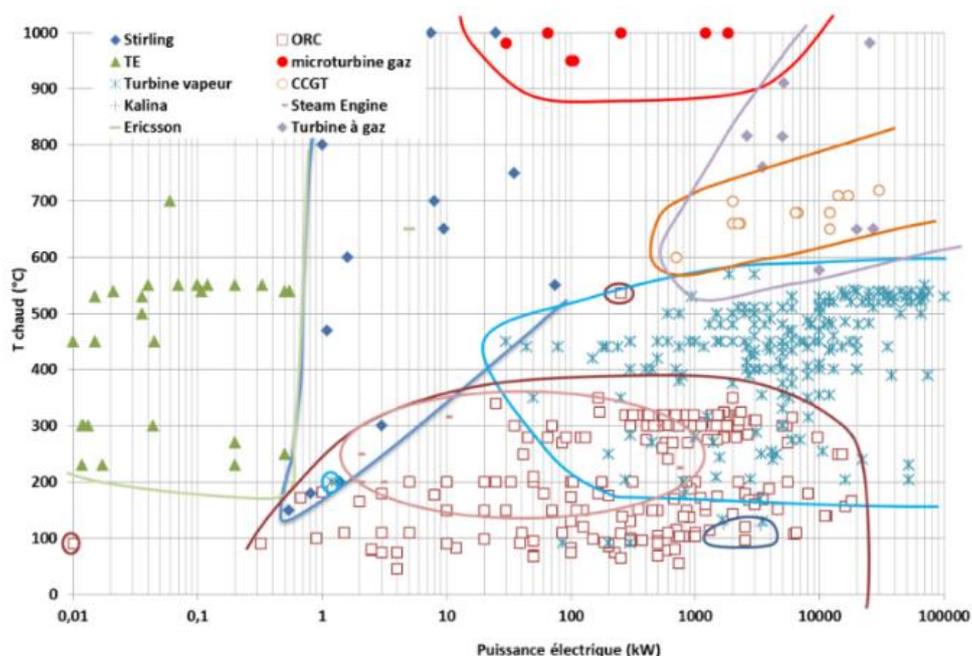


Figure 1 : Cartographie Puissance-Température pour les différentes technologies de conversion chaleur-électricité

Une voie prometteuse étudiée par le Liten est celle de l'utilisation d'un cycle de Rankine comportant un fluide caloporteur organique, porté à des conditions de température et de pression au-delà de son point critique. De tels cycles sont connus, mais très rarement mis en œuvre sur des sites industriels ou même de manière expérimentale à l'échelle du laboratoire. Les approches sur de tels cycles restent très théoriques, et comportent souvent des hypothèses préconçues sur les transferts de chaleur ou les rendements isentropiques des composants (machines de compression et de détente), sans aucune validation ou modèle dédié. Enfin, le fonctionnement même de tels cycles, en régime variable et d'avantage encore en dynamique, n'est pas approfondi, alors que la ressource (rejet industriel ou source renouvelable) est souvent intermittente.

L'objectif du projet est la conception, la réalisation et l'exploitation d'une installation expérimentale du CEA-Liten mettant en œuvre un cycle de Rankine à fluide organique pouvant

fonctionner dans des conditions transcritiques, pour apporter une meilleure compréhension de son fonctionnement et de celui de ses composants en situation représentative et à terme de valider l'intérêt de cette technologie comme solution de production électrique sur les rejets thermiques à basse température.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Conception et réalisation d'un prototype de machine ORC de petite puissance fonctionnant sur des rejets thermiques liquides < 150°C, en régime transcritique

Le principe d'un ORC (Organic Rankine Cycle) est celui d'un cycle thermodynamique moteur de conversion de chaleur en travail, puis en électricité et est caractérisé par :

- Évaporation d'un fluide de travail à haute pression (amont turbine) ;
- Récupération de l'énergie de détente à la turbine, puis à la génératrice ;
- Condensation de la vapeur à basse pression (aval turbine) ;
- Circulation du fluide par l'intermédiaire une pompe ;
- Utilisation d'un fluide organique, permettant une adaptation des composants à des températures plus basses que sur le Rankine classique en eau.

Dans le cas spécifique d'un ORC transcritique, on substitue à l'évaporateur échangeur de chaleur plus classique en fonctionnant au-delà du point critique avec un comportement proche de celui d'un fluide monophasique.

De façon pratique nous avons conçu, fait réaliser et exploité un prototype d'une machine à Cycle de Rankine Organique (appelée CORSERE). Un des éléments les plus importants est l'organe de détente. Du fait de la spécificité de l'application, aucune machine commerciale n'existait. Différentes technologies (turbine radiale ou turbine volumétrique principalement) étaient possibles théoriquement. Nous avons écarté celle qui nécessitait le plus de développement pour retenir un compresseur de l'industrie du froid transformé par nos collègues de l'Université de Liège, dans le cadre d'une collaboration (voir **Figure 2**)



Figure 2 : Transformation d'un compresseur spirale (gauche) en turbine (droite)

Le prototype est aujourd'hui complètement opérationnel et a été testé pendant le premier semestre 2014 avec succès. Le prototype CORSERE (visible en **Figure 3**) est équipé d'une pompe volumétrique à membrane, de deux échangeurs chauds (pré-« évaporateur » et « évaporateur »), d'un compresseur scroll modifié pour être utilisé comme turbine et d'un condenseur. Un économiseur est également présent, celui-ci peut être contourné pour étudier deux architectures différentes de cycle ORC. L'installation est instrumentée par des thermocouples, des capteurs de pression et de débit afin d'analyser le cycle. La turbine est couplée à un variateur 4-quadrant afin de réinjecter l'énergie dans le réseau quelle que soit la



fréquence ; il permet de contrôler sa vitesse et sa puissance. La plate-forme OSCAR qui délivre une source chaude de puissance variable est asservie en température jusqu'à 150°C. La source froide à débit variable peut être réglée en température manuellement ; sa température minimale est d'environ 10°C. Le fluide actuellement utilisé sur l'installation est du R134a qui, selon les analyses théoriques, serait le fluide optimal pour cette gamme de températures.

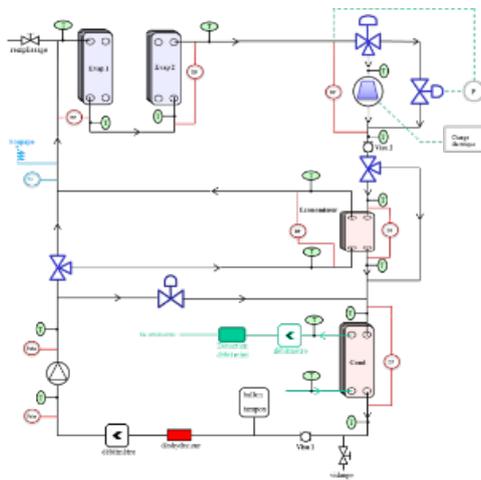


Figure 3 : Prototype CORSERE

### Mise en œuvre du prototype de machine ORC

Une première campagne de caractérisation du fonctionnement des différents composants a d'abord été réalisée. Un exemple de mesures est montré en **Figure 4**.

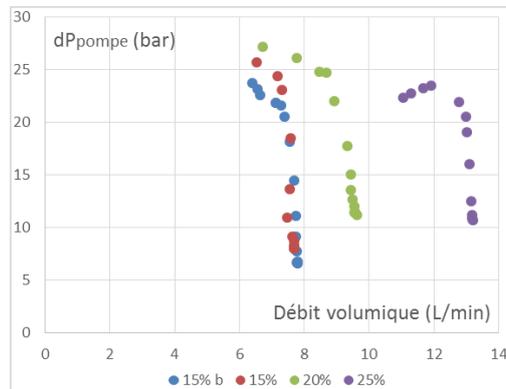


Figure 4 : Courbes Débit-Pression de la pompe mesurée

Ensuite des essais de production électrique ont été réussis et ont permis d'établir les conditions thermodynamiques adéquates ainsi qu'une procédure empirique de couplage de la turbine au



réseau électrique. Mentionnons qu'une telle procédure a été éprouvée plusieurs dizaines de fois, ce qui permet de valider sa reproductibilité. Mais le point le plus important est qu'une production électrique de 2 à 3 kW a pu être réalisée dans les conditions de pression 35 bars, de température de 110°C et de puissance chaude de 50 kW. Cette production et a pu être maintenue pendant plusieurs heures. La turbine et son alternateur ont tourné à 600 tr/min. Les états du cycle sont représentés sur la **Figure 5**. Les conditions sont encore relativement éloignées du point nominal, mais permettent de valider les principaux choix technologiques effectués.

### Modélisation statique d'une machine ORC en régime transcritique dans une approche multi-échelle (composant/système)

Dans le cadre du projet, une modélisation statique a été mise en place en utilisant le solveur d'équations EES. Nous avons commencé à confronter les résultats des modèles et les résultats expérimentaux obtenus (voir **Figure 5**).

