

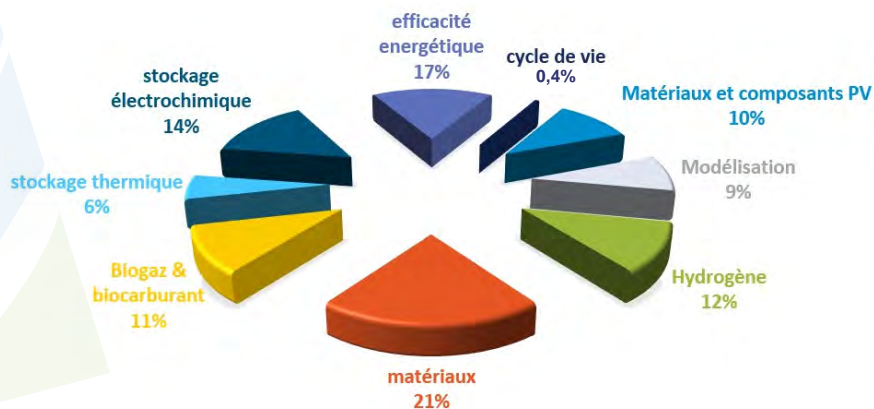
# ÉDITO



L'institut Carnot Énergies du Futur s'est structuré pour favoriser l'innovation et le transfert de technologies de la recherche publique vers les entreprises. Il œuvre dans les domaines relatifs à la production, au stockage, à la distribution et à la conversion d'énergie.

Pour créer des relations durables avec le monde socio-économique, Énergies du Futur soutient fortement le ressourcement scientifique et la maturation technologique. Les actions de ressourcement permettent aux laboratoires de renforcer leur excellence dans des domaines scientifiques clés ou de démarrer des nouvelles thématiques scientifiques, complémentaires aux savoir-faire existants. Les actions de maturation technologique visent à développer des prototypes en situation de fonctionnement préindustriel, validant ainsi des concepts novateurs. Cette association étroite entre recherche scientifique et recherche technologique permet à Énergies du Futur de couvrir une large gamme de TRL et de se positionner comme un pont entre le monde académique et le monde industriel. Grâce aux travaux impulsés par l'abondement Carnot, les équipes d'Énergies du Futur sont en mesure de proposer des projets collaboratifs institutionnels innovants en France et en Europe, ainsi que de développer de nouveaux partenariats industriels.

Le bilan scientifique 2013 donne un aperçu de l'avancement des projets financés par Énergies du Futur entre Juin 2012 et Décembre 2013. Ces projets ont des durées prévues de un à trois ans. Indépendamment de leurs typologies (projets de ressourcement ou de maturation), les projets présentés sont classés par axes thématiques. En 2013, 40 projets ont été soutenus grâce à un budget total de 8,3M€. Ces projets ont fait l'objet d'une valorisation à travers 12 publications et 13 dépôts de brevets à ce jour. La répartition du budget par grands axes thématiques est donnée sur la figure suivante :



Depuis sa création en 2007, l'Institut Carnot Énergies du Futur a soutenu 86 projets. Ces derniers ont permis l'émergence de 110 publications et 57 brevets. Ces résultats montrent la capacité de l'institut à développer une recherche à fort potentiel d'innovation dans le domaine des énergies du futur.

**François Weiss**  
Directeur de l'Institut Carnot Énergies du Futur

# 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

## MATÉRIAUX ET COMPOSANTS PHOTOVOLTAÏQUES

B1 - MULTIEPSIL - Procédé multi plaques d'épitaxie en phase liquide pour l'élaboration de wafers de silicium [...] .....	p. 4
B3 - PVIIIIV - III-V Nanowires for next generation photovoltaics .....	p. 9
B4 - PVESRF - Structural and electrical characterisation and behaviour [...] of silicon PV [...] .....	p. 14
B5 - NATISOL 3D - Nouvelles architectures à base d'hétérojonctions de TiO <sub>2</sub> élaborées par ALD pour le solaire 3D..	p. 22
B8 - DOMINO - Installation solaire à fort rendement [...] grâce à une configuration tension courant optimisée [...] .....	p. 26

## MODÉLISATION DE SYSTÈMES COMPLEXES

C2 - MYPSE BLEU - Modélisation, identification de sources électromagnétiques [...] dans les véhicules [...] .....	p. 39
C3 - SIEVE - High throughput search for improved environmentally friendly thermoelectrics .....	p. 43
C4 - ORPHEE - Optimisation rapide de parcs d'hydroliennes.....	p. 49

## COMPOSANTS DE LA FILIÈRE HYDROGÈNE

D2 - SYDNEY - Démonstration pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à HT.....	p. 54
D4 - HYMAPRO - Étude des propriétés physico-chimiques de l'hydrure MgH <sub>2</sub> nanostructuré .....	p. 58
D5 - RESHYD - Réservoir de stockage de l'hydrogène en hybridation pression et hydrures [...] .....	p. 65
D7 - OSCAR - Optimisation de designs de canaux et plaques bipolaires de pile PEMFC en fonction du type d'AME...	p. 71
D8 - PROSPAC2 - Prototype système pile à combustible .....	p. 76

## MATÉRIAUX AVANCÉS POUR L'ÉNERGIE

E1 - SOLARNANO - Fluides caloporteurs innovants pour le solaire thermique à haute température .....	p. 81
E3 - MAGNET - Développement d'aimants permanents NdFeB par PIM et de plasto-aimants .....	p. 86
E4 - 3DCOMSEPT - Intégration 3D de composants semi-conducteurs de puissance [...] .....	p. 97
E5 - MATYPEN - Développement de matériaux hybrides imprimables de type n pour la fabrication de capteurs [...] ...	p. 103
E6 - MICROPV - Micro-modules photovoltaïques pour applications biomédicales .....	p. 108
E7 - POLYMEM - Non-Volatile polymeric memories .....	p. 114
E8 - POC - Photodiodes organiques à base de matériaux cristallins .....	p. 120
E9 - METMEB - Microscope électronique, en transmission et à balayage haute résolution analytique [...] .....	p. 124

## BIOMASSE

F1 - ENERLIG - Valorisation énergétique de la lignine issue d'un procédé de bioraffinerie papetière .....	p. 128
F2 - SYDGAHR - Système de démonstration pour la production de méthane à partir de CO <sub>2</sub> et d'H <sub>2</sub> .....	p. 134

## STOCKAGE THERMIQUE

G1 - CASTORRE - Stockage de l'énergie thermique à haute température par réaction thermo-chimique réversible .....	p. 140
G2 - STOCKHIDENS - Démonstrateur de stockage inter-saisonnier pour l'autonomie en chauffage [...] .....	p. 146

## STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE

H3 - MEONIBL - Matériaux d'électrodes organiques à base de nitroxydes pour batteries au lithium .....	p. 151
H4 - FLEXIBAT - Réalisation de batteries souples au lithium sur papier par procédé d'impression .....	p. 156
H6 - WETBAT - Procédé de réalisation de microbatterie tout solide en voie humide .....	p. 161
H7 - SOLIS - Structures ordonnées pour accumulateurs lithium / soufre .....	p. 166
H9 - STARR - Système de stockage pour l'autoconsommation dans le résidentiel [...] .....	p. 172
H10 - VEHY-LOCO - Réalisation de chaînes complètes hybridées avec une technologie d'accumulateur LFP/G .....	p. 177

## EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE

I3 - PACMAG - Développement d'une pompe à chaleur magnétocalorique de petite puissance.....	p. 185
I5 - ARCLOCATOR - Système de détection et de localisation des arcs électriques pour panneaux PV [...] .....	p. 191
I6 - GVSOL - Capteur solaire basse T° servant de générateur de vapeur à un procédé de dessalement [...] .....	p. 197
I7 - EVER - Electric vehicle energy recovery .....	p. 206
I8 - TMS2020 - Toitures multifonctionnelle solaire .....	p. 211
I9 - SSORC - Développement d'un système cogénération à cycle de Rankine .....	p. 217
I10 - NANOTHERMA - Nano-thermal management of transient and intermittent heat sources .....	p. 223

PROJETS 2012-2013

# MULTIEPSIL

PROCÉDÉ MULTI PLAQUES D'ÉPITAXIE  
EN PHASE LIQUIDE PAR ÉVAPORATION  
POUR L'ÉLABORATION SIMULTANÉE  
DE WAFERS DE SILICIUM POUR  
APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES

AUTEUR : V. Brizé

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : B1
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LMPS
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Le projet MULTIEPSIL se positionne sur la thématique wafers sans sciage du Liten/DTS. Il fait directement suite au projet EPSIL de faisabilité de process (CARNOT 2010 - 2011). L'objectif principal est de développer un équipement permettant de faire sur plusieurs plaques à la fois une couche relativement épaisse de silicium (20 à 50 microns) de bonne qualité structurale afin de faciliter l'absorption des photons et le transport des porteurs vers les contacts.

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

Le projet vise à mettre au point une technique LPE (Liquid Phase Epitaxy) adaptée à la production d'échantillons de grande taille et applicable industriellement. Lors d'un précédent projet CARNOT- EPSIL 2010-2011- nous avons imaginé un réacteur permettant de répondre à cette problématique et reposant sur le concept de « Dip Coating » dans un bain métallique en fusion.

### Descriptif du cahier des charges

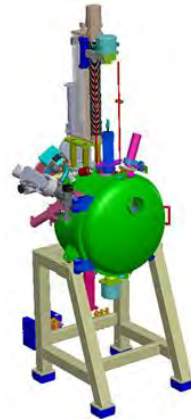
Un cahier des charges précis a été rédigé en tenant compte des résultats obtenus au cours du projet EPSIL. Le principal challenge est d'obtenir une température homogène sur l'ensemble du bain métallique contenu dans un creuset capable d'accueillir 5 plaques de 100 mm x 100 mm. Ces dimensions de plaques permettent la réalisation de cellules photovoltaïques et ainsi d'estimer la viabilité globale du procédé qui pourrait ainsi être étendu à des plaques de 156x156mm, le standard actuel de l'industrie. La vue 3D de l'ensemble du prototype LPE multiplaques est présentée sur la **figure 1**.

L'enceinte est constituée ainsi :

- 1 enceinte double paroi refroidie
- 1 sas + canne de transfert
- $T \leq 1450^{\circ}\text{C}$  régulée
- Vide jusqu'à  $\approx 10^{-5}$  mbar
- Vide [15 mbar –  $\approx 10^{-4}$  mbar] régulé Ar/H<sub>2</sub>
- Chauffage résistif
- Rotation du creuset
- Rotation/translation du panier Wafers

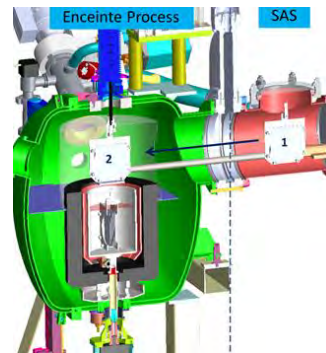


Figure 1 : Vue d'ensemble 3D du prototype d'épitaxie liquide multi plaque



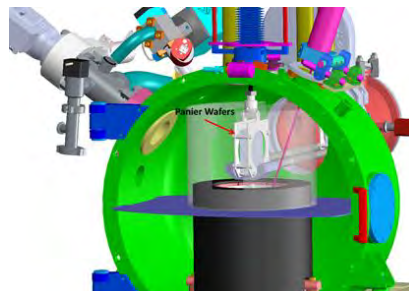
Un panier Wafer en graphite a été conçu afin de permettre l'introduction de 5 plaques de 100 mm x 100 mm dans le bain métallique en fusion. Une fois le transfert effectué entre le sas et l'enceinte de process (**Figure 2**), le panier est immergé dans le bain métallique en fusion (**Figure 3**). La mise sous vide de l'enceinte de process entraîne une variation de la sursaturation du bain métallique. Cette variation de sursaturation permet ainsi le dépôt d'une couche de Silicium à la surface des substrats introduits. Une fois le dépôt de Si réalisé, le panier wafer est retiré du bain en fusion et rapatrié dans la zone du sas.

Figure 2 : Description des deux zones de travail du four MULTIEPSIL



Un sas d'introduction a été choisi afin de permettre d'évaluer la viabilité d'un procédé industriel à haute capacité (nombre de plaques à l'heure).

Figure 3 : Vue 3D de l'intérieur du four



### De la conception 3D à la réalité

Après une première étape de conception 3D, le four MULTIEPSIL est à ce jour construit et opérationnel. La **Figure 4** présente différentes vues du four. L'ensemble du four d'épitaxie liquide est en **Figure 4a**. Sur la **Figure 4b**, l'ensemble du montage thermique est caractérisé par des résistances chauffantes en serpentin en matière graphite. Au centre de ce montage thermique est positionné le creuset en graphite avec en vis-à-vis le panier support de wafers. Ce dernier est maintenu à l'aide d'entretoises graphite constituées de rainures espacées



entre elles de 5 mm (**Figure 4c**). Les substrats sont positionnés dans ces rainures. La croissance de la couche de silicium sur les substrats a été étudiée en fonction de la distance inter-plaques appliquée.

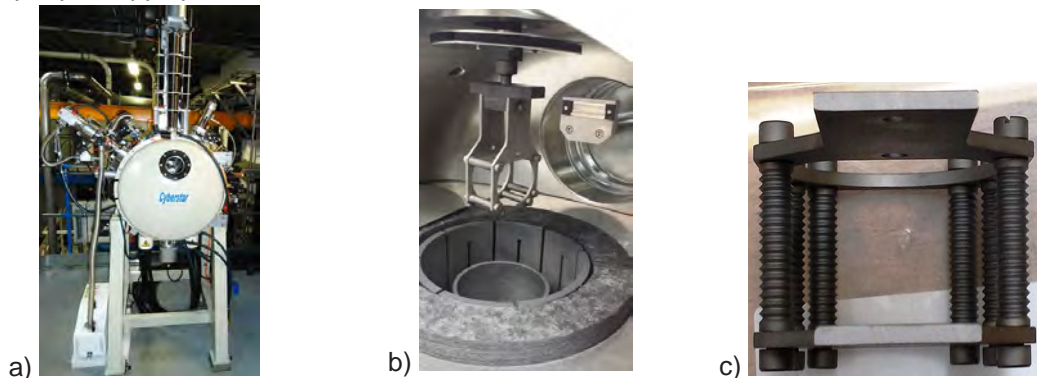


Figure 4 : Photos du four après réalisation et installation  
a) l'ensemble du four b) le cœur du procédé et c) le panier à wafer

### Évaluation des spécificités thermiques

Montage de réalisation de cartographie thermique

Les différentes spécificités attendues telles que le vide et les gradients thermiques sont en cours de validation. Le profil thermique du bain Sn-Si a été étudié afin d'évaluer le gradient thermique existant dans la configuration utilisée. Pour ce faire, un montage spécifique constitué de 5 thermocouples insérés dans une gaine d'alumine a été réalisé (**Figure 5**).

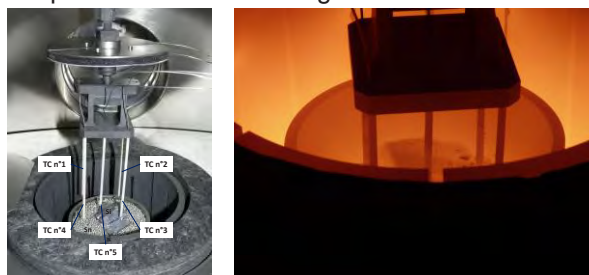
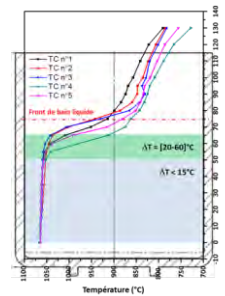


Figure 5 : Montage thermique constitué de 5 thermocouples de type - K  
et celui-ci au cours de la fusion

Les thermocouples ont été positionnés initialement à 10 mm du fond du creuset correspondant au point zéro des mesures ( $Z = 0$  mm). La position verticale du montage a été modifiée par pas de 5 mm afin d'obtenir un profil thermique. Un temps d'homogénéisation de l'ordre de 5 min a été appliqué avant chaque mesure. La **figure 6** présente les courbes de températures de chacun des thermocouples en fonction de leur position dans le creuset. Le front de liquide de l'alliage étain/silicium en fusion est représenté par des pointillés rouges. Au-dessus de cette limite, les thermocouples sont hors du bain métallique en fusion. La cartographie thermique du bain métallique en fusion a été réalisée à 1100°C. Dans une première zone de mesure allant de 0 à 50 mm, une bonne homogénéité de température est observée, cependant celle-ci doit encore être optimisée. Au-dessus de 50 mm, le gradient de température augmente de façon significative jusqu'à 60°C devenant ainsi rédhibitoire pour le procédé souhaité.



Figure 6 : Courbes de températures en fonction de la position des thermocouples et superposition au plan du creuset



### Amélioration de la thermique du four pilote

La cartographie thermique réalisée dans le bain Sn/Si a pu montrer de fortes pertes thermique dans les 15 mm en surface de bain. Ces pertes thermiques sont principalement dues à la mise en place d'un creuset adapté à des échantillons 50 mm x 50 mm pour un montage thermique adapté à un creuset de 100 mm x 100 mm (**Figure 7**). Dans l'objectif de diminuer les gradients thermiques dans le bain, un bouclier thermique a été conçu, celui-ci est présenté à la **Figure 7**. Ce bouclier thermique est constitué de 2 disques de 5 mm d'épaisseur en graphite. Son efficacité est en cours d'évaluation.



Figure 7 : Montage thermique initial à gauche et avec bouclier thermique à droite

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La validation technologique du procédé déterminé dans le projet EPSIL devrait aboutir prochainement. La démonstration du concept multi plaques sera menée sur des substrats monocristallins et multicristallins. La qualité devant être identique sur tous les wafers élaborés. Bien que le four soit conçu pour accueillir jusqu'à 5 plaques de 100 mm x 100 mm, dans un premier temps, une étude sera menée sur la réalisation de plaques de 50 mm x 50 mm. Une fois les paramètres procédés déterminés sur cette taille d'échantillons, par simple changement de taille de creuset et retraits des écrans thermiques, l'adaptation du procédé à des tailles d'échantillons compatible avec un procédé cellule sera réalisée.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

A ce stade du développement, il est de notre intérêt de démontrer le potentiel de ce procédé sur le prototype pré-industriel réalisé grâce aux deux projets CARNOT successifs. En cas de succès de ce procédé LPE multi-plaques, il sera alors envisageable de soumettre un programme R&D à un partenaire industriel susceptible d'être intéressé. Des candidats potentiels sont déjà identifiés.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

1 brevet est en cours de rédaction.



PROJETS 2012-2013

# PVIII- V (GATSBY)

GAP ASSEMBLY TOWARDS SILICON  
CELL BETTER YIELD

AUTEURS : D. Muñoz, Y. Veschetti

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : B3
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LCP et INSA - Rennes
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Ce projet a pour objectif d'évaluer le potentiel d'une nouvelle architecture de cellule photovoltaïque en introduisant une couche de GaP (matériau III-V) sur substrat de silicium pour la réalisation d'une hétérojonction. La technologie à hétérojonction de type silicium amorphe hydrogéné sur substrat de Si cristallin est actuellement produite au niveau industrielle par Sanyo. Elle fait l'objet de nombreuses recherches pour améliorer davantage ses performances et atteindre le plafond rendement de 24.7% récemment démontré par Sanyo à l'échelle du laboratoire. Dans un contexte d'application industrielle avec la contrainte de coût associée, cette technologie pourrait pallier les pertes de performances en courant de court-circuit venant de la forte absorption parasite de la couche amorphe présente sur la face avant de la cellule ainsi que de l'absorption de la couche d'oxyde conducteur transparent (TCO) à l'indium (ITO).