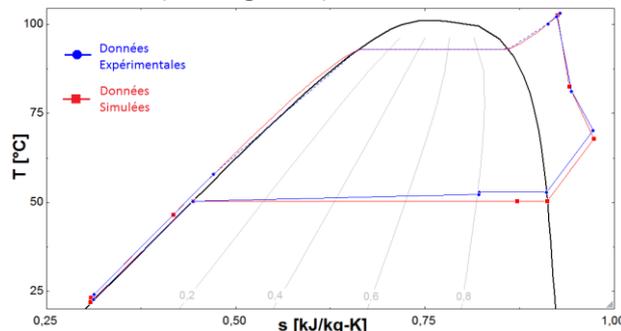


Figure 5 : Diagramme Température-Entropie du cycle de CORSERE

Cette démarche a pour but d'établir un modèle prédictif d'une machine ORC transcritique et de poser les bases pour réaliser une simulation en transitoire du fonctionnement de la machine. L'objectif final est de bien appréhender le fonctionnement d'un tel système et d'alimenter la réflexion sur le contrôle-commande et le pilotage d'une installation en situation réelle (avec fluctuations de la ressource thermique).

## BILAN DE VALORISATION

Le premier livrable de cette période a été un travail de synthèse intitulé « Analyse des systèmes de conversion thermique-électrique : Comparaison des technologies existantes » qui est constitué d'un recensement assez exhaustif des technologies existantes pour la conversion thermique-électrique (voir **Figure 6**). La revue comporte près de 1200 références issues d'articles de recherche, de catalogues de constructeurs de toutes les technologies mises en œuvre. Des tendances générales ont pu être dégagées, apportant une vision stratégique de développement basée sur des considérations technico-scientifiques. Une communication internationale a été effectuée à la conférence ASME IMECE 2014. Un article dans un journal est en cours de finalisation.

Concernant le prototype proprement dit, un poster a été réalisé et présenté à l'occasion de la journée Carnot du 7 novembre 2013. Un brevet vient d'être soumis, sur un système de production électrique de petite puissance faisant appel à un cycle thermodynamique de Rankine à fluide organique supercritique comprenant des composants standards.

Enfin un brevet a été déposé en 2014 sur la base des travaux menés dans le projet SSORC.



# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

L'action principale qui reste à réaliser est l'exploitation complète du prototype, notamment dans le domaine super-critique. Nous visons à nous approcher des conditions nominales de pression et de température et d'atteindre une production brute d'au moins 7 kW.

De façon plus générale, la réalisation d'un programme d'essais, débordera largement du planning et des objectifs du présent projet :

- Caractérisation des échangeurs et de la turbine en régime sous-critique et super-critique.
- Caractérisation des limites d'utilisation viable des composants pompe (cavitation) et turbine (régime dissipatif).
- Recherche des optima de fonctionnement sur les critères suivants : rendement thermodynamique, rendement de l'installation, puissance électrique brute, puissance électrique nette à partir des paramètres « libres » : fréquence du moteur de la pompe, fréquence de la génératrice, température de condensation.
- Variation de la charge de la boucle.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Du point de vue académique, le projet aura un prolongement de plusieurs années, au travers d'une thèse sur la thématique suivante : « Étude des Cycles Organiques de Rankine Transcritiques pour la valorisation des rejets thermiques à basse température ». Cette thèse devrait être incluse dans un cadre collaboratif international : la PhD school de Kic InnoEnergy. La collaboration universitaire avec l'Université de Liège, déjà engagée au cours du projet, devrait perdurer par la participation conjointe à des projets européens sur le sujet des ORC et sur le programme Kic InnoEnergy. Des projets collaboratifs sur les cycles organiques trans-critiques sont engagés ou en cours de montage :

- 1 projet multi-partenaires est engagé (Valenthin), auquel nous prendrons part en effectuant un benchmarking de différentes technologies de pompe pour les fluides supercritiques ;
- 1 projet ANR SEED est engagé (Seleco2), dans lequel nous effectuerons des calculs thermodynamiques et des essais d'échangeurs sur le CO<sub>2</sub> supercritique ;
- 1 contrat de collaboration avec un partenaire industriel sur les solutions de valorisation de la chaleur fatale dans les procédés industriels.

Enfin, nous recherchons des collaborations sur le co-développement de composants du système (pompe), en partenariat avec le BEM.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Les actions de valorisation identifiées sont les suivantes :

- 1 brevet potentiel sur un système de mesure non-intrusif de la vitesse de rotation de la turbine ;
- 1 publication attendue sur l'état de l'art des technologies de convertisseurs thermoélectriques, à partir du livrable déjà écrit ;
- 1 publication sur les résultats expérimentaux à venir.



PROJETS 2013-2014

# NANOTHERMA

THERMAL MANAGEMENT OF TRANSIENT  
AND INTERMITTENT HEAT SOURCES

AUTEURS : E. OLLIER, J. JARAMILLO, V. REMONDIERE

- Bilan à Décembre 2014 : état intermédiaire
- Référence projet : I10
- Laboratoires impliqués : Liten/DTNM/SERE/LRME
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juin 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

### État de l'art

La problématique du contrôle des flux thermiques est au cœur de nombreux systèmes et applications dans des domaines très variés qui correspondent à plusieurs échelles, des très petites dimensions comme les circuits électroniques, aux plus grandes comme par exemple les centrales thermiques solaires. Les systèmes rencontrés dans l'état de l'art sont souvent relativement complexes et font intervenir des fluides ou des pièces en mouvement. Cette complexité peut engendrer des limitations en termes de poids, de fiabilité ou de maintenance. Il existe également des systèmes présentant des moyens de stockage transitoire de l'énergie thermique comme par exemple des réservoirs de Matériaux à Changement de Phase qui permettent pendant un certain laps de temps de limiter l'augmentation de température d'un composant. Toutefois, ces solutions restent passives et il est difficile de contrôler l'absorption et la restitution de chaleur sans mettre en œuvre des moyens relativement complexes de circulation de fluides caloporteurs.

### Positionnement du projet

Le projet NanoTherma a eu pour objectif de développer des solutions de modulation du flux thermique sans pièces en mouvement. Les concepts abordés présentent les caractéristiques principales d'être compactes et de permettre une modulation de conductivité thermique effectuée grâce aux propriétés particulières des matériaux ou combinaisons de matériaux.

### Verrous

Les verrous à lever au cours du projet ont principalement porté sur le choix et l'optimisation des matériaux ou combinaisons de matériaux présentant la particularité de voir leur conductivité thermique varier en fonction d'un paramètre extérieur, utilisable pour piloter de façon active la conductivité thermique.

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Démarche et moyens développés

Le projet a abordé la modulation de la résistance thermique par plusieurs voies :

- Switch thermique à Gap solide (transfert conductif modulable, à base de couches minces) ;
- Switch thermique à Gap liquide (transfert conductif variable dans un gap rempli d'un fluide magnétique) ;
- Switch thermique radiatif (transfert radiative modulable à base de matériau thermochrome).

Le laboratoire a mis en œuvre ses moyens de dépôts de matériaux en couches minces, de réalisation de cavités liquides, de caractérisations thermiques et optiques (dans le visible et l'infrarouge), ainsi que ses moyens de simulation numérique en thermique et en optique (simulations électromagnétiques).



## Résultats 2014

Cette partie résume les avancées réalisées cette troisième année de projet principalement sur l'option de Switch thermique en couches minces à base de structures piézoélectriques. Le concept de ce Switch est de réaliser la variation de conductivité thermique par une variation des résistances thermiques d'interfaces d'une structure multicouche de matériaux piézoélectriques. Après la mise au point des procédés de dépôt et de contrôle des textures de croissance des couches de nitrure d'aluminium (AlN) en deuxième année de projet, cette troisième année a apporté trois avancées importantes :

- D'abord la compréhension et la modélisation de la conductivité thermique des couches minces d'AlN ;
- Ensuite, la mise au point d'un dispositif expérimental permettant la mesure de la conductivité thermique de couches minces par la méthode 3 omega couplée à l'application de contraintes et de déformations mécaniques au sein de la couche mince ;
- Enfin, la mise en évidence expérimentale de la modulation de conductivité thermique des couches d'AlN sous l'application d'une contrainte mécanique extérieure.

La **Figure 1** illustre les analyses structurales des couches minces d'AlN qui ont permis de décrire précisément les modes d'organisation des cristaux dans trois couches successives générées au cours de la croissance : zones d'interface avec le substrat, zone de transition et zone de croissance colonnaire.

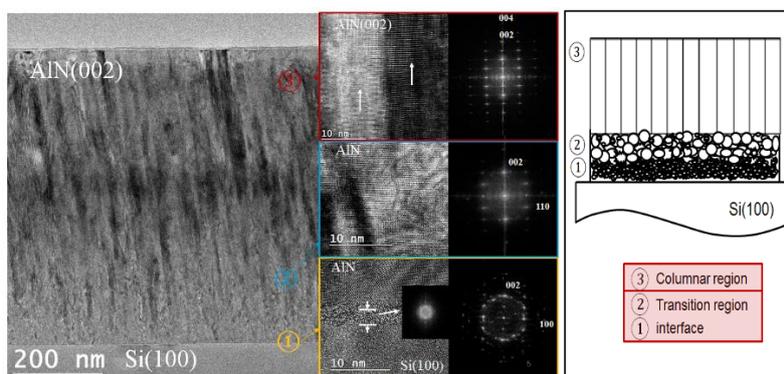


Figure 1 : Croissance des couches d'AlN de texture [002].

Analyses structurales des trois zones de croissance.

Ces analyses ont aussi permis, à partir d'une méthode d'analyse d'image (**Figure 2**) de quantifier les distributions de taille des cristallites dans les différentes zones de croissance des dépôts d'AlN.

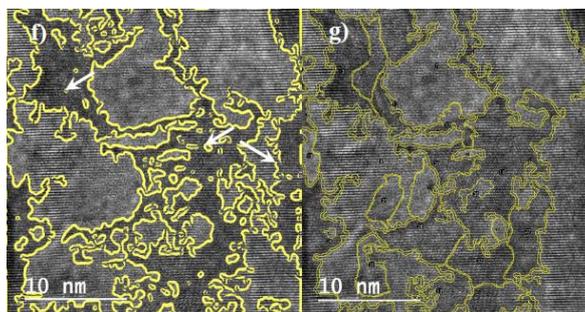


Figure 2 : Détermination de la distribution de tailles des cristallites dans les différentes zones de croissance des couches d'AlN.

Un exemple de distribution des tailles est montré dans la **Figure 3**. Les cristaux sont de petite taille, proches de 4nm, dans la zone d'interface ou commence la croissance des couches. Ensuite, dans la zone de transition, leur taille s'agrandi pour atteindre une moyenne de l'ordre de 10nm avec une distribution qui devient plus étroite en augmentant l'épaisseur des couches.

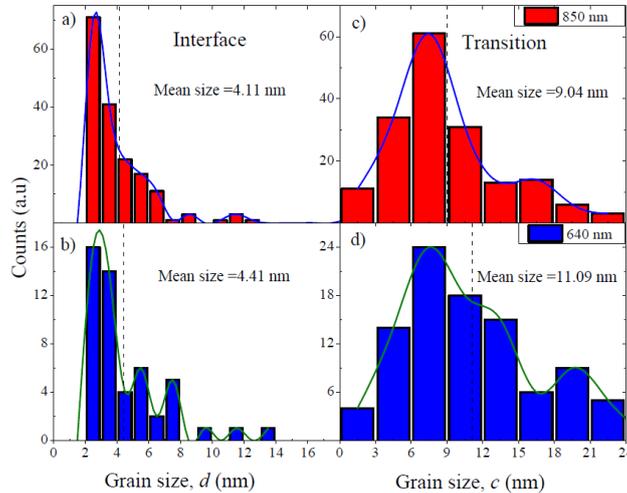


Figure 3 : Exemple de distribution des tailles de cristallites déterminées dans les zones d'interface et de transition de deux films d'AlN d'épaisseurs 640 et 850nm.

Ces distributions ont constitué une des principales données d'entrée d'un modèle de calcul de la conductivité thermique de ces couches polycristallines. Ce modèle a été développé avec une équipe de chercheurs de l'Ecole Centrale Paris (Laboratoire d'Énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion, UPR CNRS 288). La **Figure 4** montre la corrélation entre le modèle développé et les mesures expérimentales réalisées par la méthode 3 Omega.

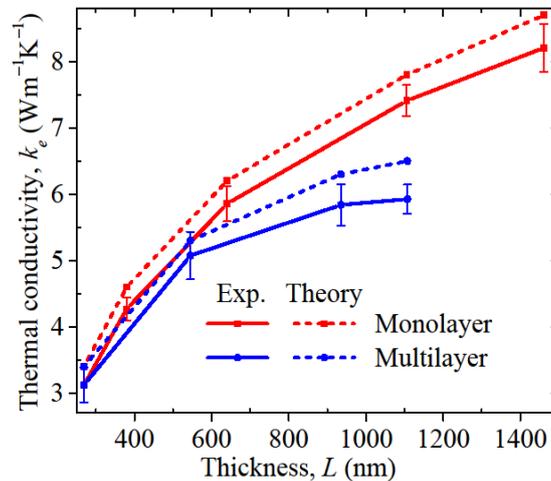


Figure 4 : Comparaison entre données expérimentales mesurées par la méthode 3 Omega et modèle. Le modèle permet de rendre compte de l'évolution de conductivité thermique aussi bien pour les dépôts en couche unique que pour les multicouches d'AlN.

Afin d'évaluer la possibilité de moduler la conductivité thermique par l'application d'une contrainte mécanique extérieure, un banc spécifique a été développé et optimisé. Son principe est décrit sur la **Figure 5**.

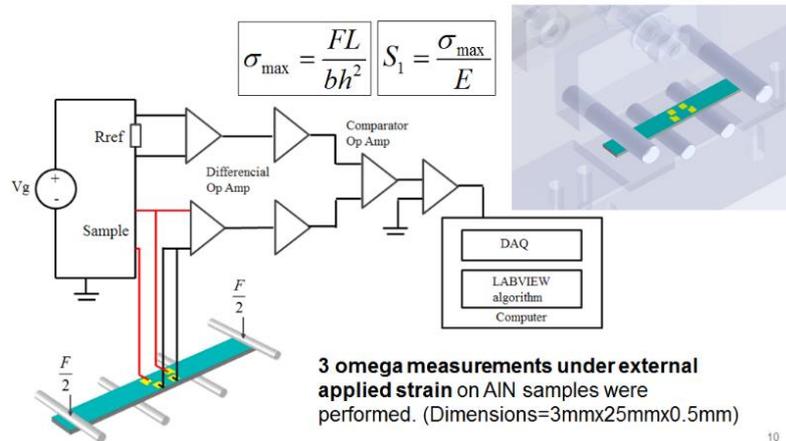


Figure 5 : Montage expérimental d'évaluation de la conductivité thermique d'une couche mince par méthode 3 Omega couplée à l'application d'une contrainte mécanique.

Plusieurs structures de dépôts AlN ont été réalisées, allant d'une structure très fortement texturée avec une faible désorientation des cristaux sur l'axe de texture, à des structures plus fortement désorientées afin d'augmenter les zones de joints de grains, et enfin à des multicouches présentant des interfaces partiellement oxydées. Le projet a permis de mettre en évidence des possibilités de modulation de la conductivité thermique et donc des transferts de phonons au travers des couches. Cette modulation est favorisée par la présence d'interfaces oxydées entre les couches comme le montre la **Figure 6**.

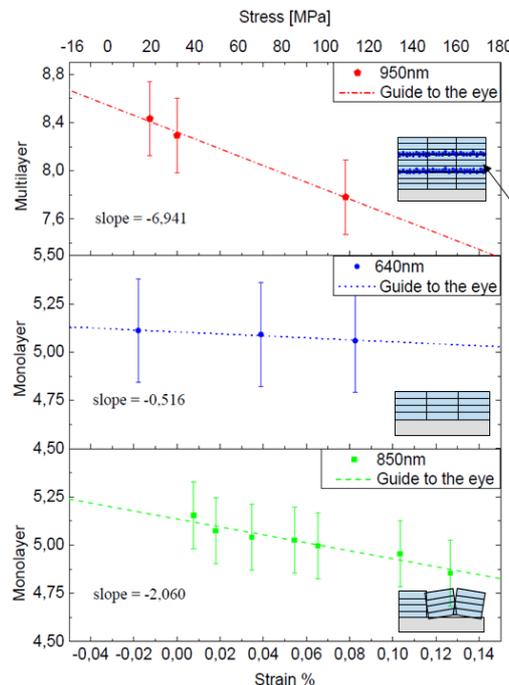


Figure 6 : Modulation de la conductivité thermique de couches d'AlN sous l'effet des contraintes mécaniques (haut : interfaces partiellement oxydées, milieu : texture à faible désorientation, bas : texture à forte désorientation).

Les interfaces ont été finement caractérisées (**Figure 7**) et les plus efficaces sont celles effectuées par dépôts en plusieurs phases avec oxydation partielle de l'interface.



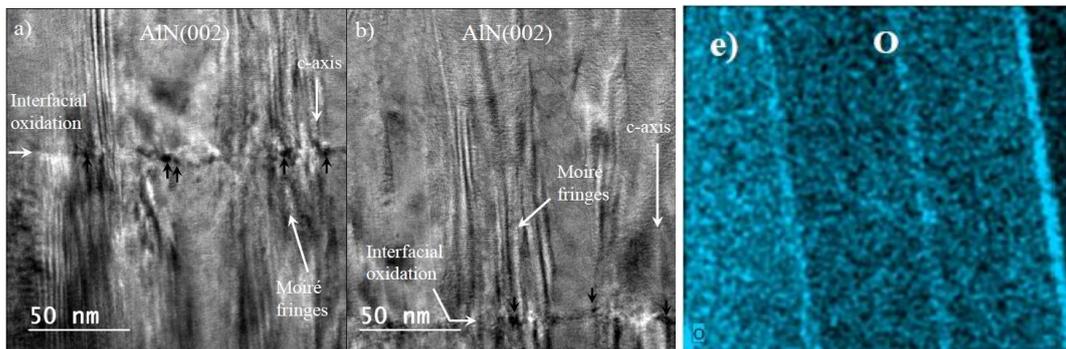


Figure 7 : Interface entre couches d'AlN et inclusions d'oxygène (le bruit de fond est attribué à une contamination de l'échantillon par le porte substrat lors de l'analyse). Les distances entre couches oxydées correspondent aux couches déposées successivement.