L'introduction d'une couche de GaP sur la face avant de la cellule notamment, pourrait permettre de solutionner ce verrou, grâce à la valeur élevée de bande interdite et la cristallinité du matériau ainsi qu'une meilleure tenue en température. Les matériaux III-V sont couramment utilisés pour l'obtention de très hauts rendements sur cellules tandem pour la forte concentration. La problématique est ici différente, dans la mesure où il est nécessaire d'estimer l'intérêt et la compatibilité de ce matériau pour l'utiliser en tant qu'hétérojonction sur substrat de silicium. Pour cela, des études de simulation à l'aide du logiciel AFORS-HET ont été réalisées pour analyser la structure de bande de la cellule et en déduire les paramètres critiques qu'il sera nécessaire de maîtriser à l'échelle expérimentale. La simulation confirme clairement l'intérêt de cette approche et sa faisabilité expérimentale.

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

### Propriétés du matériau III-V GaP et estimation du gain par simulation optique : OPALE

L'utilisation de phosphure de gallium (GaP) pour remplacer le silicium amorphe est une solution possédant un fort potentiel. Le GaP possède un gap de 2,26 eV et un désaccord de maille avec c-Si de 0,37% à 300 K. Autrement dit, son gap plus important et son caractère cristallin limitent l'absorption parasite de 300 nm à 545 nm (300 à 725 nm pour a-Si:H) et permet la création d'un champ électrique plus intense à l'interface. De plus, il peut être déposé par épitaxie sur silicium cristallin sans relaxation jusqu'à une épaisseur critique d'environ 50 à 80 nm. Ainsi, du fait de sa cristallinité, il peut supporter des traitements thermiques plus importants, permettant de faire globalement diminuer la résistance série de la structure.

	GaP	ITO/GaP + textu	ITO/ aSi:H + textu
R(%)	36	3,2	4,2
A(%)	2,6	15,2	21
T(%)	64,6	84,8	77,1

Tableau 1 : Intégration normalisée de R (réflectivité à la surface desdites couches), A (Absorption dans lesdites couches) et T (Transmission à l'issu desdites couches) entre 300 nm et 1100 nm pour différentes structures de couches en amont de l'absorbeur.



## Propriétés électriques

D'un point de vue électrique, le GaP possède aussi des propriétés plus intéressantes que celle du silicium amorphe. Notamment, comme le montre le **tableau 2** qui présente la mobilité des charges pour GaP et aSi:H, la mobilité du GaP est beaucoup plus importante que celle du silicium amorphe.

Parameter	GaP	aSi:H
Electron mobility $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	≤ 250	20
Hole mobility $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	≤ 150	5

Tableau 2 : Mobilités dans GaP et a-Si:H

## Bilan

Le GaP est donc un très bon candidat pour remplacer la couche a-Si:H en tant qu'émetteur pour la réalisation d'hétérojonctions sur c-Si. Toutefois les propriétés optiques de la face avant ont un fort impact sur la limitation des pertes de courant. La texturation du substrat, l'ajout de couches anti-réflexion, le dépôt d'un TCO de grande qualité (faiblement absorbant et très conducteur) sont donc trois étapes technologiques importantes qu'il sera intéressant d'étudier. D'une manière plus générale, l'optimisation du confinement optique de la cellule peut, ici, permettre de tirer profit au maximum des propriétés du GaP.

## Simulations électriques de la cellule :

Le programme de simulation AFORS-HET a permis de simuler le raccord de bandes entre le GaP (ou a-Si:H) et c-Si en configuration pn et np. Afin d'avoir une meilleure idée des performances pouvant être obtenues avec le concept d'hétérojonction GaP/c-Si, 2 types de structures ont été simulées :

- Couche optique ITO A et R avec textu / GaP(n) / c-Si(n) Interface (1nm) / c-Si(p) / a-Si:H-BSF(p)
- Couche optique ITO A et R avec textu / a-Si:H (p) / c-Si(n) Interface (1nm) / c-Si(n) / a-Si:H-BSF(n)

Le gap plus important du GaP entraîne la présence d'un décalage de bande de valence équivalent à celui d'une hétérojonction a-Si:H/c-Si, mais un décalage de bande de conduction plus important (0.5 eV contre 0.2 eV) : le transport des trous à travers l'interface GaP/c-Si devrait être équivalent au transport de ces mêmes porteurs à l'interface a-Si:H/c-Si. Par contre, le transport des électrons pourrait être moins efficace du fait d'une barrière d'énergie plus haute à l'interface GaP/c-Si, notamment pour les forts niveaux d'injection. Il est cependant à noter qu'un fort dopage du GaP(n) engendrerait un pique étroit dans la bande de conduction de GaP, favorisant le transport des électrons par effet tunnel.

Un transport de charge équivalent, couplé avec une plus forte transparence du GaP, laisse espérer un gain en courant significatif. Un autre fait intéressant à observer, la position du niveau de Fermi qui est beaucoup plus proche du bord de bande de valence (ou de conduction) dans le cas d'un émetteur GaP de type p (ou n). Le raccord de bandes entre GaP et c-Si est donc plus favorable en terme de passivation par effet de champ (réduction de la recombinaison interfacée) pour la réalisation d'une hétérojonction. Si on compare maintenant les structures p-GaP/n-c-Si et n-GaP/p-c-Si, la présence d'un pic de potentiel à l'interface rend la configuration np plus intéressante, ce pic étant dans la bande de conduction.



	ITO / GaP(p) / cSi	ITO / aSi(p) / cSi
<b>Voc (mV)</b>	759,9	709,8
<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	40,4	36,2
<b>FF (%)</b>	82,4	82,3
<b>Rdt (%)</b>	25,3	21,1

Tableau 3 : Caractéristiques cellules pour différentes structures.

### Dépôts des couches GaP

Deux techniques de dépôts sont envisagées pour ce projet. La première est réalisée par le laboratoire LTM avec un équipementier par technique MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition). Cette approche permet d'envisager une cadence de dépôt soutenue, compatible avec l'industrie photovoltaïque. Des dépôts homogènes sur substrat de taille 6 pouces sont actuellement réalisés. Le point faible de cette technique concerne la qualité de l'interface qui serait moins bien maîtrisée que par l'approche de dépôt classique MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy).

La seconde technique est développée au laboratoire FOTON de l'INSA de Rennes, à travers un équipement « concept », qui repose sur un premier dépôt de silicium par épitaxie suivi d'un second dépôt (sans rupture du vide) de la couche III-V par MOVPE.

#### Préparation de surface des substrats

Ainsi, la première étape de cette étude consiste à obtenir une surface libre de toute contamination. Suite à une étude bibliographique et une étude expérimentale préliminaire sur le traitement de surface des substrats de Si pré-dépôt, il ressort qu'un traitement à l'acide fluorhydrique (HF :H<sub>2</sub>O, 1 :100), une étape d'ozonolyse (traitement UV/O<sub>3</sub>) suivi d'un second traitement HF 1% permet d'obtenir une surface plane, faiblement contaminée et passivée.

#### Première reprise III-V sur silicium

Après la croissance d'une couche d'environ 1 µm d'épaisseur par homoépitaxie de silicium, le substrat a été transféré sous ultra vide dans le bâti MOVPE. L'empilement suivant a été réalisé : GaP<sub>20nm</sub>/GaPN<sub>1µm</sub>/GaP<sub>20nm</sub>/Si/Si (001). Sur un diagramme de diffraction de rayons X, on constate un léger élargissement de la base du pic pouvant correspondre au GaPN en accord de maille avec le silicium.

#### Conclusion

L'intégration de matériaux III-V sur silicium est un pari ambitieux mais réalisable. Pour le moment, la préparation des substrats et la croissance d'une couche de silicium avec une structuration de surface par des marches majoritairement diatomiques est maîtrisée (pour les substrats désorientés de 6°). Il nous faut maintenant tendre vers l'utilisation de substrats faiblement désorientés et nominaux. Pour arriver à cette fin, l'étude des paramètres de dépôts et la compréhension des phénomènes agissant sur la reconstruction de surface (en liens avec ces mêmes paramètres) est indispensable. Par la suite, l'étude du dépôt de GaP nous permettra de finaliser la compréhension des différents mécanismes permettant l'obtention d'une interface de qualité.

### Conclusion générale

Ce projet a permis de mettre en place la base nécessaire pour étudier l'intérêt de ce concept. Les études de simulation montrent clairement le potentiel de la structure et notamment vis-à-vis de l'hétérojonction classique silicium amorphe sur silicium cristallin. La valeur de bande interdite élevée du matériau III-V GaP ne semble pas engendrer de problèmes au niveau de



la structure de bande. La simulation indiquant ainsi un potentiel de rendement supérieur à 25%, à partir de paramètres fixés de matériau déduit de la littérature. Le niveau de dopage du matériau et la densité de défauts d'interface semblent être les deux paramètres qu'il faudra maîtriser au niveau expérimental. L'utilisation d'un substrat de type n au détriment d'un substrat de type p ne semblerait pas induire de limitations particulières.

Sur l'aspect expérimental, deux voies de dépôts sont actuellement étudiées en parallèle. La voie MOVPE de l'INSA de Rennes a fait l'objet d'études plus poussées pour optimiser les conditions de dépôts de la couche GaP sur silicium. La voie MOCVD semble plus avancée même si dans les deux cas, les caractérisations physico-chimiques et électriques restent à ce jour insuffisantes. Ces caractérisations permettront notamment d'estimer la qualité de l'interface et de constater si les paramètres de la couche GaP sont en phase avec les critères donnés par la simulation. La réalisation de premières cellules photovoltaïques est prévue pour fin 2013.

## BILAN DE VALORISATION

Nous n'avons pas publié les résultats en attente de résultats cellules. Deux publications de poster aux JNPV 2012 et 2013 avec les résultats de simulation ont été présentées.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La poursuite des travaux de thèse avec notamment plus de dépôts et de caractérisation des couches déposées sur cSi est en cours. Nous avons prévu les premiers dispositifs actifs avec la caractérisation des cellules et de compléter la simulation avec des résultats réels. La compréhension de la jonction GaP sur cSi est en cours et les points bloquants sont en phase d'analyse. Le développement des contacts est aussi prévu pour optimiser le dispositif GaP sur cSi.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Les résultats encourageants de ce projet ont permis de mener le montage de projet ANR entre différents instituts français. En plus, une collaboration a été établie entre le LTM et INES pour développer des nouvelles couches GaP sur silicium par épitaxie. Une demande de thèse commune au sein de l'ARC Energy a été faite.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

- 2 articles prévus en 2014 avec des résultats des dépôts et caractérisation des couches et dispositifs.
- 2 idées de brevets en cours.



PROJETS 2012-2013

# 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 2013, état intermédiaire
- Référence projet : B4
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LCP et LMPS et ESRF
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juillet 2011

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

L'amélioration des performances des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin est recherchée notamment par un accroissement du contrôle de la qualité structurale et chimique du matériau, à l'état initial à l'issue de l'élaboration des plaquettes de silicium, ainsi qu'au cours des étapes successives de fabrication des cellules. Mais cet impératif doit être concilié avec celui de pouvoir en même temps abaisser le coût global de fabrication des cellules. C'est pour cette raison que sont réalisés de gros efforts pour développer un procédé alternatif d'élaboration de Si quasi-monocristallin (« mono-like ») en lingots par solidification dirigée en creuset sur un pavage de germes, ce procédé étant susceptible de combiner l'avantage de qualité cristalline du procédé Czochralski (CZ) et l'avantage économique du procédé conventionnel de solidification dirigée de silicium multi-cristallin<sup>1,2</sup>.

Il a été démontré à au Liten/DTS la possibilité d'obtenir une structure quasi-monocristalline sur l'ensemble des briques issues d'un lingot industriel de taille G5, grâce au contrôle de l'extension des macles et grains parasites issus de l'interface avec les parois du creuset<sup>3</sup>. De plus, des rendements de conversion allant jusqu'à 20%, valeur très voisine de celles obtenues avec des substrats CZ, ont été mesurés sur des cellules à hétéro-jonction de type n élaborées par un procédé conventionnel<sup>4</sup>. Un rendement record de 21,6 % a même été atteint en utilisant un procédé avancé où les contacts métalliques sont réalisés par dépôt électrolytique de cuivre.

Ces résultats ne sont toutefois pour l'instant acquis que pour la partie centrale des lingots, où, après réduction de la contamination métallique des plaquettes initiales par un traitement de gettering externe, des durées de vie de porteurs de charges supérieures à 1 ms sont mesurées (**Figure 1a**). Ce traitement reste insuffisamment efficace dans la partie basse du lingot, où la pollution par diffusion à l'état solide des impuretés venant du creuset est trop élevée (« red zone »), et dans la partie supérieure, où les impuretés métalliques interagissent avec les dislocations présentes en forte densité, comme cela est révélé par les cartographies de durée de vie des porteurs mesurées sur coupes verticales des lingots<sup>5</sup> (**Figure 1b**).

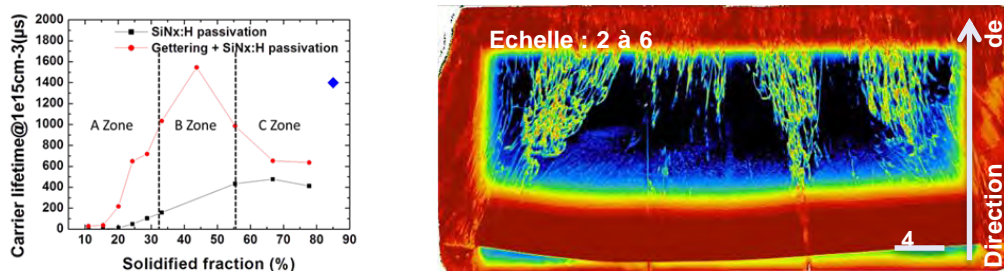


Figure 1 : a) durée de vie de porteurs sur plaquettes Si mono-like type n : effet du gettering en fonction de la hauteur solidifiée et b) cartographie de DDV sur coupe verticale de lingot de type p.

<sup>1</sup> N. Stoddard, B. Wu, I. Witting, M. C. Wagener, Y. Park, G. A. Rozgonyi, R. Clark, Sol. St. Phen. 131 (2008) 1-8.  
<sup>2</sup> A. Jouini, D. Ponthenier, H. Lignier, N. Enjalbert, B. Marie, B. Drevet, E. Pihan, C. Cayron, T. Lafford, D. Camel, Prog. Photovolt : Res. Appl. 20, (2012) 735-746.  
<sup>3</sup> E. Pihan, G. Fortin, J. Champiaud, N. Enjalbert, Y. Veschetti, F. Jay, A. Jouini, 28th EU-PVSEC, Paris 2013.  
<sup>4</sup> F. Jay, D. Muñoz, T. Desrués, E. Pihan, V. A. Oliveira, N. Enjalbert, N. Nguyen, G. Fortin, A. Jouini, soumis à Solar Energy Mat & Solar Cells.  
<sup>5</sup> I. Guerrero, V. Parra, T. Carballo, A. Black, M. Miranda, D. Cancillo, B. Moralejo, J. Jiménez, J.-F. Lelièvre, C. del Cañizo, Prog. PV : Res. Appl. (2012) DOI: 10.1002/pip.2344



Un premier objectif du projet est donc d'analyser les mécanismes à l'origine de la multiplication des dislocations observée en fonction de la hauteur solidifiée, afin d'en éliminer les causes par une optimisation du procédé de cristallisation mono-like. Plus largement, il s'agit également d'étudier l'impact des étapes successives de fabrication des cellules sur la qualité structurale et chimique et les performances résultantes.

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

### Démarche et moyens expérimentaux

La diffraction en rayonnement X synchrotron est mise à profit pour mettre en œuvre une caractérisation quantitative, tridimensionnelle et non destructive des distorsions du réseau cristallin dans les plaquettes de silicium aux différents stades d'élaboration. Ceci est réalisé par « Rocking Curve Imaging » (RCI) en projection et en section avec une résolution spatiale de quelques micromètres dans le plan des plaquettes ou au niveau de tranches virtuelles dans l'épaisseur du cristal, et une résolution angulaire de  $10^{-3}$  degré (**Figure 2**). Les moyens sont également étendus à la cartographie d'éléments chimiques par micro-fluorescence X ( $\mu$ -XRF) avec un faisceau de taille  $0,2 \mu\text{m}$ .

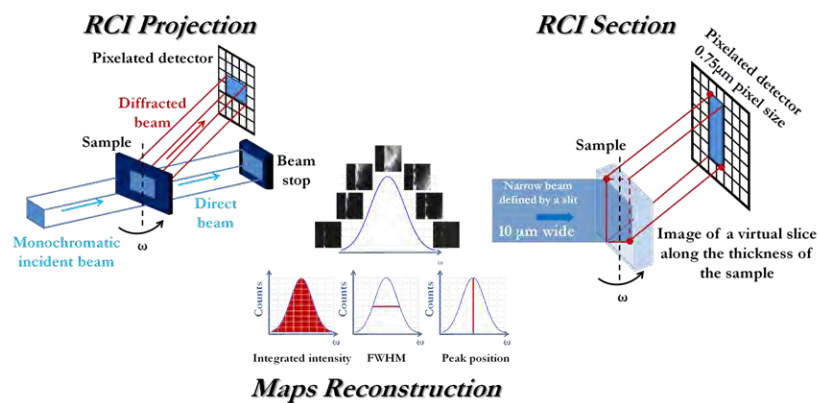


Figure 2 : Schéma de principe de la méthode de Rocking Curve Imaging (RCI) en rayonnement X synchrotron, en modes projection et section, puis définition des grandeurs caractéristiques associées à chaque pixel (intensité intégrée, largeur à mi-hauteur, position de pic).

### Résultats

1 / Défauts structuraux lors de l'élaboration de Si quasi-monocristallin par solidification sur germes en creuset

1a / Influence de la direction de croissance : mécanismes de maclage lors de la cristallisation sur germe (111)

La solidification dirigée donne facilement lieu, comme celle du Si multi-cristallin, à la formation de macles. Ceux-ci sont supposés être formés par germination bidimensionnelle à des sites particuliers des facettes de croissance (111) (ligne triple formée au contact de la paroi du creuset ou d'un grain parasite). Dans le cas particulier de la solidification dirigée sur germe (111), nous avons observé un processus répétitif de formation de domaines multi-maclés à l'intérieur de la zone monocristalline. Des caractérisations par EBSD sur plaquettes successives montrent que les différentes étapes de développement de ces défauts consistent en la formation d'un grain initial en relation  $\Sigma 3$  avec la matrice, suivie par le développement, à l'interface entre ce grain et la matrice, des trois autres variantes  $\Sigma 3$  relatives à ce grain (macles





$\Sigma 9$  par rapport à la matrice). Les étapes initiales de maillage ont été observées plus en détail sur des coupes transversales de la plaquette dans laquelle débute la formation du défaut, d'abord par FEG-SEM puis HR-TEM. Enfin, les réseaux de dislocations et les distorsions du réseau cristallin dans les différents domaines maclés ont été caractérisés par RCI (**Figure 3**). Ces observations apportent la preuve de la formation de macles  $\Sigma 3$  par germination bidimensionnelle sur des sites de la facette de croissance (111) éloignés de ses bords. Le travail en cours concerne l'analyse des raisons de l'augmentation de la probabilité de cet évènement par rapport au cas du tirage CZ (impuretés du Si de qualité solaire ou/et conditions thermiques), ainsi que celle des processus détaillés de maillage multiple.