Ces résultats apportent une contribution expérimentale importante pour la communauté de chercheurs qui commence à se pencher sur cette problématique de contrôle du transport de chaleur et où beaucoup de travail théorique est effectué. Il permet aussi d'envisager un moyen de contrôler les flux thermiques aux petites dimensions avec des perspectives intéressantes dans les composants miniaturisés.

## BILAN DE VALORISATION

### Publications et participation à des congrès :

- Juliana Jaramillo, Wassim Kassem, Yann Chalopin, Emmanuel Ollier, Sebastian Volz, "The Effect of Microstructure on the Thermal Conductivity of Nanoscale Polycrystalline AlN Thin-Films", E-MRS 2014 Spring, Lille May 26 to 30, 2014.
- Jaramillo Fernandez J., Kassem W., Remondiere. V., Soupremanien U., Ollier E., Volz S., "Strain Based Thermal Conductivity Tuning on Nanoscale Polycrystalline AlN Thin-Films", EURO THERM 103 - Nanoscale and Microscale Heat Transfer IV, Lyon, France, Oct 15-17, 2014.
- Jaramillo-Fernandez J., Ordonez-Miranda J., Ollier E., Volz S., "The effect of structural non-homogeneity on the thermal conductivity of polycrystalline aluminium nitride thin films". Submitted for publication.
- J. Jaramillo-Fernandez, J. Ordonez-Miranda, E. Ollier and S. Volz "Tunable Thermal Conductivity of Thin Films of Polycrystalline AlN by Structural Inhomogeneity and Interfacial Oxidation" Submitted for publication.

## PERSPECTIVES

La fin du projet portera principalement sur la réalisation d'une surface à émission infrarouge contrôlée pour une application de furtivité ainsi que sur les voies d'intégration d'un Switch couches minces en microélectronique. Les développements réalisés dans le cadre de ce projet Carnot serviront de base pour des propositions de contributions scientifiques et techniques dans des projets collaboratifs, en particulier sur le management thermique et les matériaux auto-adaptables. Ils ont aussi permis d'intéresser plusieurs partenaires industriels et d'aboutir à un contrat en cours de réalisation.

PROJETS 2013-2014

# 3D-MMC

CONCEPTION ET OPTIMISATION DE  
MODULES POUR ONDULEURS MMC DE  
MOYENNE PUISSANCE. COMMANDE  
RAPPROCHÉE À HAUTE ISOLATION  
GALVANIQUE ET PACKAGING 3D

AUTEURS : P. LEFRANC, D. FREY, SOKCHEA AM

- Bilan à Décembre 2014, état intermédiaire
- Référence projet : I11
- Laboratoires impliqués : G2Elab
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2013

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les convertisseurs de l'électronique de puissance jouent un rôle important dans bon nombre d'applications : réseaux de transport (liaisons HVDC - High Voltage Direct Current) et de distribution ; pilotage de machines électriques ; réseaux embarqués (automobile, aéronautique, navire) ; etc. Afin de répondre à la montée en puissance, la tendance est de monter la tension d'utilisation des convertisseurs (par exemple, sur une liaison HVDC, la tension de bus atteint plusieurs centaines de kilo-Volts). Cependant, à cause de la limitation de la tenue en tension des semi-conducteurs actuels (principalement en silicium et carbure de silicium), les topologies dites « multi-niveaux » sont incontournables pour atteindre des niveaux de tension de quelques kilo-Volts à quelques centaines de kilo-Volts.

La famille des convertisseurs MMC (Multilevel Modular Converter) est proposée en 2003 par A. Lescinar et R. Marquardt<sup>1</sup>. Initialement orientée pour des applications très forte puissance (GW) et très haute tension (400kV) pour des liaisons HVDC, les convertisseurs MMC sont caractérisés par la possibilité de réaliser des onduleurs à plusieurs centaines de niveaux de tension avec une vision de modularité, de fiabilité et de recombinaison en fonction des défauts au sein du convertisseur. Les derniers projets de liaisons HVDC ont permis de confirmer l'émergence de cette famille de convertisseurs. Les principaux industriels sur ce marché, comme ABB et Siemens, développent des liaisons HVDC sur la base des convertisseurs MMC. De ce fait, des équipes de recherche se sont orientés sur le pilotage et les lois de commande associées aux convertisseurs MMC pour liaisons HVDC puis d'autres sur le dimensionnement de ces convertisseurs. Plus récemment, une équipe de l'université KTH (KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède) a proposé une première réalisation d'un onduleur MMC avec la mise en œuvre de composants SiC-JFET<sup>2</sup>.

Les principaux verrous technologiques proposés sont l'isolation galvanique de la commande rapprochée ; la conception par optimisation des modules élémentaires pour modules MMC et la conception globale des onduleurs MMC. D'un point de vue applicatif et industriel, les travaux de recherche engagés permettront de proposer des outils de conception de convertisseurs de type MMC sur la base d'un cahier des charges pour la gamme de tension 10kV-50kV.

Le projet de recherche s'articule autour des verrous technologiques et méthodologiques suivants :

- 1) Commandes rapprochées avec isolation galvanique de 50kV : possibilité d'utiliser des transformateurs magnétiques.
- 2) Conception d'un module avec interrupteurs de puissance (MOSFET, IGBT, diodes): placement/routage, interactions avec la commande rapprochée, techniques de refroidissement, optimisation géométrique 3D.
- 3) Conception par optimisation de l'ensemble de l'onduleur : prise en compte du cahier des charges, loi de commande et commande rapprochée à très haute isolation galvanique (50kV).

<sup>1</sup> Lescinar A., Marquardt R, «An innovative modular multilevel converter topology suitable for a wide power range», *PowerTech*, 2003. Lescinar A., Marquardt R, «A new modular voltage source inverter topology», *EPE*, 2003.

<sup>2</sup> Pefitsis D. *et al*, «High-power modular multilevel converters with SiC JFETs», *IEEE Trans On Power Elec*, Vol 27, No 1, Jan 2012.



## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Pour rappel, le projet est décomposé en 4 étapes principales :

- **Année 1** : Étude bibliographique des convertisseurs MMC et conception par optimisation (pré-dimensionnement) en fonction d'un cahier des charges moyenne puissance (qqkW)
- **Année 2** :
  - Réalisation physique d'un bras d'onduleur MMC pour valider la loi de commande adoptée pour l'optimisation.
  - Optimisation d'une cellule élémentaire (Sub Module - SM) avec le système de commande rapprochée à haute isolation galvanique (qq 10kV) et des composants de puissance. Optimisation du packaging 3D.
- **Année 3** : Réalisation physique d'un SM optimisé. Rédaction du manuscrit de la thèse.

### Pré-dimensionnement par optimisation de MMC

Comme le montre la **Figure 1a**, la structure de MMC triphasé est composé d'un bus à tension continue (bus DC) et de trois bras alternatifs (partie AC). Chaque bras est composé de deux demi-bras, chacun composé d'un ensemble de SMs en série avec une inductance. Dans le cas de la commande de la structure par la Modulation de Largeur d'Impulsion (MLI), afin d'assurer le fonctionnement de ce convertisseur, il est nécessaire d'effectuer une commande de type « capacitor voltage balancing » en cascade avec une loi de commande de type « averaging control » (**Figure 1c**). Pour optimiser la structure globale du convertisseur MMC, nous avons besoin d'un model générique (pertes, volumes, courants, tensions, taux de distorsion, etc.) et d'un outil d'optimisation. Nous avons implémenté la modélisation et l'outil d'optimisation à l'aide du logiciel **Matlab/Simulink** (**Figure 1b**). Les résultats d'optimisations sont donnés sous la forme de fronts de Pareto (rendement « versus » volume).