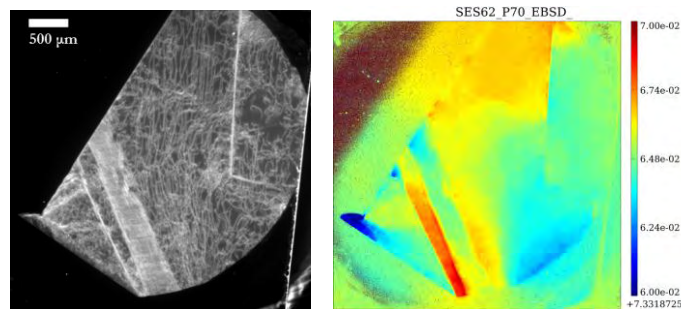


Figure 3 : Domaine  $\Sigma 9$  d'un défaut multimaclé en cristallisation monolike sur germe (111) : a) imagerie du réseau de dislocations, b) cartographie correspondante de l'angle du pic de diffraction en degrés (RCI en mode projection).

**1b / Génération de cascades de dislocations lors de la cristallisation sur pavage de germes**  
Lors de la cristallisation sur pavage de germes, les jonctions entre germes constituent une des sources de génération de cascades de dislocations conduisant au développement de zones de sous-joints dont l'étendue croît avec la hauteur solidifiée. A partir des cartographies en durée de vie de ces zones, différents joints de germes ont été sélectionnés, pour lesquels ont été étudiés en parallèle les phénomènes de ségrégation et de précipitation associés à la pollution locale en éléments légers azote, oxygène et carbone (microscopie infra-rouge en transmission, SEM-EDX et  $\mu$ -FTIR), et les distorsions du réseau (RCI en projection et section). On observe que la solidification du liquide ayant pénétré dans l'espace entre germes voisins se traduit par une ségrégation du carbone qui s'est préalablement dissout dans le liquide, et sa précipitation sous forme de SiC à la jonction des germes. Par ailleurs, les alignements de précipités d'oxynitride et l'extrémum de la teneur en oxygène mis en évidence aux emplacements des surfaces initiales des germes avant fusion, sont attribués à une pollution de celles-ci par l'atmosphère au cours du chauffage.

En présence de désorientations entre germes de quelques dixièmes de degrés, une paroi de sous-joint continue est formée à la jonction de ceux-ci. Les précipités favorisent une distribution inhomogène des distorsions le long de ce sous-joint, et pourraient être des sources préférentielles d'émission de dislocations à partir du sous-joint. Ces dislocations, d'abord bloquées entre les germes par les alignements de précipités d'oxynitride, se propagent au-dessus dans les zones monocristallines et finissent par former de nouveaux sous-joints. Le processus en cascade ainsi enclenché conduit à la formation, autour du sous-joint initial, d'une zone affectée dont l'extension et la mosaïcité augmente avec la hauteur solidifiée. Cette zone, dont les propriétés électriques sont fortement dégradées par la présence de densités de dislocations très élevées, sont visibles sur les cartographies de durée de vie (**Figure 1b**) ou de photoluminescence.

Cette dégradation n'est plus observée pour certains joints présentant des désorientations beaucoup plus faibles (quelques  $10^{-2}$  degrés), comme cela est le cas pour le joint indiqué sur



la cartographie de durée de vie en coupe transversale de la **Figure 4a**. En effet, pour ce joint, la topographie longitudinale en faisceau blanc (**Figure 4b**) et la cartographie en position de pic (RCI en section, **Figure 4d**) montrent qu'il n'y a pas de paroi de sous-joint abrupte continue entre les deux germes voisins, et que la transition d'une orientation à l'autre s'effectue continûment à travers un domaine qui s'élargit avec la hauteur solidifiée. Dans ce domaine, l'image en intensité intégrée (**Figure 4c**) révèle des zones localisées de plus forte distorsion, sous la forme de cônes s'étendant dans la direction de solidification. L'inversion brutale de la position de pic au cœur de ces zones indique que celles-ci sont constituées de faisceaux de dislocations comportant une forte composante vis.

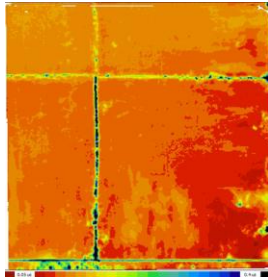


Figure 4a : Durée de vie sur coupe transversale du lingot au-dessus des germes

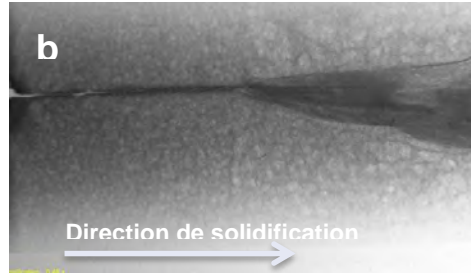


Figure 4b : Topographie X en faisceau blanc en coupe longitudinale

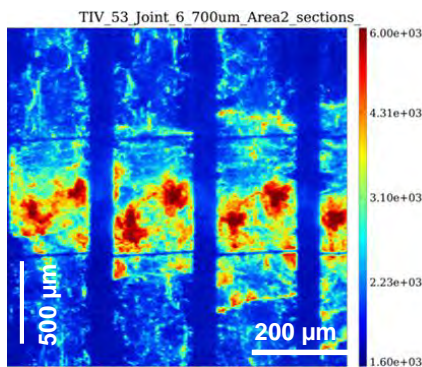


Figure 4c : RCI en section, intensité intégrée

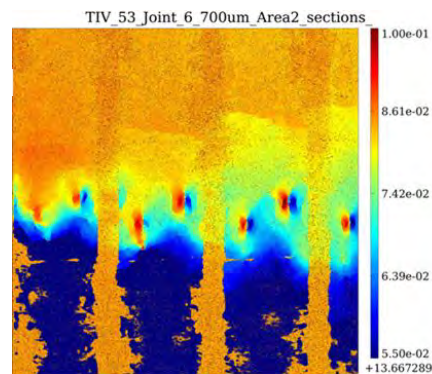


Figure 4d : RCI en section, position de pic (sections distantes de 400 µm dans la direction de cristallisation)

Figure 4 : Joint de germes de faible désorientation (0,04° selon le plan de diffraction - 004)

2 / Distorsions du silicium associées au dépôt du contact aluminium en face arrière, influence sur les performances photovoltaïques

Le procédé de fabrication industriel des cellules solaires photovoltaïques (PV) à partir de substrats en silicium (Si) cristallin de type p, utilise pour la métallisation de la face arrière une électrode en aluminium (Al) déposée par sérigraphie qui subit par la suite une étape de recuit rapide (quelques secondes vers 850°C) dans un four à lampe. A l'issue du recuit, la face arrière est constituée de trois matériaux différents : une couche de Si fortement dopée à l'Al, une couche eutectique Al-Si, et la matrice d'Al. La couche de Si dopée à l'Al développe un champ électrique arrière répulsif (BSF pour Back Surface Field) pour les électrons, l'Al étant un dopant de type accepteur dans le Si. Les couches Al-Si et Al assurent des fonctions de collecte des porteurs de charge. Sur des cellules fabriquées avec trois pâtes de sérigraphie Al qui donnent des performances photovoltaïques différentes (**Tableau 1**), il a été effectué



des caractérisations chimiques et structurales approfondies de la zone de contact de la plaquette silicium avec la couche Al. Les analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ont mis en évidence que les couches Si(Al) pouvaient être a priori considérées comme étant identiques (mêmes épaisseurs autour de 9  $\mu\text{m}$ , mêmes teneurs en Al autour de  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Par contre, la couche eutectique (observations SEM pour Scanning Electron Microscopy) présente de fortes discontinuités d'épaisseurs (épaisseur variant entre 0 et 4  $\mu\text{m}$ ), l'interface présentant des zones où cette couche est absente dans le cas de la pâte pour laquelle le diamètre des particules Al est le plus élevé. Les analyses par Topographie X et nano-diffraction X au synchrotron montrent que plus le diamètre des particules d'Al est élevé, plus les effets de distorsion et de déplacement des atomes de Si sont réduits, ainsi que les contraintes mécaniques associées (**Figure 5**), en cohérence avec la discontinuité de la couche eutectique. Le point marquant est que ceci est parfaitement corrélé à l'augmentation du rendement de conversion photovoltaïque.

	Pâte A	Pâte B	Pâte C
Epaisseur pâte Al ( $\mu\text{m}$ )	40	40	40
Diamètre particules Al ( $\mu\text{m}$ )	5 à 12	3 à 8	< 5
$N_{\text{surf}}$ particules Al ( $\text{mm}^{-2}$ )	$2 \times 10^5$	$2.3 \times 10^5$	$2.9 \times 10^5$
Rendement PV (%)	<b>17.8</b>	<b>16.4</b>	<b>16.1</b>
Longueur diff. LBIC ( $\mu\text{m}$ )	486.8	443.5	401.8

Tableau 1 : Caractéristiques des différentes pâtes de sérigraphie Al utilisées, et performances résultantes

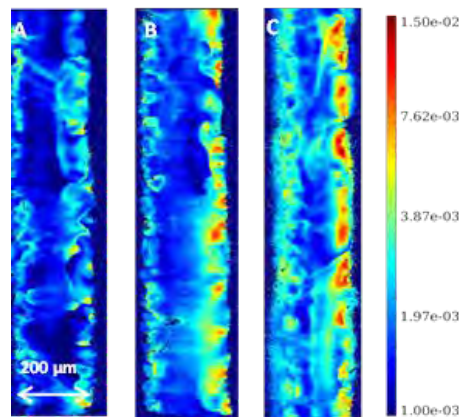


Figure 5 : Cartographies des distorsions induites par les différentes pâtes Al (largeur à mi-hauteur du pic de diffraction Si 220 en RCI en section) (face Al à droite)

Différents mécanismes sont susceptibles d'être à l'origine d'une influence des contraintes sur les performances photovoltaïques. Tout d'abord, il a été montré que les contraintes mécaniques pourraient directement affecter la durée de vie des porteurs de charge. Elles peuvent également modifier l'amplitude des effets d'ionisation incomplète de l'Al dans la couche de Si fortement dopée par cet élément, et par conséquent l'efficacité de la passivation électrique de la face arrière. Ces distorsions s'étendant dans l'épaisseur de la plaquette, elles pourraient également affecter la qualité de la jonction p-n. Enfin, les contraintes mécaniques sont connues pour influencer la mobilité des électrons (et par conséquent la longueur de diffusion des porteurs).



## BILAN DE VALORISATION

### Communications 2013

- M. G. Tsoutsouva, V. A. Oliveira, D. Camel, T. N. Tran Thi, J. Baruchel, B. Marie et T. A. Lafford, Imaging defects during growth of seeded directionally solidified mono-like silicon for photovoltaic applications, soumis à J. Crystal Growth, Proceedings ICCGE17 11-16 août 2013, Varsovie : Communication orale invitée.
- M. G. Tsoutsouva, V. A. Oliveira, D. Camel, T. N. Tran Thi, J. Baruchel, B. Marie, E. Pihan et T. A. Lafford, Influence of the relative misorientation of seeds on the generation of defects in “mono-like” silicon for photovoltaic applications, CSSC7, Fukuoka, 22 – 25 oct 2013 : Communication orale.
- T.N. Tran Thi, S. Dubois, J. Baruchel, N. Enjalbert, M. Tsoutsouva, B. Fernandez, T. Schüllli, G. Chachine et T. Lafford Correlation between the distortions induced in Si wafers by aluminium back contact layers and the photovoltaic efficiency of Cz and mono-like silicon solar cells, CSSC7, Fukuoka, 22 – 25 oct 2013 : Poster.

### Publications

- 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 DOI :10.1016/j.jcrysgr.2013.12.022
- Influence of the quality of the screen-printed Al back contact on the PV conversion efficiency in CZ and “mono-like” p-type Si solar cells (I): morphology and composition of the layers, T.N. Tran Thi, S. Dubois, J. Baruchel, N. Enjalbert, B. Fernandez, R. Klünder et T. Lafford,
- (II) synchrotron radiation study of the distortion induced in the Si wafer, T.N. Tran Thi, S. Dubois, J. Baruchel, N. Enjalbert, T. Schüllli, G. Chachine et T. Lafford, à soumettre à Prog. Photovolt : Res. Appl.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Dans la dernière partie du Projet, la caractérisation structurale des domaines multi-maclés observés en cristallisation mono-like sur germe (111) sera complétée par RCI en réflexion simultanée sur les macles et la matrice. L'étude de la génération de cascades de sous-joints effectuée au voisinage de la reprise sur pavage de germes sera étendue à la partie supérieure du lingot. En effet, comme discuté en introduction, ces zones constituent, avec la diffusion d'impuretés depuis le fond du creuset, la principale limitation actuelle du procédé de cristallisation mono-like. On s'intéressera donc d'abord à caractériser quantitativement les différences d'évolution observées au-dessus de deux joints de germe similaires de faible désorientation. Enfin, on identifiera sur un lingot représentatif des conditions industrielles quelques exemples caractéristiques de génération de cascades de sous-joints en haut de lingot à l'intérieur des domaines monocristallins. La période finale sera consacrée à une exploitation détaillée de l'ensemble des résultats uniques acquis grâce à la méthode de RCI en rayonnement synchrotron, qui permet de déterminer quantitativement les distorsions du réseau de silicium des plaquettes ou des cellules photovoltaïques, et d'analyser leurs



relations avec les conditions d'élaboration d'une part, et les performances finales des cellules d'autre part.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

A la suite de ce projet, qui a permis de mettre en évidence le rôle de la désorientation entre germes sur le développement des défauts structuraux lors de la cristallisation du silicium mono-like, il est souhaité de poursuivre cette étude en l'élargissant à l'analyse des autres facteurs déterminants dans ces phénomènes, à savoir : les contraintes thermo-mécaniques, qui sont plus élevées en partie supérieure de lingot, et les précipitations de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puis  $\text{SiC}$ , qui se produisent dans cette même région sous l'effet de la ségrégation de solidification, comme mis en évidence précédemment pour le cas de la solidification entre les germes. Un autre enjeu important est de déterminer les conditions de recyclage des germes qui permettront d'optimiser la qualité finale du matériau. Ces travaux pourraient s'appuyer conjointement sur :

- 1) la diffraction en rayonnement X synchrotron qui, comme le présent projet l'a montré, constitue un outil unique pour quantifier, avec une résolution spatiale de l'ordre du micron et une résolution angulaire de  $10^{-3}$  degré, les évolutions de l'arrangement des dislocations et de la mosaïcité de la structure à une échelle représentative du lingot,
- 2) la prise en compte des résultats de la modélisation, en cours de développement à l'INES, des contraintes thermomécaniques dans le procédé mono-like
- 3) l'extension de la collaboration aux spécialistes de Microscopie Electronique en Transmission étudiant les mécanismes élémentaires à l'échelle des dislocations individuelles (CEMES Toulouse, PFNC).

Par ailleurs, à la suite des résultats obtenus, au niveau des cellules finies, sur les effets du contact Al en face arrière, la discussion avec l'équipe qui développe une technologie de cellules bifaciales à haut rendement de conversion fait ressortir l'intérêt d'une étude des effets des contraintes mécaniques dans ce cas, notamment sur la diffusion des dopants.



PROJETS 2012-2013

# NATISOL 3D

NOUVELLES ARCHITECTURES A BASE  
D'HETEROJONCTIONS DE TIO<sub>2</sub>  
ELABOREES PAR ALD POUR LE  
SOLAIRE 3D

AUTEURS : L. Tian, E. Blanquet, F. Volpi, A. Mantoux, G. Giusti,  
D. Bellet, L. Cagnon

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : B5
- Laboratoires impliqués : SIMaP, LMGP, INEEL
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Aujourd'hui, le dioxyde de titane est reconnu comme l'un des matériaux les plus prometteurs pour des applications photoélectriques. Le dioxyde de titane est transparent dans le visible ( $E_g$  de l'ordre de 3-3,2 eV), stable, non toxique et abondant. Ce projet vise l'élaboration par ALD (Atomic Layer Deposition) de nanostructures coaxiales à base d'hétérojonctions p/n radiales de dioxyde de titane pour réaliser une nouvelle structure de cellules solaires 3D à absorbeur extrêmement fin (Extremely Thin Absorber : ETA). L'objectif est la réalisation d'une nouvelle jonction p/n et finalement d'une structure de cellule solaire 3D (présentée **figure 1**) présentant des perspectives de rendement intéressants (quoique non facilement estimable à ce jour), à faible coût (tant financier qu'énergétique et écologique) et ne présentant aucun risque de toxicité.

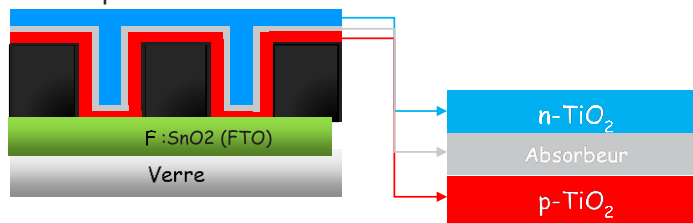


Figure 1 : Hétérostructure à base de  $TiO_2$ , envisagée pour la fabrication d'une cellule solaire (ou d'une jonction p/n sans la couche absorbeur).

Le procédé de dépôt ALD est sélectionné pour fabriquer l'empilement car il permet d'assurer des dépôts de faible épaisseur (qq nm), continus et conformes sur des substrats à fort facteur de forme (par exemple des membranes nanoporeuses) et présentant donc une surface spécifique élevée. Les principaux verrous identifiés sont le transfert de la membrane nanoporeuse sur le substrat verre/FTO ainsi que la réalisation de couches de  $TiO_2$  dopé p.

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

L'effort principal a été porté sur le verrou de la fabrication par ALD de couches  $TiO_2$  dopé p.

### Dopage $TiO_2$

Dans la littérature, parmi les différents éléments candidats pour un dopage p de  $TiO_2$ , l'azote est apparu comme l'un des plus prometteurs. Cette action a débuté par l'étude et la mise au point des conditions de dépôts par ALD de  $TiO_2(N)$  à partir des précurseurs TTIP (isopropoxide de titane – précurseur de Ti, O) et  $N_2O$  (précurseur de O,N) ou  $NH_3$  (précurseur de N) dans un réacteur de type murs chauds, installé au SIMaP (**figure 2**).

Les films obtenus ont été caractérisés par XPS (X-ray photoelectron spectrometry), SEM (scanning Electron Microscopy) et GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction).

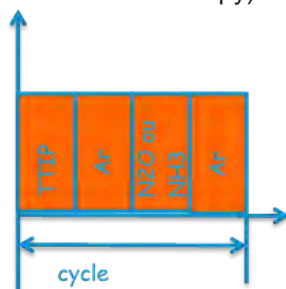


Figure 2 : Diagramme schématique d'un cycle de dépôt de  $TiO_2(n)$



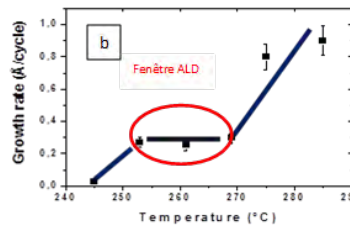
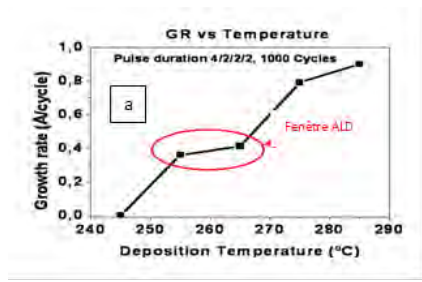


Figure 3 : Évolution de la vitesse de croissance par cycle pour les 2 procédés testés a) TTIP/N<sub>2</sub>O, b) TTIP/ NH<sub>3</sub>. La fenêtre ALD a été définie pour chacun des 2 procédés

Les deux procédés ainsi que les procédés « mixtes » incluant un super cycle - addition des cycles de dépôts TTIP/N<sub>2</sub>O (A) et TTIP/ NH<sub>3</sub> (B) (figure 3), en vue d'insérer de façon discrète des couches de TiN entre des couches de TiO<sub>2</sub> ont été testés. En faisant varier le rapport A/A+B, il a été possible d'obtenir des films plus riches en azote (figure 5). Le procédé TTIP/ NH<sub>3</sub> (figure 4) s'est avéré le plus prometteur en termes d'insertion d'azote dans le film déposé et de ses propriétés électriques et optiques.