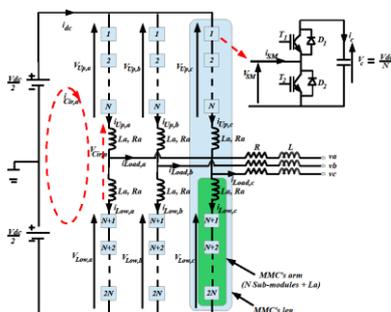


Figure 1a : Circuit équivalente de MMC

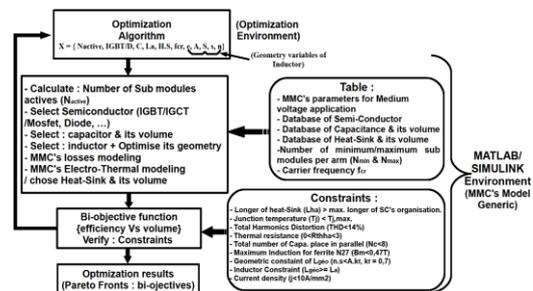


Figure 1b : Organigramme du pré-dimensionnement de MMC

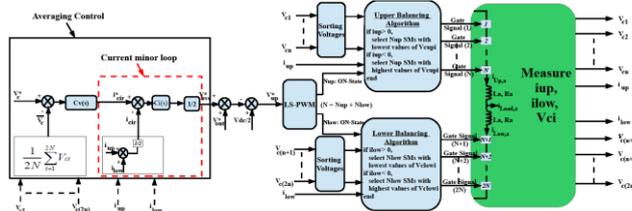


Figure 1c : Loi de commande interne du convertisseur MMC



Dans ce rapport, nous présentons des résultats d'optimisation pour une application de 40kW et une tension DC de 2.4kV : **Figure 2a** et **Tableau 1**. Le détail des formes d'ondes et des répartitions des pertes est donné sur les **Figure 2b** et **Figure 2c**. La démarche d'optimisation et ses résultats sont soumis à la conférence internationale EPE-ECCE Europe 2015.

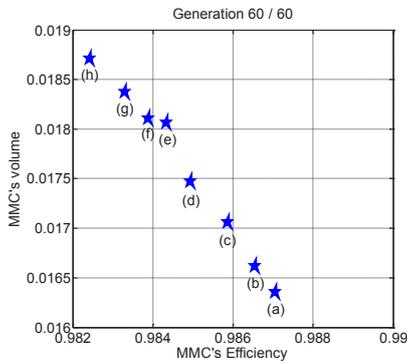


Figure 2a : Front de Pareto / 10 individus et 60 générations : 31h de calculs

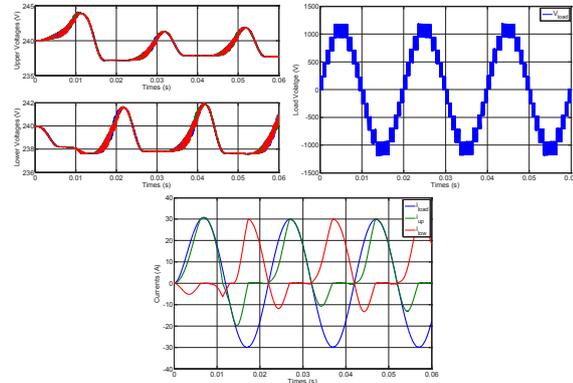


Figure 2b : Équilibrage des tensions des condensateurs, 11 niveaux de tensions, courant de bras et de circulation

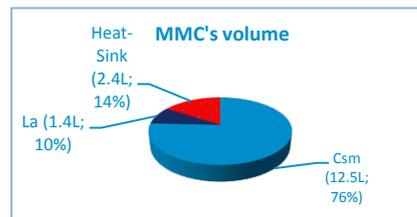
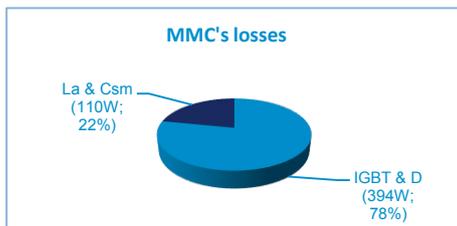
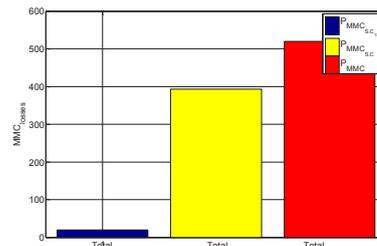
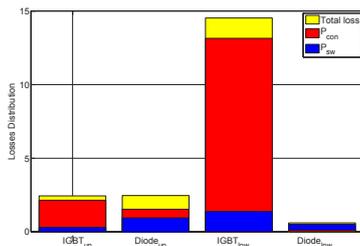


Figure 2c : Distribution des pertes dans un SM, pertes total du MMC, volume de chaque composant

Résultat (a) :  $\eta_{MMC} = 98.7\%$  &  $Vol_{MMC} = 16.3L$   
 $X = [10 \text{ SMs}; IGBT(600V,Fuji\_1MBH50D-060); 8.67mF; 1mH; ABL 83AB; 12 \text{ kHz}; 3.7mm; 31cm^2; 15cm^2; 3.2mm^2; 46 \text{ turns}]$

Tableau 1 : Résultat d'optimisation

### Optimisation d'un SM

La topologie du SM avec le système de commande rapprochée (gate driver) à forte isolation galvanique (qq10kV) par voie magnétique du transformateur planaire est présenté sur la **Figure 3**.

Les fonctions du "Gate Driver" sont la transmission d'ordres, l'alimentation de puissance, la transmission d'informations de défauts, et la gestion des protections. L'optimisation de la fonction de transmission d'ordres par le transformateur d'impulsion, incluant sa géométrie, à



l'aide de l'outil de prototypage « virtual », est illustrée sur la **Figure 4a**. Les résultats d'optimisation et la réalisation du transformateur sont présentés sur la **Figure 4b**. Dans le module de puissance, nous avons besoin d'une puissance pour piloter l'ouverture et la fermeture des interrupteurs de puissance tout en garantissant une isolation galvanique à haute tension (au même titre que la fonction de transmission d'ordres). Nous avons débuté des travaux d'investigation sur l'alimentation de puissance par voie magnétique : **Figure 4c**. L'optimisation de la fonction de transmission de puissance est en cours de développement : optimisation de la géométrie du transformateur magnétique à fort entrefer au même titre que l'optimisation du convertisseur de puissance.