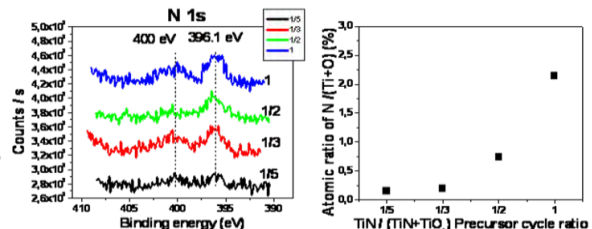
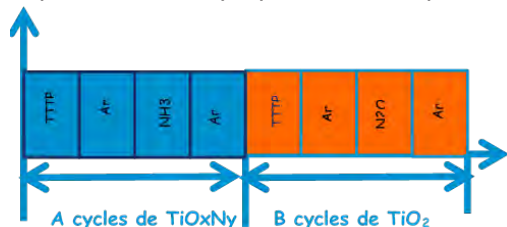


Figure 4 : Diagramme schématique d'un super cycle de dépôt ALD de TiON et TiO<sub>2</sub>

Figure 5 : Spectres XPS et concentration d'azote de 4 films différents déposés en faisant varier le rapport A/A+B.

L'influence de l'épaisseur du film de TiOxNy a été évaluée ; il est apparu que les films d'épaisseur très faible (autour de 20 nm) sont amorphes, alors que les films plus épais autour de 100 nm et de 200 nm présentent une structure cristalline majoritairement composée respectivement d'une phase orthorhombique et cubique (analyses par XRD).

Des mesures électriques (mesures Van der Paw, Seebeck) et optiques ont montré que la résistivité des films diminue avec l'épaisseur, et que les films les plus fins ont un comportement de type n alors que les plus épais un comportement de type p (Figure 6).

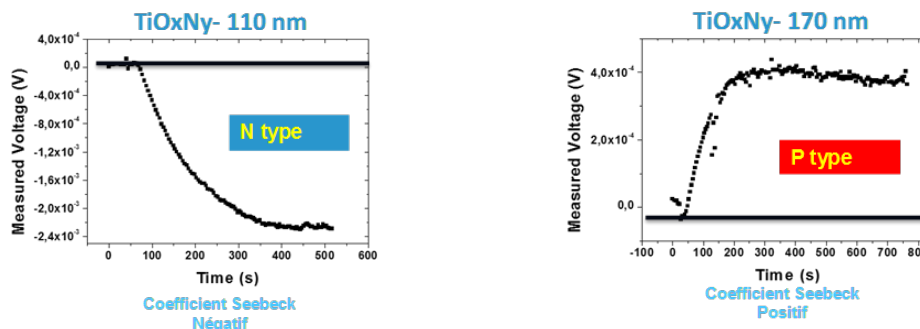


Figure 6. Détermination du type de conduction par mesures Seebeck.

Ces résultats sont très prometteurs; d'autres mesures (mesures photoélectrochimiques) sont en cours pour valider ce résultat.





## Collage de membrane nanoporeuse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le substrat FTO

Le but de cette étude est de coller les membranes AAMs sur des substrats de verre revêtus d'oxyde FTO (Tin Oxide dopé fluor) pour l'étape ultérieure de fabrication de l'hétérojonction p/n de TiO<sub>2</sub>. Le principe de ce collage est de rendre les deux surfaces à coller hydrophiles, de sorte que la liaison peut être réalisée entre les groupes -OH des deux surfaces opposées. La surface du film mince FTO est rugueuse (~ 10 à 15 nm rugosité moyenne quadratique, mesurée par microscopie à force atomique), ce qui diminue la surface de contact entre les surfaces opposées (**figure 7**). Par conséquent, pour assurer des liaisons -OH entre les deux surfaces, la surface de FTO doit être polie. Un polissage mécano-chimique utilisant une solution colloïdale de silice a été testé. Les morphologies de la surface avant polissage (**figure 7a**), ainsi qu'après 6 minutes (**figure 7b**) et 22 minutes de polissage (**figure 7c**) sont présentées. Il a été constaté qu'après 22 minutes de polissage, la surface du film est lisse. Il s'agit d'un résultat encourageant pour le collage ultérieur de membranes nanoporeuses.

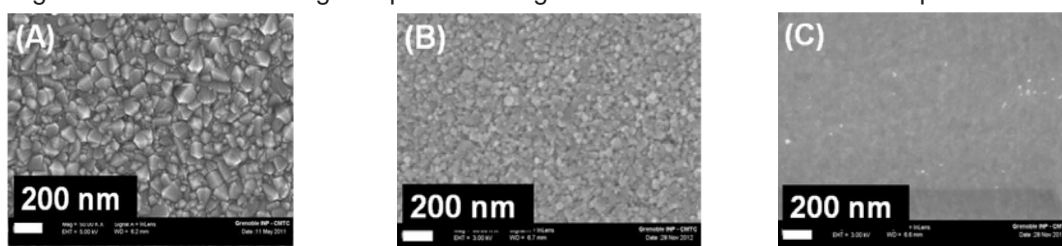


Figure 7 : Images (SEM) de (a) la surface FTO, (b) la surface de FTO après un polissage de 6 minutes et (c) la surface de FTO après un polissage de 22 minutes.

## BILAN DE VALORISATION

Des poster ont été réalisés pour 2012 MRS Spring Meeting, 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 28 European PV Solar Energy Conference and Exhibition

Publications:

- Characterization of Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films for Photovoltaic Applications accepted by IEEE Journal of Photovoltaics
- Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> ultrathin films on 3D substrates for energy applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1439, pp 63-68,2012.

Deux publications sont en cours de rédaction

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Consolidation des résultats obtenus – Test d'autres précurseurs  
Evaluation des jonctions p/n base TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> à d'autres applications

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Brevet sur la fabrication de jonction p/n



PROJETS 2012-2013

# DOMINO

INSTALLATION SOLAIRE A FORT  
RENDEMENT MINIMISANT LA  
DISSIPATION D'ENERGIE GRACE A UNE  
CONFIGURATION TENSION/COURANT  
OPTIMISEE

AUTEURS : E .Pilat; N.Chaintreuil; Y.Veschetti ; D.Bertrand;  
B.Drevet; J-P.Garandet

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : B8
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LMPV
- Typologie de 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. 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.

## DESCRIPTION DE L'ETAT D'AVANCEMENT 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 de taille standard (156\*156 mm) à conductivité composite, sous forme de bandes alternatives, perpendiculaires au plan de la plaque, de type n et de type p séparées par des bandes isolantes (notées i). De telles plaques peuvent être découpées dans des lingots obtenus par cristallisation Czochralski d'une charge de Si comprenant à la fois un dopant de type p et un dopant de type n, en mettant en œuvre des variations de vitesse de solidification au cours du tirage. La macroségrégation des dopants peut conduire à une variation de la résistivité. Pour pallier cette difficulté, une variante du procédé consiste à rajouter du Si dans le bain liquide pour le diluer. Cependant, quelles que soient les techniques employées, les wafers présenteront des variations plus importantes de conductivité (d'un facteur 2 voir plus). Des lingots Czochralski non dopés de diamètre 8 et 9 pouces ont été réalisés en interrompant le tirage avant la solidification complète de la charge. L'interface est concave pour le lingot 9 pouces tandis qu'elle est concave sur les bords et convexe au centre pour le lingot 8 pouces. Dans tous les cas, les déflexions sont dans la gamme du centimètre mais leur valeur diminue avec celle du diamètre du lingot. Ceci va conduire à des jonctions n/i/p courbes dans le plan de la plaque (avec des flèches allant de quelques mm au cm pour une plaque de 15,6\*15,6 cm), qui peuvent être problématiques pour le procédé de fabrication de cellules. On peut cependant envisager des masques de forme adaptée que ce soit pour la diffusion, le plasma ou la sérigraphie. Par contre, des variations de courbure d'un point à l'autre de la plaque, ou d'une plaque à l'autre, rendraient le design des masques très compliqué. Ce procédé reste exploratoire de nécessite des développements supplémentaires pour être évalué.

### Partie cellule

Ablation laser et clivage

Pour augmenter la tension des cellules photovoltaïques le plus simple est de découper une cellule en sous cellule après l'étape de recuit des contacts. Les principales modifications du procédé se situent au niveau de la sérigraphie où il est nécessaire d'imprimer plus de bus bars (**Figure 1**).



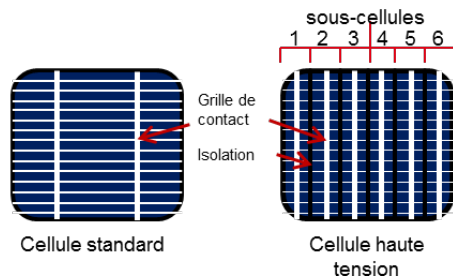


Figure 1 : Comparaison entre une cellule classique et une cellule forte tension

Fabrication de cellules clivées et comparaison des performances :

Un lot a été réalisé sur des substrats traditionnels « Cz de type p ». Le procédé est classique (Figure 2), jusqu'au dépôt de la couche antireflet SiN. L'adaptation se fait au niveau de la sérigraphie.

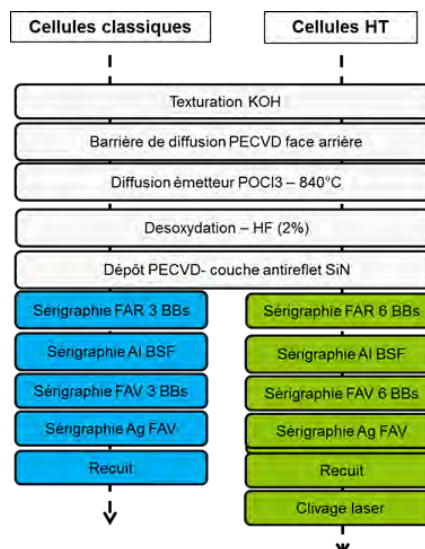


Figure 2 : Procédés de fabrication cellule classique par rapport à cellule Forte tension (FT) par clivage.

Différents tests de recuit des métallisations associés aux conditions de découpe laser (puissance, fréquence) (laser IR – 1064 nm) ont été testées (tableau 1).

Technologie	Surface cellule (cm <sup>2</sup> )	Nb de cellules	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eta (%)
Cellule standard	243	Moyenne 24 cellules	627.8	36.6	79.1	18.2
		Max	629.9	36.9	79.1	18.4
Cellule Forte tension	40.5	Moyenne 92 cellules	622.1	35.2	78.7	17.2
		Ecart-type	2	0.6	1.3	0.5

Tableau 1 : Tableau des performances mesurées au banc I-V sur les cellules

Analyse des pertes :

La qualité de la section clivée limite le Voc du fait de recombinaisons périphériques. En revanche, la faible section déposée pour les fingers est encourageante dans la perspective de réduction des coûts (tableau 2).



Technologie	Long finger (mm)	Larg finger (µm)	Nbr de bus FAV/FAR	Large bus (µm)	Ombrage estimé %
<b>Cellule Standard</b>	26	80	3 + 3	1500	6.5
<b>Cellule clivée (Domino)</b>	12	50	6 + 6	1000	6.0

Tableau 2 : Comparatif des designs d'écran

On constate une réduction de 15% par rapport à une technologie classique (**tableau 3**),

Technologie	Dépôt masse Ag finger (mg)	Coût finger (c€/cell)	Dépôt masse bus FAV/FAR (mg)	Coût BB (c€/cell)	Coût pâte (c€/cell)
<b>Cellule Standard</b>	110	11	50 (3 BB)	7.0	18
<b>Cellule clivée (Domino)</b>	42	4.2	80 (6 BB)	11.2	15.4

Tableau 3 : Quantité de pâte d'Ag utilisé suivant la configuration

Avec un objectif de fourniture de sous-cellules en nombre, il est important de parvenir à définir un procédé stable avec une dispersion réduite. Nous avons approvisionné des cellules avec et sans métallisations. Un autre type de laser a été investigué pour cette étude, de façon à réduire la largeur de la zone clivée (laser Cohérent: UV 355nm, vitesse 20mm/s, puissance 2.6W (100%)). Par rapport à la première étude, on constate que la différence de rendement entre cellule standard et cellule clivée reste également marquée (**tableau 4**) La différence en courant de court-circuit est également prononcée mais elle s'explique d'une part par l'ombrage supplémentaire induit par le porte-pointe et d'autre part par les recombinaisons au niveau des bords de plaques liées au clivage.

Technologie	Surface (cm <sup>2</sup> )	Nbr de cellules	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eta (%)
<b>Cellule standard</b>	239	Moyenne (6 cell.)	635.6	37.6	79.3	19.0
		Max	637.7	37.9	79.5	19.2
<b>Cellule clivée (Domino)</b>	40.53	Moyenne (6 cell.)	631.0	35.1	78.5	17.4
		Max	632.9	35.2	79.2	17.7

Tableau 4 : Performances des cellules

**Conclusion :** Ces différentes études ont permis de mettre en évidence la sensibilité du clivage sur les performances de la cellule.

#### Activation désactivation localisée des donneurs thermiques

Les donneurs thermiques sont des agrégats d'oxygène de quelques atomes. Ils sont donneurs d'électrons et se forment dans le silicium lors d'un recuit thermique. L'objectif est d'obtenir une cellule forte tension composée de multiples zones électriquement isolées et connectées en série. Un substrat de silicium de type p est tout d'abord dopé en donneurs thermiques (**figure 3**), le wafer passe en type n. L'isolation est réalisée en détruisant localement ces donneurs thermiques



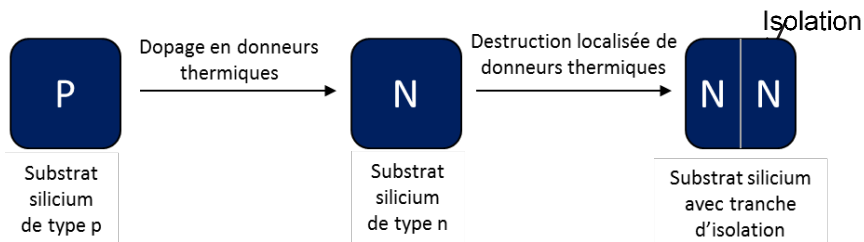


Figure 3 : Schéma de principe de la réalisation de l'isolation des cellules hautes tension

Une simulation de deux cellules sur un même wafer a été réalisée avec le logiciel SILVACO. Une isolation composée d'un très bon isolant, le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) a été considérée comme référence. Une cellule avec une isolation constituée de silicium faiblement dopé a alors été simulée. (figure 4 et 5)

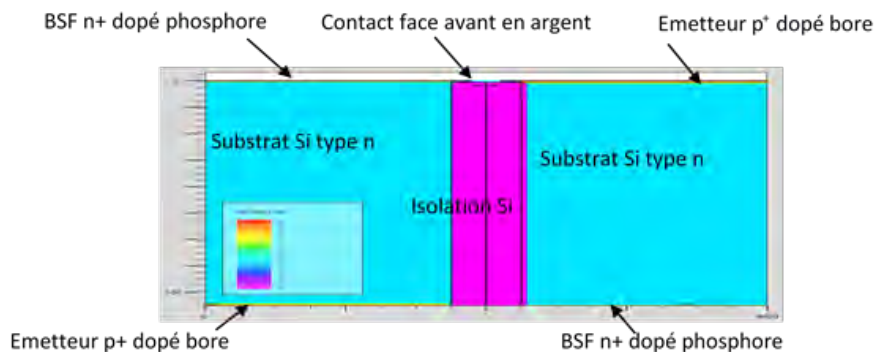


Figure 4 : Schéma de la simulation de deux cellules isolées par du Si faiblement dopé

Cellule de type n	$V_{co}$ (V)	$J_{cc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
Standard	0,680	36,0	81,4	19,9
Isolée par $\text{SiO}_2$	1,365	16,2	81,3	18,0
Isolée par Si ↓ dopé	1,018	15,4	76,6	12,0

Figure 5 : Performances des cellules simulées

Pour l'isolation par  $\text{SiO}_2$ , la tension est deux fois supérieure à celle de la cellule standard, l'isolation est suffisante. Les performances cellule isolée par du silicium faiblement dopé sont très faibles, du fait d'une baisse importante de la tension. Ceci est probablement dû à l'établissement d'un courant de fuite. Une étude en fonction de la résistance du silicium obtenue pour différents dopages et épaisseurs d'isolation a été réalisée. Les résultats (figure 6 et 7) montrent qu'une résistance supérieure à  $1000 \Omega \cdot \text{cm}$  est nécessaire pour obtenir une tension de circuit ouvert et une résistivité de  $2100 \Omega \cdot \text{cm}$  pour une largeur de  $800$  à  $1000 \mu\text{m}$  permet au mieux de trouver un rendement à 13,5%.



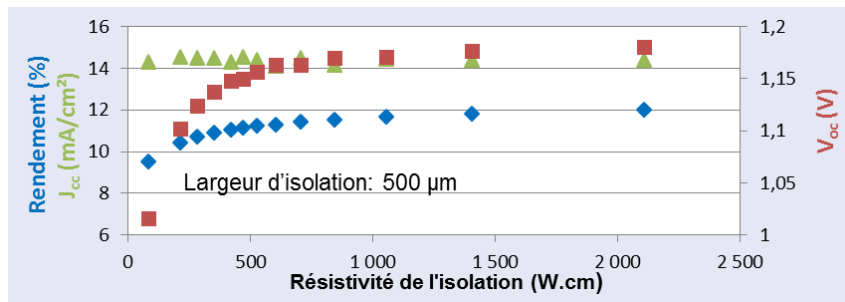


Figure 6 : Performances de deux cellules isolées par du silicium faiblement dopé en fonction de la résistivité de l'isolation

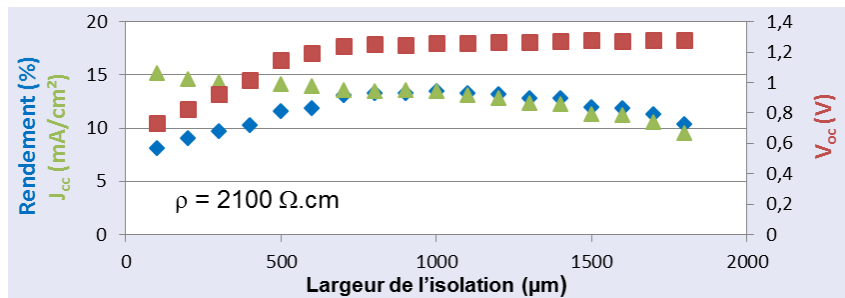


Figure 7 : Performances de deux cellules isolées par du silicium faiblement dopé en fonction de la largeur de l'isolation

Le contact en face avant a été réduit à une seule électrode au centre du dispositif qui relie les deux sous cellules. Deux contacts en face avant, chacun au centre de chaque cellule pourraient améliorer la collecte des porteurs de charge et les performances obtenues. Une isolation de quelques milliers d'Ω.cm n'est pas suffisante et il semble qu'une résistivité bien plus élevée soit nécessaire pour obtenir une isolation parfaite. Un modèle permettant de prédire la résistivité du wafer de silicium en fonction du temps de recuit de la plaquette a été élaboré en utilisant la relation semi empirique établie par Wijaranakula (équation 1) et en calculant ensuite la résistivité  $\rho$  (équation 2).

$$[DT](t) = k_t \left\{ [O_i] \left[ 1 + \frac{2}{3} Dt [O_i]^{2/3} \right]^{-3/2} \right\}^{3,45} \times t^{1,02} \quad (1)$$

Avec  $k_t = 4,61 \times 10^{-52}$ ,  $[O_i]$  la concentration d'oxygène interstitiel initiale dans le silicium,  $D$  le coefficient de diffusion de l'oxygène interstitiel et  $t$  le temps de recuit à 450°C.

$$\rho = \frac{1}{q \times \mu_h \times ([B] - 2 \times [DT])} \quad (2)$$

avec  $[B]$  la concentration en bore dans le silicium,  $q$  la charge élémentaire et  $\mu$  la mobilité des électrons ou des trous selon le type de porteurs majoritaires. Les résultats sur une plaquette obtenue par croissance Czochralski montrent qu'il est possible de changer le dopage par formation de donneurs thermiques pour atteindre une résistivité de quelques Ω.cm en une dizaine d'heures de recuit. L'étude sur différents wafers a permis de mettre en évidence la grande sensibilité de la vitesse de formation des donneurs thermiques dans le silicium, et donc de la résistivité du silicium, en fonction de la teneur initiale du silicium en oxygène.