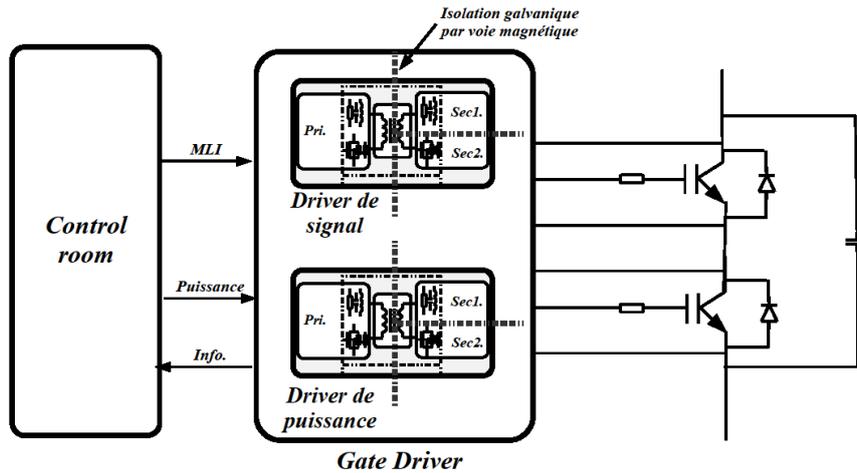


Figure 3 : Le SM avec sa commande rapprochée à haute isolation galvanique

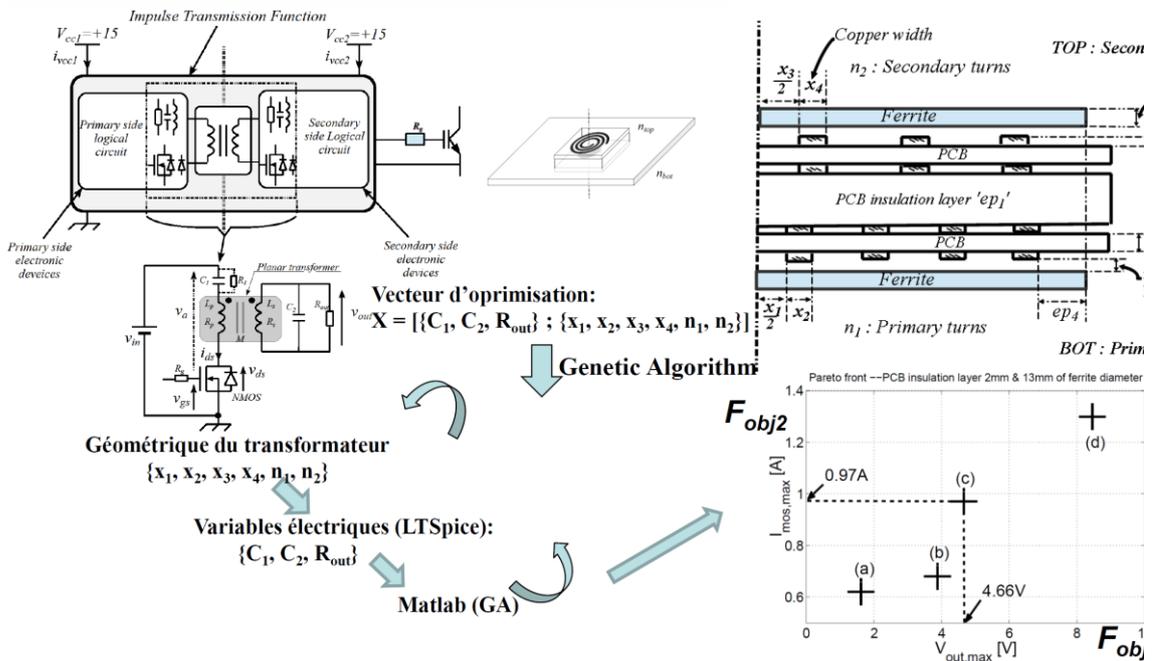


Figure 4a : Système de transmission d'ordres



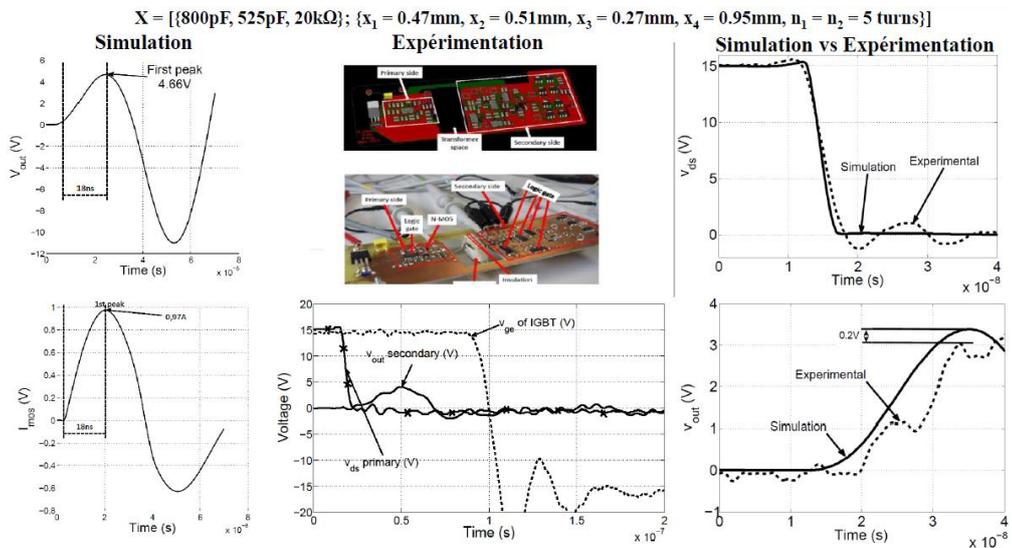


Figure 4b : Résultat d'optimisation du système de transmission d'ordres

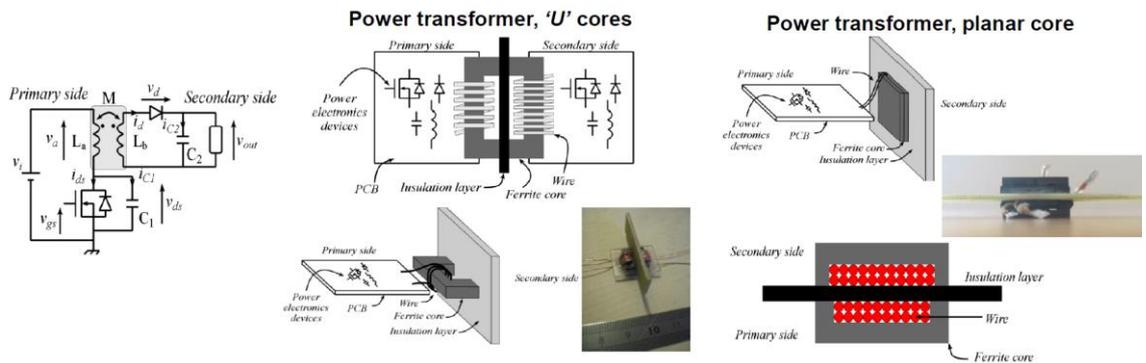


Figure 4c : Système de transmission de puissance par transformateurs magnétiques et exemples de différentes géométries

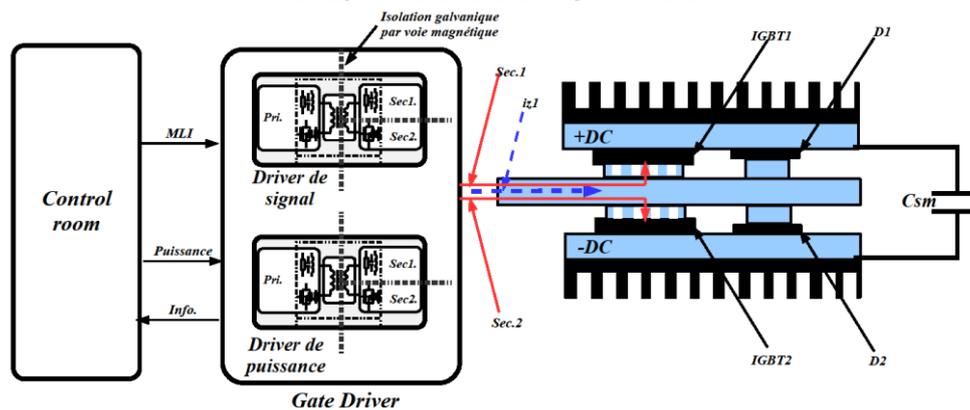


Figure 4d: Organisation du packaging 3D de module puissance avec sa commande rapprochée

L'optimisation globale d'un SM va prendre en compte des optimisations du gate driver et d'optimisation des modules de puissance : **Figure 4d**. Ces travaux seront menés sur la deuxième moitié du projet.

## Réalisation de la maquette d'un SM

La réalisation d'un prototype de SM avec son système de commande rapprochée à forte isolation galvanique et son packaging 3D va être développée sur la deuxième moitié du projet.

## BILAN DE VALORISATION

Les travaux préliminaires sur la transmission d'ordres à haute isolation galvanique (Master Recherche de Sokchea AM) ont abouti à une publication dans une revue internationale : Sokchea AM, Pierre LEFRANC and David FREY, « Design methodology for optimising a high insulation voltage insulated gate bipolar transistor gate driver signal transmission function », IET Power Electronics, pp. 1- 8, acceptée, à paraître en 2015. Ensuite, AM Sokchea a présenté un article dans la conférence SGE (Symposium de Génie Electrique) en 2014 : Sokchea AM, Pierre LEFRANC et David FREY, « Optimisation d'une fonction de transmission d'ordres pour driver à très haute isolation galvanique. Application aux modules IGBT pour onduleurs multi-niveaux MMC (Multilevel Modular Converters) », pp. 1-6, SGE'14, 8-10 juillet 2014, ENS Cachan, Paris. Enfin, AM Sockhea a soumis un article pour la conférence internationale EPE-ECCE Europe : Sockhea AM, Pierre LEFRANC and David FREY, « Design and Optimization Methodology of Modular Multi-level Converter for Medium Voltage Application », en attente de réponse (15 mars 2015). Cet article présente la synthèse de la première année de doctorat : conception par optimisation des onduleurs MMC.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

À partir de janvier 2015, AM Sockhea travaille sur l'intégration hybride 3D des modules de puissance des onduleurs MMC. La problématique de packaging des composants actifs de puissance (composants IGBT, MOSFET, diodes) et des éléments passifs (condensateurs de découplage/filtrage, dissipateurs) et des éléments de connectiques (principalement bus-barre) est à penser dès la phase de conception et ce au même niveau que la commande rapprochée à haute isolation galvanique. La nouvelle problématique de l'intégration hybride de la commande rapprochée au sein des modules de puissance et ce avec une tenue en tension de plusieurs dizaines de kilo-Volts pose un nouveau défi.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Les travaux de recherche sur l'optimisation globale du convertisseur MMC (modélisations + outils numériques + algorithme d'optimisation) devraient aboutir à une soumission dans une revue internationale. Ensuite, les travaux d'intégration hybride 3D du module de puissance des onduleurs MMC devraient également aboutir à une soumission dans une revue internationale et dans une conférence internationale.



PROJETS 2013-2014

# GAN BI-DIR

INTERRUPTEUR DE PUISSANCE  
BIDIRECTIONNEL EN GAN SUR SI

AUTEURS : J. MARTIN, A. BIER, S. CATELLANI

- Bilan à Décembre 2014 : état intermédiaire
- Référence projet : I13
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/S3E/LSPV
- Typologie du projet : Ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juin 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

L'électronique de puissance est une technologie clef pour le domaine de l'énergie et des transports : chargeurs et onduleurs pour véhicules électriques et hybrides, convertisseurs pour l'énergie photovoltaïque, commutation et conversion haute tension AC/DC et DC/AC pour les smart-grids...

L'intégration de l'électronique est pour les circuits de puissance une voie d'évolution tout à fait naturelle vers l'amélioration des performances, une meilleure fiabilité et une plus grande simplicité de conception (étapes de fabrication moins complexes et moins nombreuses) et d'emploi. Les raisons en sont évidentes : réduction et mutualisation du nombre de connexions, des substrats, ainsi que du packaging et des interfaces entre la partie puissance et la commande. Mais surtout l'intégration permet de réaliser des fonctions au cœur des composants et des substrats pour gagner en performance ou pour créer des caractéristiques nouvelles.