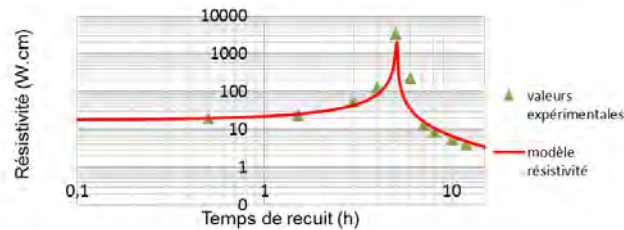


Figure 7 : Évolution de la résistivité en fonction du temps de recuit à 450°C

Pour réaliser une cellule forte tension, il faut détruire les donneurs thermiques sur une fine tranche du substrat. Ceux-ci n'étant pas stables à haute température, le principe est de recuire à plus de 600°C. L'étude sur le wafer entier dans un four industriel classique indique qu'il est possible de détruire rapidement pour passer le wafer de type n (dopé en donneur thermiques) à un wafer de type p (figure 8).

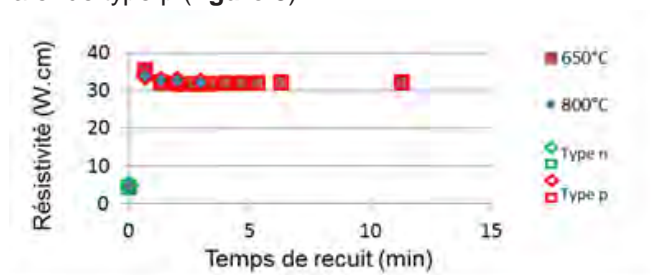


Figure 8 : Résistivité en fonction du temps de recuit de destruction de donneurs thermiques

Les donneurs thermiques sont détruits localement par un recuit au laser. Des lasers infra-rouge et ultra-violet ont été testés. Seul le laser avec source infra-rouge a permis une bonne destruction des donneurs thermiques, le rayonnement UV est absorbé en surface sans élévation de la température en profondeur. Sur des wafer avec une résistivité de 10  $\Omega$ .cm, les résultats montrent une faible élévation, de l'ordre de 1  $\Omega$ .cm. Sur wafers moins dopés en donneurs thermiques (200  $\Omega$ .cm) nous avons pu atteindre une résistivité de plus de 50 k $\Omega$ .cm. Un premier essai en isolant mieux thermiquement le wafer pendant le recuit laser laisse supposer que le recuit pourrait être amélioré par ce biais.

### Partie module :

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

Un modèle a été défini afin d'évaluer le rendement énergétique d'un module en fonction de son architecture électrique. Avec ce modèle nous avons comparé un module traditionnel avec un module dit « forte tension ». La cellule est composée d'un substrat silicium avec des métallisations à base d'argent en surface (figure 9). Ces métallisations forment des « fingers » et des « busbars » (figure 10). Les fingers reçoivent les électrons générés par le silicium et les véhiculent vers les busbars.

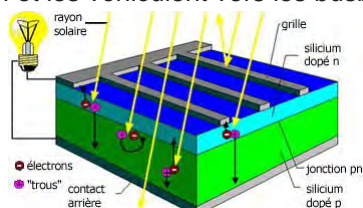


Figure 9 : Dessin de principe cellule solaire

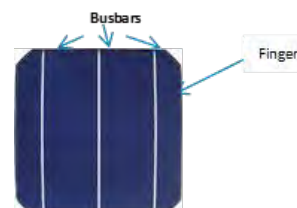


Figure 10 : Disposition fingers / Busbars





Les cellules sont ensuite connectées les unes aux autres via des rubans de cuivre. La configuration de cette métallisation et des rubans de cuivre différencie les deux types de module. Trois types d'impacts sont pris en considération dans l'étude :

- Les pertes dissipatives
  - La perte dissipative dans les fingers
  - La perte dissipative au niveau de l'interconnexion cellules
  - La perte dissipative au niveau de l'interconnexion périphérique
- Les pertes optiques dues à l'ombrage
- Les pertes liées au clivage ou à l'isolation pour réaliser les mini cellules

Trente-quatre paramètres influents, comme par exemple le nombre de busbars par cellules, la résistivité des matériaux, l'espace entre les cellules, etc... sont pris en compte, et les formules sont intégrées dans un tableur Excel. Dans le cadre du projet, nous l'avons exploité pour comparer une configuration traditionnelle avec une configuration Domino à forte tension (x6). Nous avons fait varier la largeur des rubans de cuivre soudés sur les busbars des cellules qui interconnectent les cellules entre elles (**figure 11**).

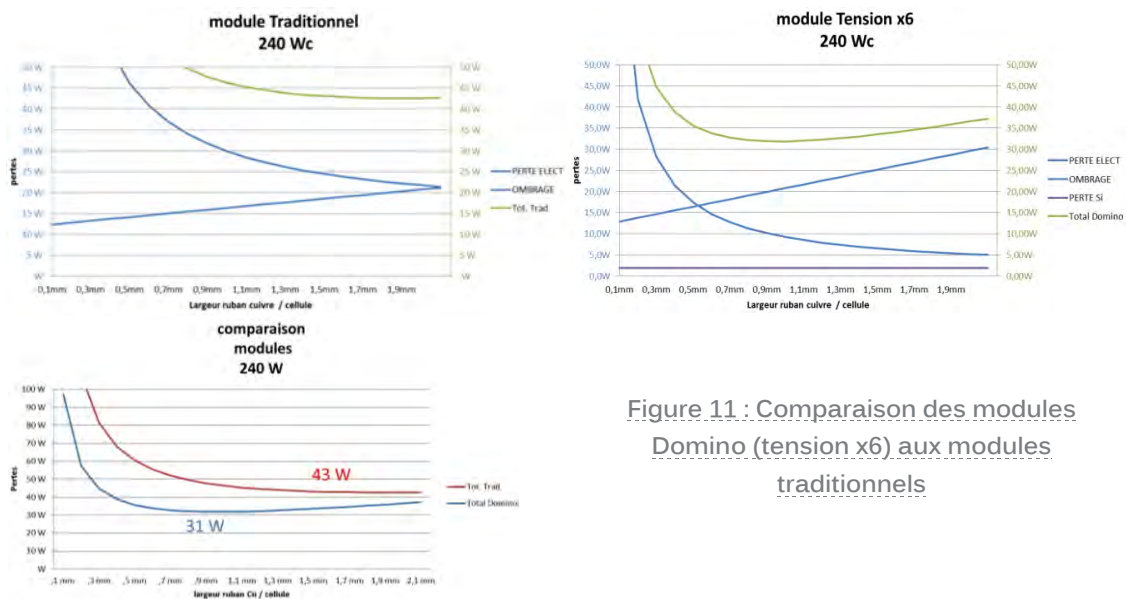


Figure 11 : Comparaison des modules Domino (tension x6) aux modules traditionnels

Les résultats font ressortir entre autres un gain potentiel en puissance de 12 W avec le concept Domino forte tension pour un module de 240 W, soit 5% de productible potentiel supplémentaire.

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

En réalisant la première maquette, nous avons eu des difficultés pour assurer le bon alignement des sous-cellules. De même, les manipulations sont plus nombreuses et la probabilité de fissurer les cellules plus importante, d'où la conception et la réalisation d'un outillage spécial.

#### Architecture électrique module pour la forte tension

Dans un module, les cellules sont connectées en série. En conséquence, lorsqu'une cellule est défaillante ou lorsqu'elle est mal éclairée (ombrage), le courant généré et donc la performance du module est fortement dégradée (**figure 12**).



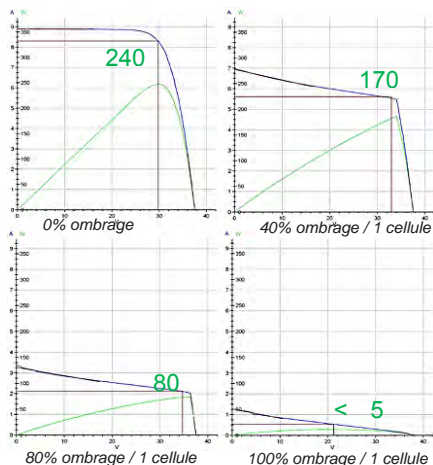


Figure 12 : Courbe I-V d'un module de 60 cellules sans diode bypass en fonction du taux d'ombrage d'une cellule

En plus, dans le cas précis d'un ombrage, la cellule affectée va être sollicitée en tension inverse (**figure 13**) ce qui risque de l'endommager, au mieux de provoquer un échauffement localisé « hot spot » avec comme conséquence un vieillissement accéléré de l'encapsulant et donc du module.

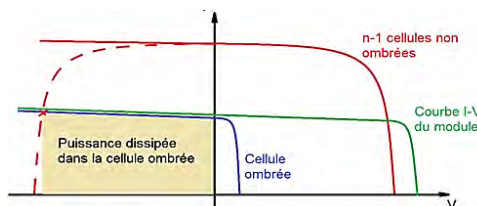


Figure 13 : Conséquence électrique lorsque qu'une cellule est ombrée partiellement

Afin d'éviter ce phénomène, des diodes « bypass » sont intégrées dans la boîte de jonction afin de dériver le courant. Pour des raisons économiques, le nombre de diodes est limité au minimum nécessaire pour préserver l'intégrité du module. Couramment, on va trouver une diode toutes les 20 cellules. Par contre, en cas d'ombrage, cette configuration minimaliste impacte significativement la puissance du module classique (**figure 14**).

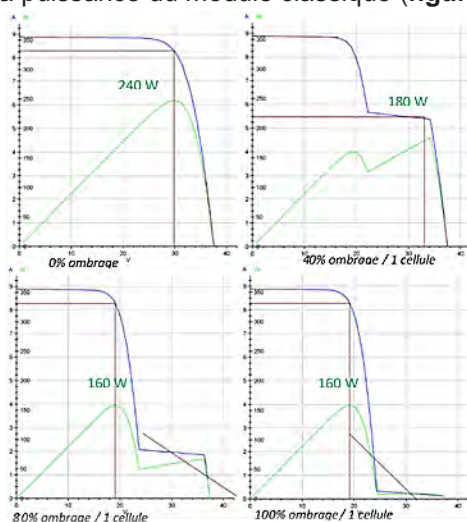


Figure 14 : Courbe I-V d'un module de 60 cellules avec 3 diodes bypass en fonction du taux d'ombrage d'une cellule



La configuration forte tension autorise l'utilisation de diodes « faible courant », suffisamment minces pour être intégrées dans le laminé. 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.

Connexion simple inter-modules et suppression câbles et boîte de jonction

L'étude a permis de définir et développer un produit à partir d'un concept connecteur intégré dans un cadre (3 brevets). La difficulté a été de concilier la simplicité d'utilisation et de montage avec les exigences de sécurité électrique et la performance ohmique des contacts.

Réalisation de maquettes

Plusieurs maquettes ont été réalisées.

Pour les modules de 18 Watts, le comparatif avec un module traditionnel a permis de valider :

- La faible dissipation d'énergie dans le module Domino avec un Fill Factor<sup>6</sup> de 79,1% comparé à 73,1% avec le module traditionnel.
- La facilité et la sécurité de connexion mécano-électrique entre les modules
- L'esthétisme de la solution Domino

Pour les modules de 50 Watts, le comparatif avec un module traditionnel a permis de valider :

- La possibilité de gagner 1 c€/Wc avec des busbars et de fingers (Ag) plus fins
- La confirmation de l'amélioration du Fill factor

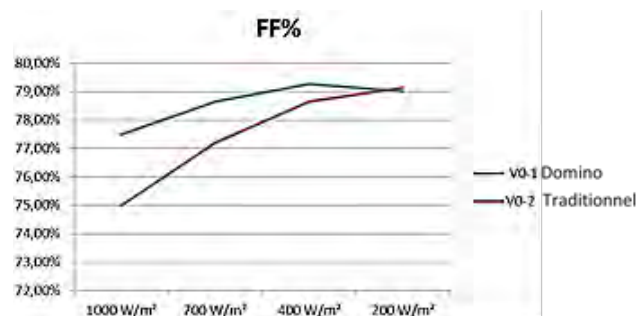


Figure 15 : FF% mesurés au Flash test des deux modules

La réalisation de ces maquettes a fait ressortir l'importance d'avoir un procédé de sérigraphie cellule de qualité optimale et des équipements / outillages d'assemblage adaptés.

### Partie système

Modèle pour évaluation du rendement énergétique au niveau système en fonction des caractéristiques électriques des modules

La contrainte sur le système est la tension d'injection sur le réseau (230Vac, 400Vac ou plus). Ce niveau de tension alternatif à délivrer régit le niveau de tension optimal côté courant continu (DC) de l'installation afin d'obtenir un rendement de conversion AC/DC maximal. L'objectif est de supprimer l'étage de conversion DC/DC aujourd'hui intégré dans les onduleurs PV. Deux configurations sont à prendre en considération :

**Systèmes monophasés** : La tension (DC) délivrée par le système doit être adaptée à la conversion 230 V (AC). Pour obtenir un rendement de conversion DC/AC optimal cette tension doit être supérieure à :

<sup>6</sup> Mesuré au flash test, Fill Factor = rapport entre puissance max et produit Courant de court-circuit avec tension en circuit ouvert.



$$V_{DCmin1} = \frac{230 \times \sqrt{2}}{0,9^*} = 361V$$

Le coefficient 0,9 correspond à la profondeur de modulation d'onde pour une conversion optimale à 50 Hz (pas de saturation des filtres). La tension décroît avec la température des cellules, en général de l'ordre de 3,5% tous les 10°C. Cette température pouvant atteindre 80°C, la tension qu'il délivre à 25 °C doit donc être supérieure à :

$$V_{mpp@25^{\circ}C} \geq 361 \times \left(1 + \frac{3,5 \times (80-25)}{1000}\right) \geq 430 V$$

Dans l'optique de standardiser cette tension de seuil (DC), nous considérons

$$V_{mono\_mpp@25^{\circ}C} = 450 V$$

**Systèmes triphasés :** La tension délivrée (DC) doit être adaptée à la conversion 400 V (AC)

$$V_{DCmin2} = \frac{\frac{400}{\sqrt{3}} \times \sqrt{2} \times 2}{0,9} = 725V$$

$$V_{mpp@25^{\circ}C} \geq 725 \times \left(1 + \frac{3,5 \times (80-25)}{1000}\right) \geq 865 V$$

Nous considérons la tension de seuil (DC) à standardiser

$$V_{tri\_mmp@25^{\circ}C} = 900 V$$

Sur la base de ces données, nous avons utilisé notre modèle pour comparer un système PV en configuration classique avec un système en configuration DOMINO).



Le modèle utilise les éléments suivants (Figure 16).

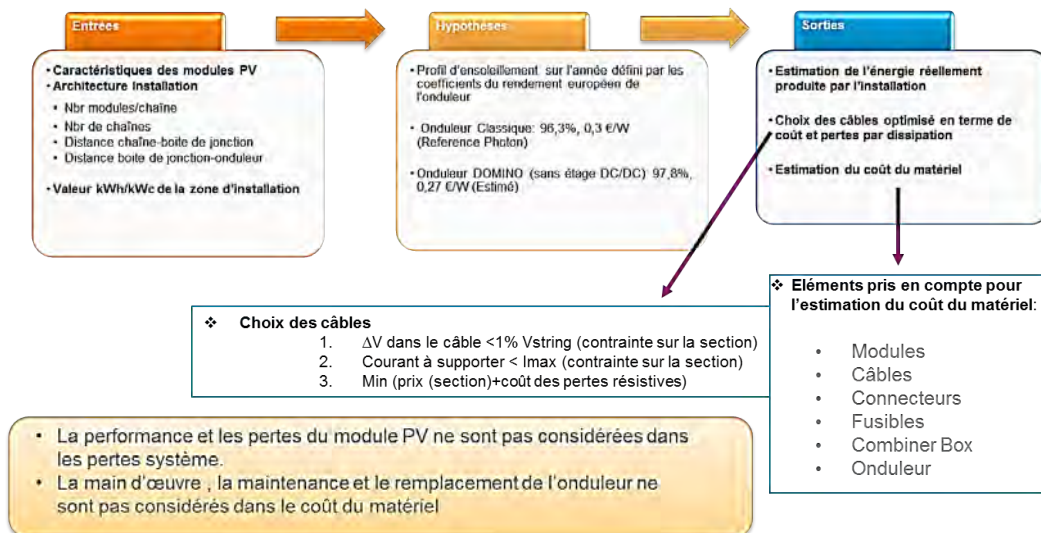


Figure 16 : Modèle de calcul de coût système (hors module)

Les principaux résultats font apparaître des gains potentiels significatifs (figure 17 et 18)



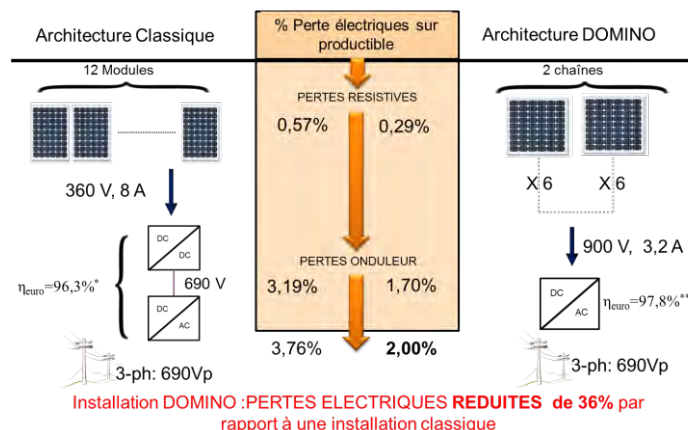
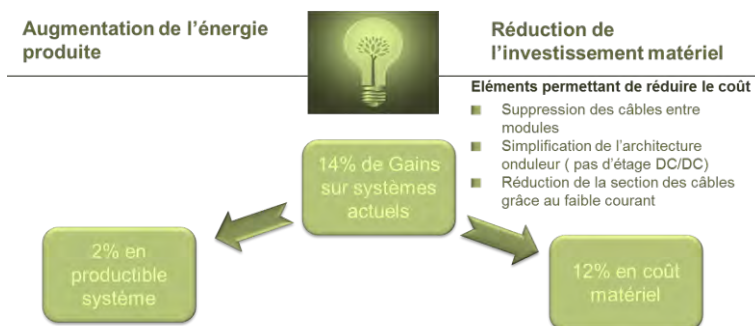


Figure 17 : comparatif des pertes électriques



Les perspectives de gains sont importantes

Figure 18 : Résultats gains générés par Domino (hors gain modules PV)

Donc, en plus des gains espérés au niveau module PV, nous mettons en évidence des gains significatifs, tant sur le plan du productible que sur le plan du coût de l'installation.