Les composants de puissance classiques sont en général unidirectionnels en tension (Mosfet, IGBT) et/ou unidirectionnels en courant (thyristors, IGBT). Pour réaliser des composants bidirectionnels en courant et tension, il est nécessaire d'associer plusieurs composants ce qui augmente le coût du système et les pertes.

Pour réaliser des composants symétriques en courant et en tension, cela passe par une association d'interrupteurs globalement peu performante (comme par exemple l'association de deux MOSFETs connectés en anti-série). Un interrupteur à 4 segments n'existe pas aujourd'hui sous forme monolithique. Le projet GaN Bi-Dir concerne la fabrication et la mise en œuvre de la technologie de transistor HEMT GaN sur silicium dans des dispositifs de conversion statique de l'énergie électrique. Ce dispositif permet le pilotage d'un courant dans les deux directions tout en présentant des caractéristiques en tension identiques quel que soit le sens du courant.

Le projet comporte six lots de travaux (**Tableau 1**). Sur ces six lots ; deux concernent la réalisation de transistors quatre segments au GaN en calibres 600V et 1200V ; un lot est dédié à la fabrication d'un gate driver pour le GaN et deux lots sont consacrés à la mise en œuvre des interrupteurs au GaN dans des structures statiques de conversion de l'énergie électrique qui mettent à profit leurs propriétés.

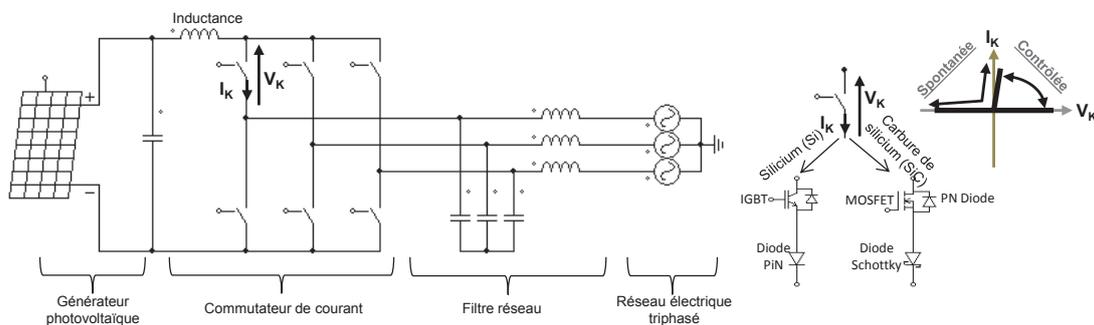


Work package	Livrable	Type	Date
<b>WP1</b> <b>Composants bidirectionnels 600V-10A</b>	J1 : Transistor 600V 10A Normally-On (sans référence de potentiel) testé	Prototype composant	Mars 2013
	J2 : Transistor 600V 10A Normally-On (avec référence de potentiel intégré) testé	Prototype composant	Octobre 2013
	J4 : Transistor 600V 10A Normally-Off (avec référence de potentiel intégré) testé	Prototype composant	Septembre 2013
<b>WP2</b> <b>Composants bidirectionnel 800...1200V-50A</b>	J6 : Transistor 1200V 10A Normally-Off (avec référence de potentiel intégré) testé	Prototype composant	Septembre 2014
	J7 : Transistor 1200V 50A Normally-Off (avec référence de potentiel intégré) testé	Prototype composant	Avril 2015
<b>WP3</b> <b>Drivers</b>	J3 : Driver V1 fabriqué et testé : commande et HT isolés	Prototype composant	Avril 2014
	J5 : Driver V2 fabriqué et testé	Prototype composant	Février 2015
<b>WP4</b> <b>Identification applications potentielles</b>	J0 : Rapport sur les applications potentielles identifiées	Rapport analyse	Décembre 2012
<b>WP5</b> <b>Convertisseur matriciel</b>	J8 : Maquette convertisseur matriciel (évaluation nouveau composant)	Maquette convertisseur et rapport	Juin 2015
<b>WP6</b> <b>Convertisseur solaire</b>	J9 : Maquette convertisseur solaire Si/SiC (test nouvelle topologie)	Maquette rapport	Octobre 2014
	J10 : Maquette convertisseur solaire GaN (évaluation nouveau composant)	Maquette rapport	Avril 2015

Tableau 1 : Lots de travaux

Pour le lot de travail n°6 qui concerne la mise en œuvre de composants quatre segments du CEA-Leti, le LSPV s'est orienté sur une structure en commutateur de courant (**Figure 1**) qui procure de nombreux avantages par rapport à la structure classique en onduleur de tension [1] :

- Structure élévatrice (suppression du hacheur élévateur de tension)
- Sûreté de fonctionnement (mise en court-circuit côté source PV)
- Tension commutée réduite
- Suppression des inductances de liaison avec le réseau



- Suppression des condensateurs du bus continu et du busbar [2]

Figure 1 : Commutateur de courant

De récents développements en terme d'interrupteurs MOSFET et Diode SCHOTTKY 1200V, 1700V au Carbure de Silicium [3], [4] permettent d'envisager la réalisation d'une structure

performante en commutateur de courant. La brique de conversion sera évaluée au LSPV à plusieurs échelles de puissance en fonction de la disponibilité des semi-conducteurs SiC sur le marché. Les travaux actuels du CEA-Leti (projet GaN Bi-DiR) portent sur la réalisation d'un interrupteur au GaN en mode GTO symétrique en tension. Cet interrupteur sera le potentiel d'amélioration des structures aujourd'hui réalisées à base d'interrupteurs SiC.

[1] <http://catalog.vincotech.com/>

[2] A. Lahyani, P. Venet, G. Grellet, et P. Viveerge, "Failure Prediction of Electrolytic Capacitors During Operation of a SwitchMode Power Supply", IEEE Trans. Power Electron., vol. 13, n. 6, Novembre 1998.

[3] <http://www.rohm.com/>

[4] <http://www.cree.com/>

## DESCRIPTION DE L'ÉTAT D'AVANCEMENT DU PROJET

Les études menées dans GaN Bi-Dir ont permis la réalisation d'une maquette décrite à la **Figure 2**. Le commutateur de courant au SiC a été dimensionné pour une puissance de 200W et à une fréquence de commutation égale à 100kHz. La structure connectée au 400V 3~ délivre trois courants sinusoïdaux 50Hz déphasés de 120 degrés. Cette brique de conversion sera par la suite prototypée avec des semi-conducteurs au GaN pour mener des études comparatives.

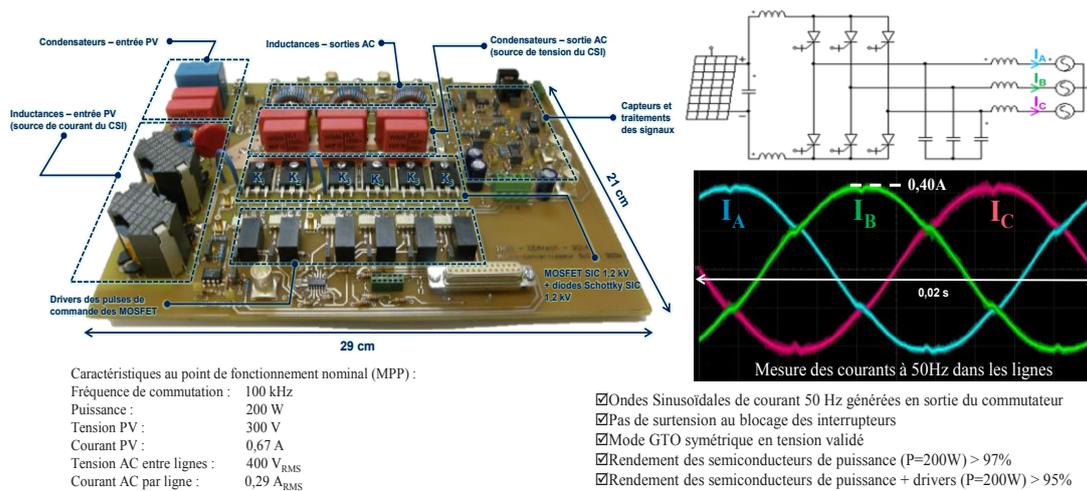


Figure 2 : Maquette du commutateur de courant réalisée au LSPV

## BILAN DE VALORISATION

### Brevets

- Interrupteurs universels au GaN
- Structure spéciale de commutateur de courant à base de technologie CEA-Leti

### Publications

- PCIM 2015 , ORAL : « Characterization of 1.2kV Silicon Carbide (SiC) semi-conductors in hard switching mode for three-phase Current Source Inverter (CSI) prototyping in solar applications » *Catellani Stéphane, Bier Anthony, Martin Jérémy, Alves-Rodrigues Luis Gabriel, Barruel Franck.*



# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

Les travaux d'investigation actuels portent sur de la mise en œuvre et de la caractérisation dynamique (banc double impulsions, **Figure 3**) de composants de puissance au SiC du commerce et au GaN du CEA-Leti pour un fonctionnement en commutateur de courant. L'objectif est de caractériser les assemblages de puces semiconductrices pour le prototypage de convertisseurs statiques dédiés aux applications sur le réseau industriel 400V-3~.