Identification de l'architecture optimale pour un démonstrateur 3 kWc (figure 19)

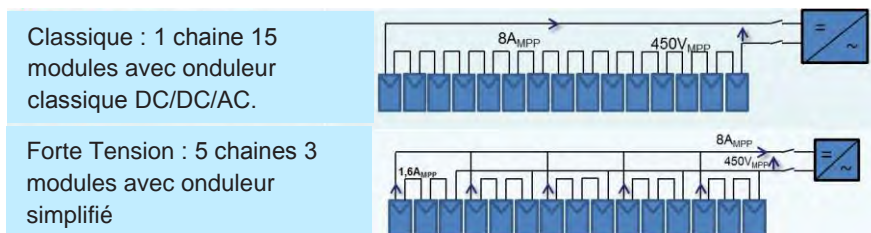


Figure 19 : Architecture d'un système classique et d'un système type Domino

Deux systèmes seront expérimentés en parallèle à partir du second trimestre 2014.

## BILAN DE VALORISATION

Une étude de marché a permis de mettre en exergue de bonnes adéquations entre les attendus et les bénéfiques apportés par les idées et résultats issues du projet Domino :

- Facilité et rapidité de montage pour l'installation et la maintenance
- Simplicité de la connectique intermodule
- Amélioration de la sécurité grâce à la suppression des câbles
- Limitation des pertes d'énergie par effet joule (amélioration du ratio kWh/KWc)



- Intégration d'électronique au plus près, voire dans le module (micro onduleur)

Ce projet a permis de déposer de nombreux brevets (deux sont en cours de dépôt) et d'envisager une publication pour 2014.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Deux démonstrateurs de 3 kW chacun sont en cours de fabrication. Un démonstrateur sera en configuration traditionnelle, l'autre sera en configuration Domino forte tension. L'objectif est de comparer en situation réelle le productible généré par les deux systèmes.

Les études pour réaliser et intégrer des cellules fortes tensions se poursuivent et des maquettes seront évaluées lors du 1<sup>er</sup> semestre 2014.

Les études pour réaliser des wafers à conductivité composite se poursuivent également, et des essais sont prévus par tirage Czochralski à vitesse variable, de même qu'une évaluation d'une méthode basée sur des zones isolantes rapportées.

PROJETS 2012-2013

# MIPSE BLEU

IDENTIFICATION ET MODELISATION  
DE SOURCES ELECTROMAGNETIQUES  
PERTURBATRICES RAYONNEES  
DANS LES VEHICULES ELECTRIQUES

AUTEURS : O. Pinaud, O. Chadebec

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : C2
- Laboratoires impliqués : G2Elab et CEA-Leti
- 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'ETAT D'AVANCEMENT DU PROJET

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 :

- 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 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

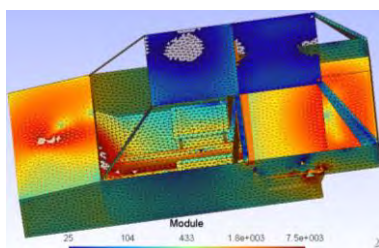
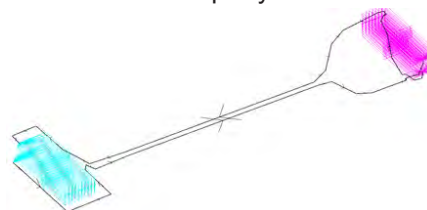


Figure 2 : Aimantation induite par le circuit d'origine

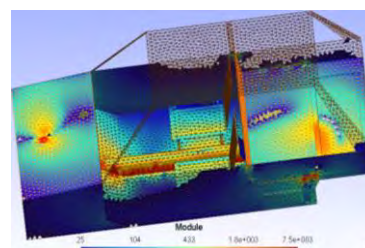


Figure 3 : Aimantation induite par le circuit après modification





## 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 multiplient 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 à 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 à 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 premiers résultats numériques obtenus sont très encourageants. Il conviendra de valider l'approche sur maquette pendant la troisième et dernière année du projet.



## BILAN DE VALORISATION

Les résultats des 18 premiers mois du projet ont été présentés à COMPUMAG 2013, une conférence internationale sur le calcul de champ (Budapest, Juin 2013). Une version étendue a été proposée pour publication dans une revue internationale. Cet article a été accepté et sera publié en 2014<sup>7</sup>

Un article traitant des mesures et du calcul du critère d'exposition a été soumis dans le cadre du projet Européen (EMSafety), par le CEA Leti dans la revue IEEE Transaction on ElectroMagnetic Compatibility.

Les travaux théoriques de la seconde année (apport d'information à priori pour le problème inverse) ont conduit à la rédaction d'un article soumis à la conférence CEFC qui aura lieu au mois de Mai 2014.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La dernière année des travaux consistera essentiellement à valider par la mesure les méthodologies développée pendant les 2 premières années. Pour cela, une maquette représentative (à échelle réduite) est en cours de finalisation et permettra de mettre en œuvre la démarche et d'évaluer ses contraintes et limitations.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

La participation à la conférence CEFC 2014 à Annecy permettra de présenter les résultats. Cette conférence donnera alors la possibilité de publier un article complet sur l'approche inverse. La valorisation finale de ces 3 années de travaux sera faite par l'intermédiaire de la rédaction du manuscrit de thèse et de la soutenance devant jury en Octobre 2014.

---

<sup>7</sup> [1] O. Pinaud, O. Chadebec, L-L. Rouve, J-M. Guichon, A. Vassilev, "Forward Model Computation of Quasi-static Magnetic Fields inside Electric Vehicles", to be published in IEEE Transaction on Magnetics (2014).



PROJETS 2012-2013

# SIEVE

HIGH THROUGHPUT SEARCH FOR  
IMPROVED ENVIRONMENTALLY  
FRIENDLY THERMOELECTRICS

AUTEURS : N. Mingo, J. Carrete

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : C3
- Laboratoires impliqués : Liten/DTNM/LTE
- Typologie de 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 of 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<sup>8</sup>. 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 Modeling.

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

We have investigated the broad class of half Heusler compounds. Our search through 79 057 different compositions has yielded 77 thermodynamically stable compounds, many of them previously unknown. Amongst those, for a large number of them their bulk thermal conductivities are much lower than those of known half Heuslers. Also, estimated ZT's for nanograined compounds exceed 2 for an important number of compounds. Half-Heusler

<sup>8</sup> S. Curtarolo, G. L. W. Hart, M. Buongiorno Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, and O. Levy, Nature Materials, 12 (3), 191-201 (2013)



compounds hold great promise for applications as thermoelectric materials. Half-Heusler compounds are ternary solids. Their crystalline structure consists of two atoms (A and B), located in equivalent positions in a rock-salt structure. A third atom (X) sits in an inequivalent position, on half of the octahedrally coordinated sites (**figure 1**). It has been speculated that their high thermal conductivity, close to  $10\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , could limit thermoelectric performance. At room temperature, the lattice thermal conductivity represents the largest contribution to the total conductivity. Promising thermoelectric figures of merit have been reported both for n-type (1.5 at 700K) and for p-type (0.8 at 1000K) half-Heuslers. Such values are comparable to the best thermoelectric materials proposed thus far. The pool of candidate compounds we have analyzed is larger than in any previous investigations. All possible half-Heusler compounds from all combinations of nonradioactive elements in the periodic table are considered, as included in the AFLOWLIB.org consortium. The formation enthalpies of the fully relaxed structures are obtained through density functional theory within the AFLOW high-throughput framework.

From a total of 79 057 entries, those with positive formation enthalpies are removed. When several half-Heuslers are related by permutations of elements, only the lowest-enthalpy configurations are considered. Finally, zero-gap compounds are removed from the list. For the surviving subset of 995 compounds, the second-order force constants are characterized with full phonon dispersion curves. This allows further reduction of the set to a total of 450 mechanically stable semiconductors.

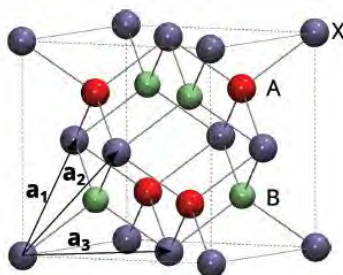


Figure 1 : the half Heusler structure

### Finding half-Heusler semiconductors with unprecedentedly low bulk-thermal-conductivity

For the 450 resulting stable half-Heuslers, we compute a large set of structural, electronic and harmonic properties. In principle, one could directly compute  $\kappa$  for all the compounds. The computational requirements for this approach would be prohibitive. To solve this issue, our strategy is to obtain  $\kappa$  for a smaller subset of systems. We use physical insights and machine learning techniques to predict the remaining values. Cross-validation shows that the approach is reliable for rapidly identifying low-  $\kappa$  compounds.

Once the main factors correlated with a low thermal conductivity are identified for the 450-HH library, we use the thermodynamical information in the AFLOWLIB.org database to test the stability of these HHs against more than 110 000 phases. All competing ternary compounds from the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) and all binaries in that database sharing two elements with each HH are included. The final list of thermodynamically stable compounds contains 77 entries. For these we devise and implement a novel approach to compute the lattice thermal conductivity. Our accuracy is better than 50% of the exact calculation, and has a much lower computational cost. This allows to provide estimates of  $\kappa$  that can be compared with experiment for 77 thermodynamically stable compounds.



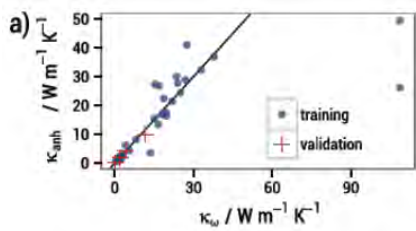


Figure 2A : Validation of the approximated calculation  $\kappa^{\text{anh}}$  against the exact one

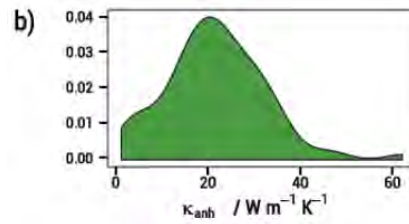


Figure 2B : Distribution of thermal conductivities throughout the stable compounds

The blue circles in **Figure 2a** show a comparison between the estimate,  $\kappa^{\text{anh}}$ , and the exact  $\kappa$  for the 32 compounds in the training set. With two exceptions (compounds with comparatively very high thermal conductivities) this new descriptor yields excellent quantitative estimates of  $\kappa^{\text{anh}}$ . Moreover, 4-fold cross-validation shows that it is insensitive to the particular choice of training set. As a final test, we performed full thermal conductivity calculations for four compounds selected at random from those outside the training set: AgBaSb, AgNaTe, InCdY and TiLaMg. The results are depicted as blue circles in **Figure 2a**. This shows that the quality of the prediction is as good as for the 32 training compounds. The distribution of  $\kappa^{\text{anh}}$  over the 77 thermodynamically stable HHs (**Figure 2b**) confirms the presence in the sample of compounds with thermal conductivities much lower than the 10- 20  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . This is characteristic of experimentally measured HHs. The values of  $\kappa^{\text{anh}}$  for the 77 stable HHs is listed in Table III. Notably, the subset of 10 thermodynamically stable half- Heuslers for which  $\kappa$  was directly computed already contains BiBaK, with  $\kappa = 2.20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Outside of the training sample, the lowest  $\kappa^{\text{anh}}$  values are 1.72, 2.84, 3.49 and 3.77  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  for PtLaSb, RhLaTe, SbNaSr and CoAsMn, respectively.

### Nanograined half-Heusler semiconductors as advanced thermoelectrics

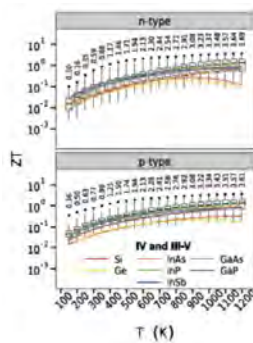


Figure 3 : Distribution of small grain limit ZT for the 77 half Heuslers, at different temperatures. Boxes delimit the 25th-75th percentiles, and dots mark the maximum values, corresponding to the number on top. Values for III-V and IV semiconductors are given for comparison

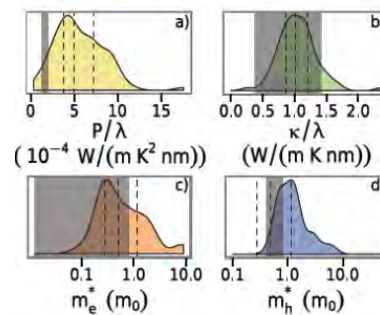


Figure 4 : Frequency distributions among the 77 HHs of: a) power factors b) total thermal conductivities divided by grain size c) effective masses of electrons and d) of holes. The shaded areas span the values of each variable among the other seven semiconductors

Phonon and electron scattering at grain boundaries adds a contribution to the scattering-probability. In the nanograined limit, the mean free paths are of the order of the grain size.



The general expressions for the phenomenological transport coefficients are then reduced to a simplified form, and ZT is roughly independent from the mean free path. Hence, full knowledge of electronic and vibrational band structures is the only ingredient needed. The temperature distributions of nanograined ZTs are presented in **Figure 3**, for both the n-type (top panel) and p-type (bottom panel) doping regimes. The maximum carrier concentration allowed in the calculation is  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  to remain within the doping limits typical of experimental HH thermoelectrics. For comparison, we also perform calculations for Si, Ge and five common III-V binary semiconductors, InAs, InP, InSb, GaAs and GaP; their results are superimposed in both panels. An experimental study on the properties of nanostructured bulk Si reports values compatible with our estimation: for instance, at 500K the reported ZT varies between 0.065 and 0.087 depending on milling conditions, which corroborates our 0.075 result. At higher temperatures our estimation might even be too conservative, as grain boundaries could further enhance the Seebeck coefficient through mechanisms not included in our calculation. The best considered elemental and binary thermoelectric semiconductors are InP and InSb, yet their corresponding curves in **Figure 3** are usually around the median and never surpass the third quartile of the HH distribution. This indicates that most of the HHs outperform them at any given temperature. Indeed, many HH improve on InP by a very significant margin. The highest values of ZT are competitive with or better than the best reported for nanostructured bulk systems. Especially remarkable are the values in excess of 2 achieved for  $T > 600\text{K}$ . Comparison of the panels in **Figure 3** reveals that a typical (i.e. close to the median) p-type-doped HH is, at all but the highest temperatures, a much better thermoelectric than a typical n-type-doped HH. The maximum values of the distributions speak differently: generally, the best n-type doped compounds are comparable with the best among the p-type-doped. Notably, the fraction of compounds achieving optimal thermoelectric efficiencies when n-doped increases monotonically with temperature. These ranges from just 13% at 300 K, to 22% at 1000 K. Qualitatively, these phenomena can be explained using a two-parabolic-band model. According to our band structure calculations, for 72% of compounds the effective mass of holes is higher than that of electrons. This implies a generally higher optimized power factor for the p-type. This explains the general trend of the medians, and allows enough exceptions to account for the maximum values.

For consistency, we focus here on p-type doping. We try to reveal the factors contributing to the improved performance. The power factor is key-factor for selecting out these HHs from all other semiconductors considered, as panels (a) and (b) in **Figure 4** show. While the thermal conductivities of the nanograined IV and III-V compounds are comparable to the HHs, their power factors barely reach the tenth percentile (most likely due to the fact that effective masses can be much higher in HHs).

Overall, the best five compounds are: Room-T: BiBaK, LaClSe, SbNaSr, AuAlHf and PNaSr. High-T: BiBaK, RhSnTa, LaClSe, AuAlHf and CoBiZr. In conclusion, we have extracted and examined the 77 thermodynamically stable HH semiconductors out of a library of 79, 057 AFLOWLIB HH entries. We have characterized their thermoelectric properties in nanograined form using a completely ab-initio approach. The results show that nanograined HHs have significantly higher overall ZTs than IV and III-V semiconductors. A large number of potential compounds with  $ZT > 0.5$  at room temperature and  $ZT > 2$  at high temperatures are competitive with the state of the art. Such high values of ZT are caused by average thermal conductivities and very high power factors in the nanograined regime. The two key properties for high ZT are a large lattice parameter and either a wide gap (at high temperatures), or a large effective mass of holes (at room temperature). A recursive partitioning algorithm unveils



an advantage to using elements from the first columns of the periodic table for A-B, and a heavy element for X. These practical selection criteria can stimulate experimental research for improving thermoelectric performance of HH semiconductors.

## BILAN DE VALORISATION

- The high-throughput highway to computational materials design. S. Curtarolo, G. L. W. Hart, M. Buongiorno Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, and O. Levy, *Nature Materials*, 12 (3), 191-201 (2013)
- Finding unprecedentedly low-thermal-conductivity half-Heusler semiconductors via high-throughput materials modelling. J. Carrete, W. Li, N. Mingo, S. Wang, and S. Curtarolo, To be published in *Phys. Rev. X*
- Invited talk: High throughput search for better nanograined thermoelectrics and Optimizing computationally costly material properties with data mining methods: finding half Heuslers with low lattice thermal conductivities, 2013 MRS Fall Meeting, Boston (USA), December 1—6, 2013

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

We have been awarded 8 208 025 hours on the Tier-1 European supercomputer infrastructure for 2014. We will then be running calculations of thermal conductivity for all binary and ternary stable compounds in the aflowlib.org database. The calculations will be extended to larger systems, both for bulk thermal conductivity and small grained ZT, throughout the duration of the project. All the obtained data will become part of the aflowlib database for the benefit of the scientific community. We will continue to develop and exploit our data mining techniques to accelerate the discovery of new thermoelectric compounds. We will also develop a new approach we have devised for reducing the computational effort to obtain anharmonic force constants. This will further speed up the exact calculation of thermal conductivity of generic systems. We are expecting that new promising compounds will show up on given material classes. Once identified, we will perform rigorous thermodynamic stability calculations to check the feasibility of their synthesis. This may allow us to propose new candidate compounds for experimental testing.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

We have identified several new promising half Heusler compounds for thermoelectric applications. We want to experimentally check whether we can synthesize and characterize some of the new compounds. To this end, we have put forth a new “thesis subject” together with colleagues M. Soulier and G. Bernard-Granger from Liten. Similarly, we have applied for several proposals together with foreign collaborators.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

- Nanograined half-Heusler semiconductors as advanced thermoelectrics: an ab-initio high-throughput statistical study. J. Carrete, N. Mingo, S. Wang, and S. Curtarolo, Submitted to *Nature Communications*
- ShengBTE: a solver of the Boltzmann transport equation for phonons. W. Li, J. Carrete, N. A. Katcho, N. Mingo, submitted to *Comp. Phys. Communications*





PROJETS 2012-2013

# ORPHEE

## OPTIMISATION RAPIDE DE PARCS D'HYDROLIENNES

AUTEURS : F. Dominguez, C. Corre, J.L. Achard, J. Zanette

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : C4
- Laboratoires impliqués : LEGI
- Typologie de 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 Tenerrdis 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 inenvisageable son extension au calcul d'un parc d'hydroliennes. Le projet ORPHEE développe une chaîne de calcul pour évaluer à moindre coût les performances d'un parc d'hydroliennes dans une rivière de bathymétrie connue et permettre son dimensionnement optimal. Cette chaîne de calcul combine une modélisation de type « Virtual Blade Model » (VBM) pour décrire le comportement hydrodynamique d'une machine avec un domaine de simulation réaliste incluant les effets de confinement et de surface libre. La prise en compte de ces derniers effets constitue l'originalité majeure de la démarche proposée, qui se distingue en outre par le développement d'un modèle VBM pour une machine à flux transverse.

## DESCRIPTION DE L'ETAT 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). Dans cette étude, la méthode VBM 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 VBM, 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 VBM 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, effets de confinement (proximité des rives pour des hydroliennes en rivière) et présence d'une surface libre. 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.

### 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.

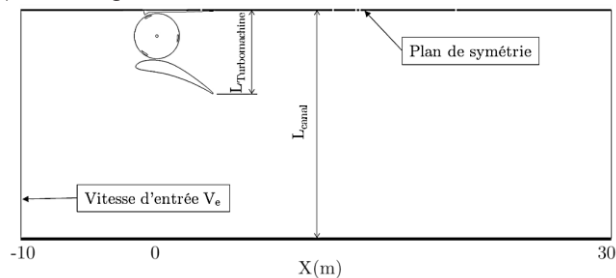


La capacité à simuler l'écoulement au travers et autour d'une telle machine est bien établie mais nous nous sommes limités, dans cette première année du projet correspondant à la première année de thèse de F. Dominguez, à une configuration bidimensionnelle, correspondant à un plan de coupe horizontale d'une turbine carénée à trois pales.

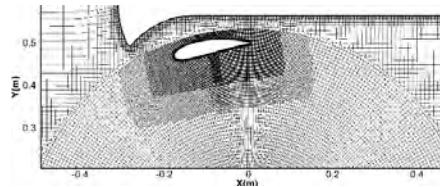
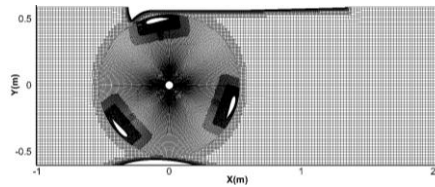
### Etudes Numériques 2D : domaine de calcul et maillage

Le premier domaine de calcul retenu 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). 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 peut être défini comme le rapport entre la largeur de la turbomachine (incluant le carénage) et la largeur du canal :

$$\varepsilon = \frac{L_{turbomachine}}{L_{canal}}$$



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.

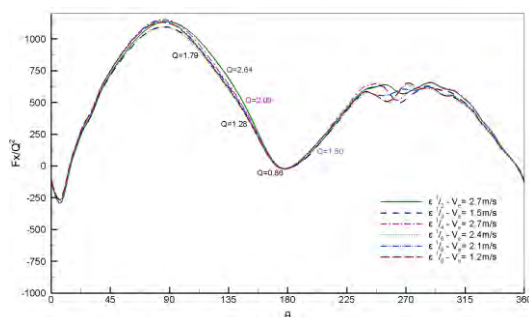


### Calculs instationnaire URANS ; modèle haute-fidélité

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** ci-dessous 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.

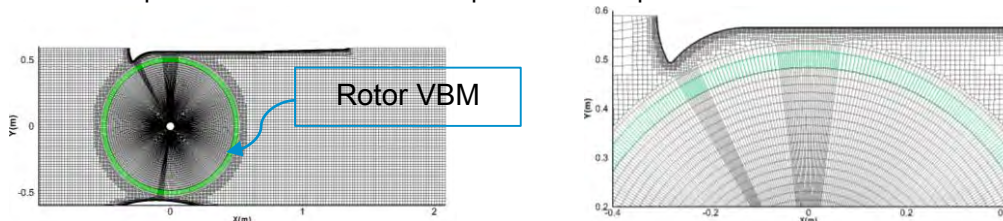




Cette courbe générique, connue désormais a priori, peut alors être utilisée de façon systématique pour imposer les efforts de l'approche VBM à partir d'une estimation du débit Q traversant la machine.

### Modèle numérique « basse-fidélité » de type VBM

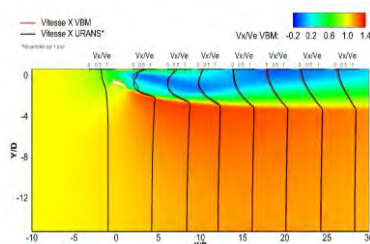
Le modèle VBM modélise les effets hydrodynamiques des pales en rotation moyennés dans le temps sans qu'il soit nécessaire de créer et de mailler la géométrie des pales. Les effets des pales sur le champ de l'écoulement sont représentés par des termes sources dans les équations de mouvement ; ces termes 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 VBM et si nécessaire à enrichir le modèle basse-fidélité pour obtenir un compromis coût / précision plus satisfaisant. Nous illustrons sur la **figure** ci-dessous l'allure typique d'un maillage VBM : 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 VBM 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 VBM ne se situe pas pour l'essentiel dans la réduction du nombre de cellules de maillage ; de façon plus cruciale, l'approche VBM correspond à un unique calcul stationnaire, automatique réalisé pour la valeur optimale du paramètre d'avance de l'hydrolienne (grâce à la courbe générique issue de l'étude paramétrique préliminaire). 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.



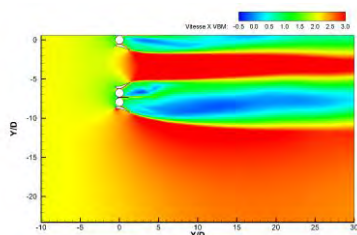
### Principaux résultats

La **figure** ci-dessous présente les isovaleurs de la composante de vitesse suivant x calculées à l'aide du modèle VBM ; de plus, on superpose sur cette **figure** les profils de vitesse issus du modèle URANS et à ceux issus du modèle VBM, 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.





Une fois le modelé VBM validé, un calcul de un 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 du champ de vitesse fourni par l'approche VBM pour cette configuration.



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 VBM 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.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

- Validation de la capacité prédictive de l'approche VBM pour des profils de vitesse d'entrée non-nécessairement uniformes afin de prendre en compte la variabilité de l'écoulement amont effectivement observée en rivière (compte tenu de la bathymétrie locale par exemple)
- Extension de la modélisation issue des calculs bidimensionnels pour tenir compte des effets de confinement en profondeur (lit) et de la présence de la surface libre.
- Application de l'outil développé à l'évaluation des performances d'un parc d'hydroliennes dans une rivière typique et à leur optimisation.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Nous ne prévoyons pas actuellement de nouvelles collaborations sur la problématique spécifiquement étudiée dans le cadre du projet ORPHEE dans la mesure où notre priorité est de finaliser l'outil de dimensionnement rapide développé pour pouvoir le mettre en œuvre sur des cas réels.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Soumission d'un article (Renewable Energy) présentant les résultats 2D entièrement originaux obtenus pour le modèle basse-fidélité appliqué à des machines à axe vertical carénées en rivière.



PROJETS 2012-2013

# SYDNEY

SYSTEME DE DEMONSTRATION POUR  
LA PRODUCTION D'HYDROGENE PAR  
ELECTROLYSE DE LA VAPEUR D'EAU A  
HAUTE TEMPERATURE

AUTEURS : A. Chatroux, M. Reytier

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : D2
- Laboratoires impliqués : Liten/DTBH/LTH et L2ED, DTS/LETH, DEHT/LIGE
- Typologie de projet : maturation
- Date de démarrage du projet : Septembre 2011

## BILAN

### RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

L'objectif du projet SYDNEY est de fabriquer et tester un démonstrateur d'électrolyse haute température permettant de produire 1m<sup>3</sup>/h d'H<sub>2</sub>, intégrant un empilement de cellules d'électrolyse et les auxiliaires nécessaires, en préfigurant des futurs systèmes industriels de grande taille. L'utilisation d'une architecture de stack performante et robuste déjà éprouvée au Liten constituera le « cœur » de l'électrolyseur. Toutefois, le passage de l'échelle stack de 3 ou 5 cellules à une échelle minimale de 12 cellules pour produire 1m<sup>3</sup>/h d'H<sub>2</sub> multiplie les risques sur les points clés que sont l'étanchéité ainsi que les contacts électriques. Pour ce qui est des auxiliaires du système, des échangeurs thermiques ou des dispositifs d'électronique de puissance, il convient principalement de les dimensionner à l'échelle du système envisagé. Cette opération n'est pas simple et pour l'exemple du générateur de vapeur, nécessite une refonte complète du design utilisé jusqu'alors. De plus, la gestion des interfaces entre l'ensemble des éléments du système est un point clé à considérer et à optimiser, y compris en terme de contrôle-commande.

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

Les résultats obtenus à fin 2013 sont très prometteurs. Un stack a démontré sa capacité à produire 1m<sup>3</sup>/h d'H<sub>2</sub> et même si le système proprement dit n'a pas encore été assemblé, tous les composants nécessaires sont approvisionnés.

Depuis le début du projet, le stack mince mis au point par le Liten/DTBH/LTH a été évalué à l'échelle d'empilements de 10 et 12 cellules et conduit à une performance au meilleur niveau mondial. Il atteint à 800°C au moins -1.5 A/cm<sup>2</sup> sans dépasser 1.3V pour un taux de conversion de la vapeur d'eau raisonnable de l'ordre de 50%. Les prototypes sont parfaitement étanches et offrent donc un fonctionnement optimal et une récupération complète des gaz produits. Les courbes I-V de caractérisation confirment également une bonne qualité de contact électrique ainsi qu'une bonne distribution des gaz à tous les étages. Ces résultats obtenus entre 2012 et fin 2013 permettent de valider la capacité d'un stack mince conçu par le CEA à produire 1 m<sup>3</sup>/h d'H<sub>2</sub> à 800°C.

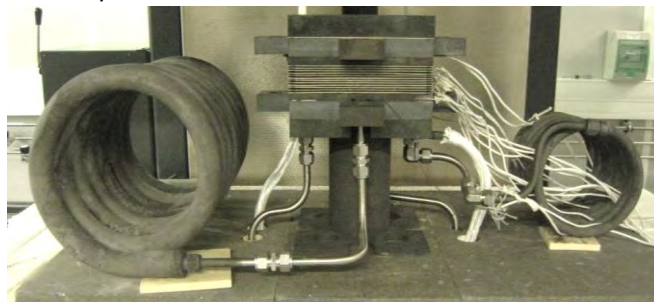


Figure 1 : Stack 12 cellules monté dans le four SOLSTACK en juin 2013

Parmi les autres composants du système, les échangeurs de chaleur sont des éléments importants du démonstrateur en termes d'efficacité énergétique. Ils récupèrent la chaleur des gaz de sortie du stack, soit l'énergie correspondant à leur passage de 850°C à 150°C. Ces échangeurs sont de petite taille (faible puissance) mais sont soumis à un fort gradient de température. Après une pré-étude en interne, la conception de ces éléments spécifiques a été confiée à une entreprise spécialisée avant de faire l'objet d'un traitement de surface en vue de les protéger contre l'oxydation lors de leur fonctionnement à haute température.



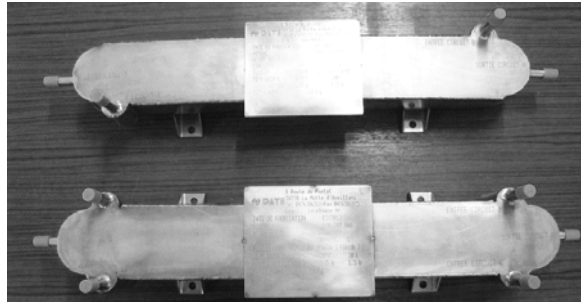


Figure 2 : Échangeurs de chaleur avant traitement de surface

Le générateur de vapeur est aussi un élément important en termes de conception car il n'est pas possible de trouver dans le commerce un équipement permettant de fournir un débit stable de vapeur dans la gamme visée, à savoir de 0.4 kg/h jusqu'à 4 kg/h. Nous avons donc conçu et fait fabriquer un générateur de vapeur de conception innovante pour remplir ce rôle. Avant l'assemblage final, des essais ont été réalisés sans le carénage extérieur et ont permis de vérifier que la génération de vapeur se déroule bien conformément aux hypothèses de conception. Un brevet est en cours de rédaction pour protéger la conception de ce composant. L'enceinte thermique du système a été livrée fin décembre 2013 avec plus de 6 mois de retard. Le fournisseur a en effet rencontré des problèmes d'approvisionnement et l'étude a dû être reprise après un premier essai en usine car certaines tôles se déformaient anormalement en cours de chauffe. La réception sur site est prévue en 2014. Tous les autres éléments du démonstrateur ont été approvisionnés (alimentation électrique, automate,...) ou réalisés en interne (condenseur, séparateur,...). Ils vont pouvoir être installés sous la table de l'enceinte thermique conformément au schéma 3D suivant :

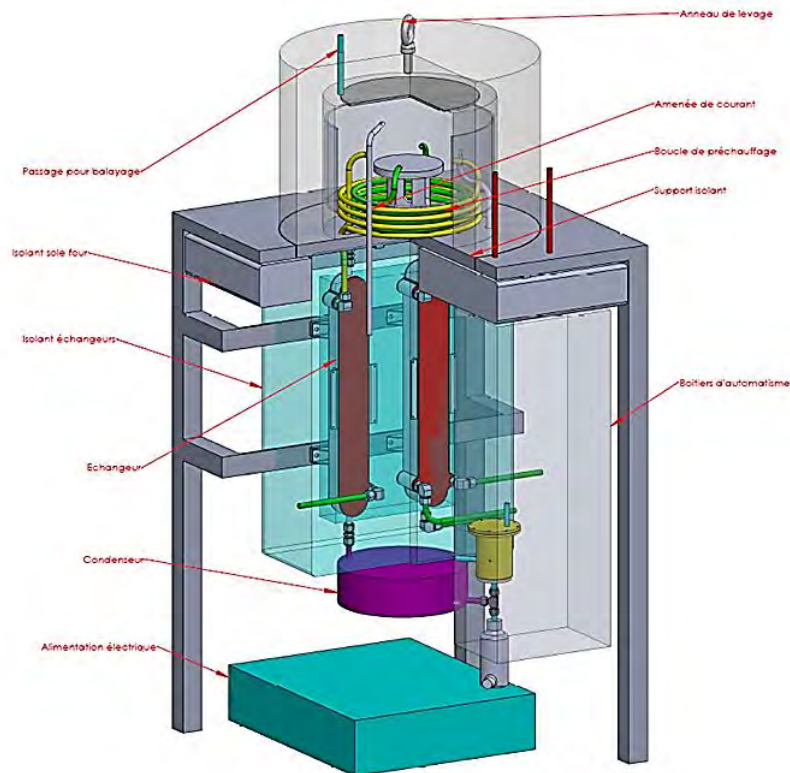


Figure 3 : schéma 3D de l'installation





A la date officielle de fin du projet (décembre 2013), le démonstrateur est encore en pièces détachées mais les difficultés de disponibilité et retards de livraison n'ont pas permis de respecter les délais initialement prévus. Les opérations restantes seront néanmoins réalisées au premier semestre 2014.

## BILAN DE VALORISATION

Rapport technique DTBH/DR/2012-054 : « Conception d'un démonstrateur de production d'hydrogène par électrolyse haute température ». Diffusion du 26/11/2012

Un brevet a été déposé en 2013 sur le design du stack, notamment sur la solution d'étanchéité.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Il est prévu la poursuite du montage du système et des essais de mise en service au premier semestre 2014 sur fonds propres du laboratoire Liten/DTBH/SCSH/LPH.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Une collaboration avec un industriel a été initiée en 2013 qui capitalise sur les actions conduites dans le projet SYDNEY.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

- Un brevet en cours de rédaction sur le générateur de vapeur.
- Une publication sera réalisée à la suite du montage et des premiers essais du système.



PROJETS 2012-2013

# HYMAPRO

ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-  
CHIMIQUES DE L'HYDRURE DE  
MAGNESIUM NANOSTRUCTURE

AUTEURS : S. Nachev, P. De Rango, Ph. Marty

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : D4
- Laboratoires impliqués : LEGI , I NEEL et CRETA
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juin 2011

# BILAN

## RAPPEL DES OBJECTIFS

Le projet porte sur le stockage solide de l'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ). Des matériaux composites performants ont été mis au point au laboratoire par co-broyage de  $MgH_2$  avec des métaux de transition, puis compaction avec du Graphite Naturel Expansé (GNE). Une très bonne stabilité des propriétés de sorption est observée lors des cycles d'hydruration / déshydruration (perte de capacité de stockage négligeable après 600 cycles). Par contre, un phénomène de gonflement des composites a été mis en évidence lors de tests. L'expansion due à la dilatation du réseau cristallin ou à la transition structurale qui accompagne le passage de la phase métallique à la phase hydrurée est un phénomène théoriquement réversible (contraction lors de la désorption de l'hydrogène).

Dans le cas particulier des composites à base de  $MgH_2$ , il s'agit d'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. Il existe donc une réelle nécessité de quantifier puis de comprendre et de maîtriser 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'ETAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Mesures de dilatométrie

Afin de quantifier les contraintes exercées au cours des cycles, un dispositif de dilatométrie fonctionnant en température et sous pression d'hydrogène a été conçu et réalisé dans le cadre de ce projet (**Figure 1**). Le système de mesures est notamment composé d'un porte-échantillon cylindrique en acier inoxydable et d'un capteur de déplacement LVDT (Linear Variable Differential Transformer) fixé à un amplificateur de mouvement. Les échantillons testés se présentent sous forme de disques de 20 mm de diamètre, maintenus axialement par des cales en INVAR permettant la circulation de l'hydrogène et le positionnement de thermocouples et de cartouches chauffantes (**Figure 2**).

Le système a été étalonné en pression et en température. Les 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 très grand nombre de cycles.

Les échantillons sont préparés par compaction uniaxiale de poudres de  $MgH_2$  co-broyées avec un additif et éventuellement mélangées à du GNE. Différentes compositions ont été étudiées en faisant varier la nature de l'additif (V ou alliage Ti-V-Cr), et sa proportion. Le Tableau 1 rassemble les compositions testées et présentées dans ce rapport.

Chaque échantillon est soumis à 150 cycles à 310°C, sous une pression d'hydrogène de 1 MPa en absorption et de 0.1 MPa en désorption. La **figure 3** montre les variations de température, pression et débit d'hydrogène durant un cycle type. Après une première étape de décroissance de la pression et d'évacuation du gaz contenu dans le porte-échantillon (« draining »), la température décroît très rapidement, marquant le début de la réaction endothermique de désorption. La température de l'échantillon ré-augmente ensuite progressivement jusqu'à la fin de la réaction. Durant la 3<sup>ème</sup> étape, l'application de la pression d'hydrogène déclenche une réaction d'absorption exothermique. Bien que les variations de



température mesurées ne soient que de quelques degrés, la dilatation thermique subit par le porte-échantillon provoque une perturbation importante du signal mesuré qu'il faut corriger avant interprétation.