La difficulté technologique est la mise en œuvre ainsi que la caractérisation de cellules de commutation de courant, rendue particulièrement délicate par l'utilisation de composants SiC dont les  $di/dt$  sont de l'ordre du  $5kA/\mu s$  et les  $dv/dt$  de l'ordre de  $20kV/\mu s$ .

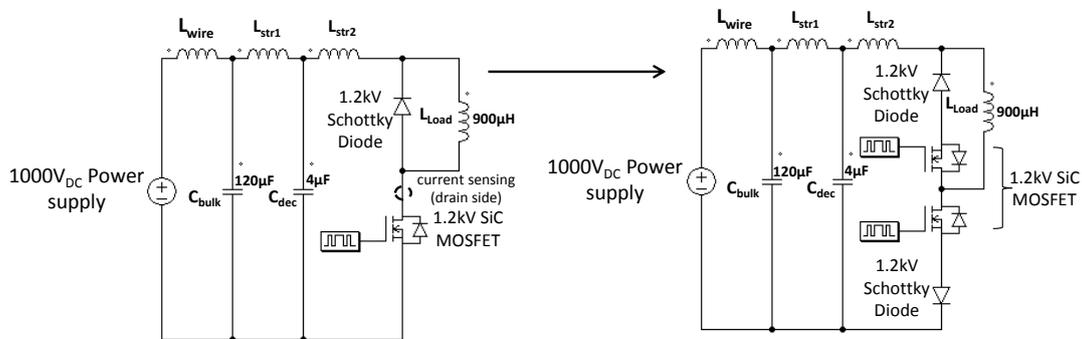


Figure 3 : Banc de caractérisation double impulsions

Les évaluations des énergies de commutation présentées à la **Figure 4** sont réalisées dans un mode tout à fait particulier, correspondant au fonctionnement des interrupteurs dans un commutateur de courant (mode GTO symétrique en tension). En effet, les énergies de commutation sont mesurées sous tension variable et à courant fixe, ce qui n'est pas le cas dans les convertisseurs en tension où les énergies de commutations sont caractérisées à courant variable et sous tension fixe.

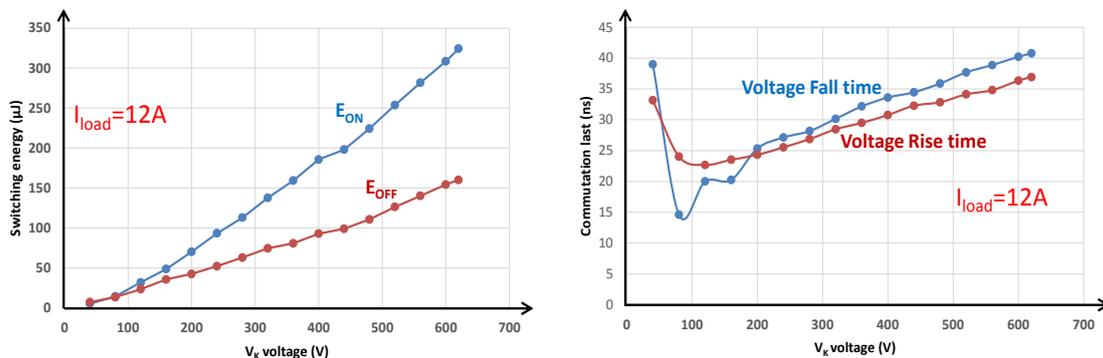


Figure 4 : Énergies de commutation des interrupteurs en mode GTO

## NOUVELLES COLLABORATIONS

La structure en commutateur de courant étudiée dans GAN Bi-Dir est valorisée au travers d'un projet industriel (PV3000 - CRE 2013) dont l'objectif est d'augmenter la densité de puissances des convertisseurs statiques en forte puissance. Cette structure permet une conversion directe depuis des chaînes photovoltaïques haute tension vers de la moyenne tension alternative, ce qui réduit considérablement la quantité de métal utilisée pour réaliser les champs photovoltaïques d'une part et d'autre part de diminuer fortement les courants installés côté réseau et les calibres en courant des semi-conducteurs de puissance.

## ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

### Publications à venir en 2016

- Caractérisation en commutation dure d'interrupteurs au SiC 1700V pour l'application commutateur de courant.
- Caractérisation en commutation dure d'interrupteurs au GaN 600V en fonction de la température.





# SOMMAIRE

## A/CYCLE DE VIE

A2 - RECOBAT - Éco-conception des batteries Lithium-ion .....	p.05
---	------

## B/MATÉRIAUX ET COMPOSANTS PHOTOVOLTAÏQUES

B4 - PV-ESRF - Structural and electrical characterisation [...] of silicon photovoltaic cells.....	p.11
B8 - DOMINO - Installation solaire à fort rendement [...] grâce à une configuration tension courant optimisée [...]	p.19
B12 - CLAPE - Croissance localisée de nanofils de ZNO pour applications photovoltaïques et éclairage.....	p.24
B15 - PV HIPE - PV high performance, photovoltaïque à ultra haute performance.....	p.29

## C/MODÉLISATION DE SYSTÈMES COMPLEXES

C2 - MIPSE BLEU - Identification et modélisation de sources électromagnétiques [...] dans les véhicules [...]	p.35
C3 - SIEVE - High throughput search for improved environmentally friendly thermoelectrics.....	p.41
C4 - ORPHEE - Optimisation rapide de parcs d'hydroliennes .....	p.46
C6 - ULISSE - Unification de logiciels d'intégration et de simulation des systèmes énergétiques.....	p.54

## D/COMPOSANTS DE LA FILIÈRE HYDROGÈNE

D4 - HYMAPRO - Étude des propriétés [...] de l'hydrure de magnésium nanostructuré [...]	p.61
D5 - RESHYD - Réservoir de stockage de l'hydrogène en hybridation pression-hydrures [...]	p.70
D7 - OSCAR - Optimisation de design de canaux et de plaques bipolaires de pile PEMFC en fonction du type d'AME.	p.77
D8 - PROSPAC 2 - Prototype de système pile à combustible.....	p.82
D10 - REVPB - Revêtement par PVD de plaque bipolaire pour pile à combustible .....	p.87

## E/MATÉRIAUX AVANCÉS POUR L'ÉNERGIE

E7 - POLYMEM - Non-volatile polymeric memories.....	p.91
E8 - POC - Photodiodes organiques à base de matériaux cristallins.....	p.98
E11- MAGASS - Maîtrise des assemblages de matériaux magnétiques par métallurgies des poudres .....	p.105
E12- MICROCAPT - Développement de microinstrumentations imprimées [...]	p.111
E13- P2FEE - Plasma-photo catalyse à haute efficacité énergétique.....	p.118
E14- MATGAN - Matériaux pour le développement de la filière GAN d'électronique de puissance.....	p.123

## F/BIOMASSE

F1 - ENERLIG - Valorisation énergétique de la lignine issue d'une bioraffinerie papetière.....	p.130
F2 - SYDGHAR - Système de démonstration pour la production de gaz (méthane) à partir de CO <sub>2</sub> et d'H <sub>2</sub> [...]	p.137
F3 - REACSOL - Réacteur solaire pour la gazéification de la biomasse .....	p.144

## G/STOCKAGE THERMIQUE

G2 - STOCKHIDENS - Démonstrateur de stockage inter-saisonnier pour le chauffage d'une maison individuelle .....	p.150
---	-------

## H/STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE

H9 - STA2R - Système d'autoconsommation avancé pour le résidentiel.....	p.158
H10 - VEHY-LOCO - Réalisation de chaînes complètes hybridées avec une technologie d'accumulateurs LFP/G.....	p.163
H11 - PROLION - Protection de matériaux d'électrodes positive à haut potentiel pour des batteries Li-ion [...]	p.174
H12 - PATCH SANTÉ - Système pour le monitoring de paramètres physiologiques [...]	p.179

## I/EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE

I5 - ARCLOCATOR - Système de détection d'arcs électriques dans les moyens de production photovoltaïques.....	p.184
I9 - SSORC - System of supercritical organic rankine cycle.....	p.189
I10 - NANOTHERMA- Thermal management of transient and intermittent heat sources.....	p.195
I11- 3DMMC - Conception en optimisation de modules pour onduleurs MMC de moyenne puissance [...]	p.201
I13- GAN BI-DIR - Interrupteur de puissance bidirectionnel en Gan sur Si.....	p.208



**Institut Carnot Énergies du Futur**  
Domaine Universitaire - BP 46 38402  
St Martin d'Hères Cedex

Tel (04) 76 82 62 93  
[contact@energiesdufutur.fr](mailto:contact@energiesdufutur.fr)

[WWW.ENERGIESDUFUTUR.FR](http://WWW.ENERGIESDUFUTUR.FR)