Figure 1 : Porte-échantillon et capteur LVDT

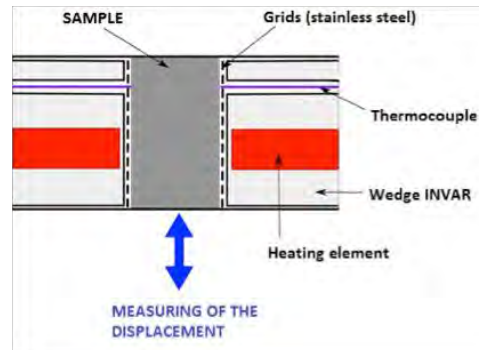


Figure 2 : Schéma du porte-échantillon

Composition	Additif (% massique)	Taux de GNE
A	4% Vanadium	0
B	4 % Ti-V-Cr	0
C	4 % Ti-V-Cr	10% m.
D	8 % Vanadium	0
E	8 % Ti-V-Cr	0

Tableau 1 : Composition des échantillons

Le déplacement est enregistré en continu durant les cycles d'absorption/désorption. Pour analyser son évolution deux points de mesures caractéristiques sont relevés pour chaque cycle :

- Position du capteur en fin de désorption
- Position du capteur en fin d'absorption

Ces mesures permettent de déduire les déplacements relatifs observés pour chaque cycle et le déplacement cumulé progressivement au fur et à mesure des cycles. En absorption la transition structurale se traduit par une dilatation qui se stabilise une fois la réaction chimique achevée et la température elle-même stabilisée. En désorption l'effet inverse est observé, l'échantillon se contracte progressivement au fur et à mesure que l'hydrogène est libéré.

La **Figure 3a** présente les déplacements cumulés mesurés pour les échantillons B et C, préparés avec la même poudre ( $MgH_2$  + 4% de Ti-V-Cr), mais avec et sans GNE. Dans les 2 cas, le gonflement des composites augmente progressivement jusqu'au 30<sup>ème</sup> cycle, puis se stabilise au-delà. Ce gonflement est associé à une recristallisation importante des particules de  $MgH_2$  au cours des premiers cycles, que nous avons mis en évidence en microscopie électronique à transmission (**figure 4b**) et en microscopie électronique à balayage (**figure 5a et b**). La présence de 10% m. de GNE (échantillon C) réduit l'amplitude du gonflement d'un facteur 3. Les mesures réalisées sur les échantillons D (8% de Vanadium) et E (8% d'alliage Ti-V-Cr) mettent en évidence un comportement très différent selon la nature de l'additif introduit lors du broyage mécanique de  $MgH_2$ . L'échantillon D présente un comportement intéressant car non seulement le gonflement se stabilise au-delà de 30 cycles, mais il décroît progressivement jusque vers 150 cycles, où la valeur de la déformation induite se stabilise.



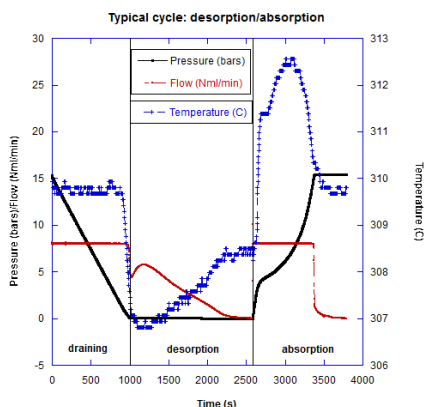


Figure 3 : Cycle de désorption / absorption type

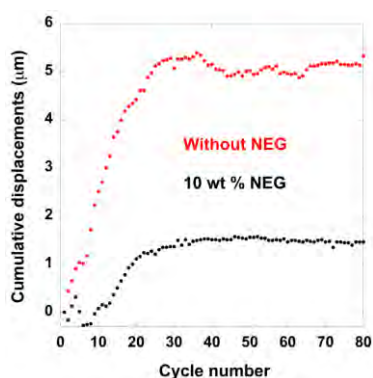


Figure 3a : Comparaison échantillons B et C

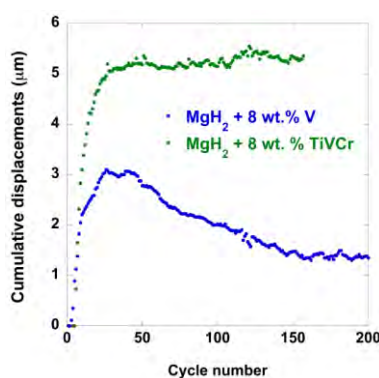


Figure 3b : Comparaison échantillons D et E

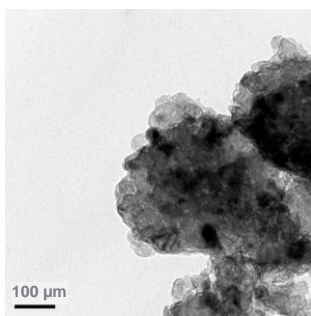


Figure 4a : Microstructure observée au TEM à l'issue du co-broyage

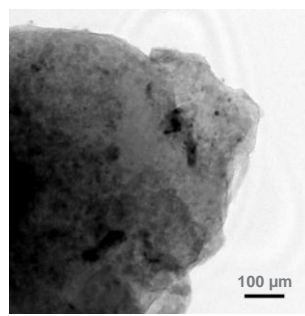


Figure 4b : Microstructure observée après 1 cycle d'hydruration

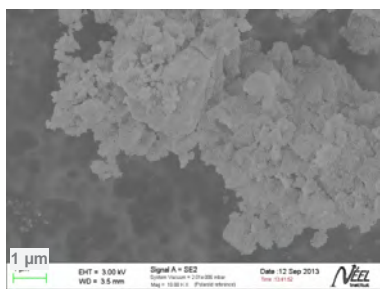


Figure 5a : Microstructure observée au MEB à l'issue du co-broyage

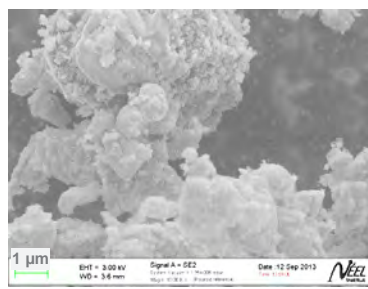


Figure 5b : Microstructure observée après 10 cycles d'hydruration

## Simulations numériques

Des simulations numériques ont été entreprises afin de mieux appréhender le comportement des composites, et d'identifier correctement chaque étape de l'évolution des déplacements et des contraintes mesurés durant les réactions de désorption et d'absorption. Dans un premier temps, nous avons surtout cherché à quantifier la dilatation thermique induite par les réactions endo- et exo-thermiques. Le logiciel COMSOL® a permis de développer un modèle multi-physique incluant la cinétique de la réaction chimique, les transferts thermiques et les contraintes mécaniques. Les contraintes radiales exercées sur le tube sont calculées à partir de l'expression qui traduit la déformation radiale d'un cylindre fermé en fonction de la pression interne.

Composition	Contrainte radiale (MPa)	Contrainte tangentielle (MPa)
<b>B</b>	12	90
<b>C</b>	3,4	26
<b>D</b>	6,8	52
<b>E</b>	12	90

Tableau 2 : Contraintes maximales

Composition	Nombre de tests	Contrainte de Von Mises (MPa)	Erreur (MPa)
<b>A</b>	4	193,7	0.6
<b>D</b>	4	161,3	21
<b>E</b>	1 (tests supplémentaires en cours)	200*	*

Tableau 3 : Contraintes maximales avec porte-échantillon à parois minces

Les résultats obtenus pour les contraintes exercées sont reportés dans les tableaux 2 et 3. Le **tableau 2** regroupe les expériences réalisées avec un porte-échantillon de 1,5mm d'épaisseur de parois. Dans le but d'améliorer la précision du signal mécanique, nous avons poursuivi les tests avec des porte-échantillons dont l'épaisseur est de 0,5mm. Cette modification nous permet une quantification des contraintes plus précise, avec moins de dispersion des résultats. Les mesures ainsi obtenus sont présentées dans le **tableau 3**. La comparaison des efforts mécaniques selon la composition suggère une évolution du comportement en fonction de la quantité et de la nature de l'additif. Le vanadium introduit à différentes proportions massiques (échantillons A - 4%, D - 8%) semble limiter sensiblement les effets du gonflement.

## Propriétés mécaniques

Afin de comprendre le comportement des matériaux testés, il est nécessaire de déterminer leurs propriétés mécaniques. Les paramètres les plus adaptés à cette étude sont la dureté et le module de Young. Ce sont à la fois des propriétés mécaniques et physiques, liées intrinsèquement à l'évolution microstructurale du matériau. En collaboration avec l'université de Perm (Russie), des mesures de dureté et du module de Young ont été réalisées à l'aide de la nano-indentation. Les premiers résultats analysés, portant sur la nano-dureté des échantillons avant et après 10 cycles, sont résumés dans le **tableau 4**. Une analyse approfondie des données est en cours pour permettre une meilleure compréhension de la dureté et obtenir le module de Young des différentes compositions.



H (GPa)	A	D	B	E
<b>additif</b>	4% V	8% V	4% TiVCr	8% TiVCr
<b>Avant</b>	0,248	0,237	0,288	0,308
<b>Après</b>	0,249	0,250	0,277	0,308

Tableau 4 : Nano-dureté avant et après 10 cycles d'hydruration

### Recristallisation

Le phénomène de recristallisation survenant durant les cycles d'hydruration successifs est directement impliqué dans le changement de la morphologie des échantillons et influence par conséquent le gonflement des pastilles. Nous avons réalisé des expériences de diffraction neutronique à l'ILL afin de suivre in-situ sous pression d'hydrogène l'évolution des poudres de MgH<sub>2</sub> activées par broyage mécanique et d'quantifier l'évolution de la taille des cristallites durant l'hydruration. Le traitement des données issues de l'expérience est en cours.

### Profilométrie de surface

Nous avons effectué des expériences de profilométrie (Université de Perm, Russie) sur la surface des pastilles, pour différente composition. Après 10 cycles d'hydruration, on observe un dynamisme de réorganisation différent selon la nature et la quantité d'additif. L'analyse des résultats est en cours.

### DSC/ATG

Des mesures couplées de DSC et de thermogravimétrie ont également été réalisées à Perm afin de suivre la désorption de l'hydrogène sur des échantillons non cyclés et sur des échantillons ayant subi 10 cycles d'hydruration. L'objectif est de mieux comprendre la transformation Mg/MgH<sub>2</sub> selon les additifs et en fonction du nombre de cycles effectués. Le traitement des données est encore en cours.

## BILAN DE VALORISATION

- Prix Yves Rocard 2012 de la Société Française de Physique pour l'innovation et le développement technologique "Le stockage de l'hydrogène dans le magnésium", P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, Ph. Marty et M. Jehan.
- 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. International Journal of Hydrogen Energy, (2013) 38 pp. 4740-4747
- International Symposium on Metal Hydrogen System (MH2012), Kyoto, Oct. 2012. In-situ dilatometry measurements of MgH<sub>2</sub> compacted disks. P. de Rango, S. Nachev, B. Delhomme, B. Zawilsky, Ph. Marty, D. Plante, F. Longat, D. Fruchart, S. Miraglia, J. of Alloys and Compounds, 580, S183-186. Communication orale
- NANOMEETING 2013, Minsk, Biélorussie. *Nanostructured magnesium hydride for reversible hydrogen storage*, P. de Rango, A. Chaise, D. Fruchart, S. Miraglia, P. Marty. Conférence invitée
- E-MRS, 2013 Fall Meeting, Varsovie. *Evolution of the physico-chemical properties of nanostructured MgH<sub>2</sub> composites upon hydriding cycles*, P. de Rango, S. Nachev, B. Delhomme, Ph. Marty, D. Fruchart. Conférence invitée
- 22ème Congrès de la Société Française de Physique, Marseille Juillet 2013. *Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables* P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, Ph. Marty, M. Jehan. Conférence invitée



- 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. Communication orale

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Les résultats montrent que des comportements très différents peuvent être obtenus selon la nature et/ou les conditions d'élaboration de la poudre employée pour préparer les composites. Des analyses systématiques ont été entreprises afin d'approfondir notre compréhension du phénomène et d'identifier les conditions expérimentales à appliquer lors de l'élaboration des poudres pour limiter le niveau de contrainte exercé par les composites. Le rapprochement avec une équipe compétente dans l'étude des milieux poreux devrait permettre d'établir des corrélations entre le comportement de nos matériaux aux échelles nano- et micrométriques et les lois de comportement mécanique à l'échelle macroscopique.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Collaboration avec Natalyia Skiabina, (Perm State University, en Russie) pour la caractérisation des propriétés mécaniques (nano-indentation) et DSC/ATG sous hydrogène. Collaboration avec Christian Moyne, (LEMETA, CNRS Nancy) en cours de formalisation.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Publications dans des revues internationales et soumission d'un Abstract à la conférence IDHEA (International Discussion on Hydrogen Energy and Applications, Nantes 2014).





PROJETS 2012-2013

# RESHYD

RESERVOIR DE STOCKAGE DE  
L'HYDROGENE EN HYBRIDATION  
PRESSION HYDRURES A CINETIQUES  
DE REMPLISSAGE ET CAPACITES  
OPTIMISEES POUR APPLICATIONS  
ENGINS LOURDS

AUTEURS : A. Chaise, O. Gillia

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : D5
- Laboratoires impliqués : Liten/DTBH/LSH et LEED
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Octobre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les hydrures sont une manière efficace et compacte de stocker l'hydrogène grâce à leur forte capacité volumique. Pourtant l'expérience montre que les réservoirs réalisés jusqu'ici ne peuvent pas encore être facilement embarqués sur des véhicules. Il est donc nécessaire d'augmenter encore la compacité de stockage des réservoirs d'hydrure.

Le projet RESHYD a pour objectif d'améliorer la compacité des réservoirs d'hydrogène en réalisant l'hybridation d'un stockage sur hydrure avec le stockage d'hydrogène à haute pression. L'utilisation de plus fortes pressions d'hydrogène dans un réservoir d'hydrure permet d'une part d'exploiter le volume gazeux d'habitude non utilisé, c'est à dire la porosité de la poudre soit plus de 50% du volume interne d'un réservoir, et d'autre part d'augmenter la cinétique de chargement, la disponibilité de l'hydrogène, et d'adresser des hydrures de meilleure capacité.

Les applications visées sont 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.

Il faut signaler qu'aucun d'entre eux n'a été développé en Europe. La référence actuelle se situe hors continent Européen, il s'agit du prototype Toyota, qui possède des caractéristiques intéressantes. Nous chercherons à reproduire ce résultat, voire à l'améliorer, en proposant un travail sur la maîtrise du matériau, en particulier sur les aspects coût et un couplage à une enveloppe pression de type IV, ce qui n'a jamais été réalisé.

	TOYOTA	OVONIC	SRNL-UTRC #2
<b>Hydride type</b>	TiCrMn (AB2)	Unknown	alanates (NaAlH4)
<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

Les verrous techniques à lever pour parvenir à réaliser un prototype sont les suivants :

- La réaction avec H<sub>2</sub> avec l'hydrure produit de la chaleur il est donc nécessaire de placer l'hydrure dans un échangeur de chaleur adapté, c'est-à-dire dont la masse et le volume sont faible, et capable de gérer mécaniquement le comportement de la



poudre d'hydrure. L'efficacité de cet échangeur détermine en grande partie la cinétique de remplissage du réservoir.

- L'utilisation de forte pression demande un travail sur la formulation et l'élaboration de l'hydrure. Il est nécessaire d'atteindre une forte capacité, une forte pression de désorption, une bonne tenue au cyclage et un faible coût. L'hydrure utilisé par Toyota constitue une première base. Les matériaux hydrures actuellement utilisés, y compris dans les exemples de réalisation cités ci-dessus sont d'une grande pureté et donc chers. Or le déploiement de cette technologie, comme souvent, nécessite de baisser les coûts. Il semble donc nécessaire de travailler sur l'aspect technico économique du procédé de fabrication des matériaux. En particulier la détermination du juste niveau de qualité des matières premières pour obtenir les bonnes capacités d'absorption, au juste prix, sans sur-qualité, fait partie de l'étude.
- L'intégration de l'hydrure et de l'échangeur dans un réservoir de type IV est un des défis majeurs du projet. Un réservoir de type IV est constitué d'un liner plastique moulé et d'un enroulement de fibre de carbone. Le procédé classique de réalisation ne prévoit pas pour l'instant de pouvoir placer un objet massif - tel que l'échangeur de chaleur et l'hydrure - dans le liner. L'objectif de l'étude est d'identifier et de lever les points bloquants pour réaliser cette intégration.

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

Le projet RESHYD vise à concevoir un réservoir hydrure-pression d'au moins 5000 NI d'H<sub>2</sub>, sous au moins 150 bars de pression, visant une cinétique de remplissage de 5 min à 80% de remplissage. Il a été décidé au début du projet de travailler avec un réservoir haute pression de type IV de 37 l qui est un standard pour l'équipe du DMAT/LSTP au CEA Ripault et qui nous permettra d'atteindre l'objectif des 5000 NI.

### Dimensionnement du réservoir

#### Aspects normatifs

La sécurité de fonctionnement est un aspect primordial d'un réservoir d'hydrogène. Or la nouveauté sur système hybride implique une absence de norme. Deux normes adressent toutefois des réservoirs d'hydrogène :

- La norme ISO 16111 pour les réservoirs d'hydrure transportables jusqu'à 150 litres et 250 bar. Sont exclus les réservoirs embarqués pour véhicules à carburant H<sub>2</sub>.
- Réservoirs composite en pression (sans hydrure) : EN 12245 et 12257

L'objet que nous développons actuellement ne répond donc à aucune norme en vigueur, ce qui est pour l'instant non bloquant car l'intention n'est pas de commercialiser le prototype. La question reste tout de même ouverte sur la manière dont nous allons nous assurer de la sécurité de l'objet fabriqué.

#### Conditions de fonctionnement

Afin d'optimiser la capacité volumique, il est nécessaire d'identifier le meilleur couple de paramètres : pression d'utilisation ; quantité d'hydrure à placer dans le réservoir de 37 l. Un modèle numérique de réservoir a été réalisé afin de calculer la masse et le volume d'un réservoir en fonction de la pression maximale d'utilisation et de la quantité d'hydrure qu'il contient. Ce modèle se base sur une modélisation des propriétés thermochimiques de l'hydrure et sur des données fournies par l'équipe du CEA Ripault (épaisseur de l'enroulement de fibre de carbone en fonction de la pression par exemple).



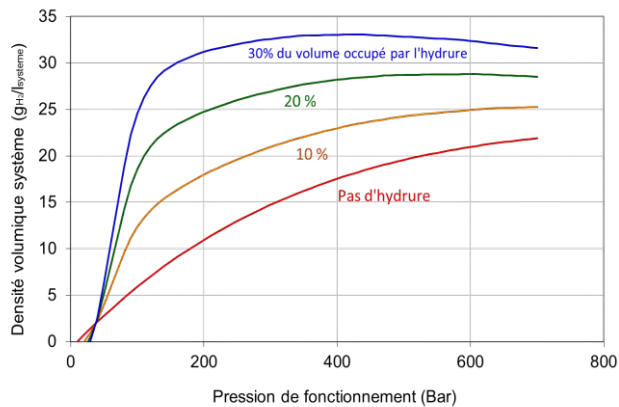


Figure 1 : Capacité volumique système en fonction de la pression et de la quantité d'hydruure dans le réservoir

La **figure 1** montre que la capacité volumique du réservoir augmente d'autant plus qu'on place une quantité importante d'hydruure. Il est donc nécessaire de placer le plus d'hydruure possible dans le réservoir. La pression retenue est 350 bar qui donne le maximum de densité pour 30% du volume occupé par l'hydruure solide.

#### Echange de chaleur

La réaction d'hydruration est exothermique. L'objectif d'un rechargement de 80% de la capacité du réservoir en 5 min impose une puissance d'échange thermique très importante. Il est nécessaire de mettre en place un échangeur capable d'évacuer efficacement la chaleur tout en contenant mécaniquement l'hydruure. La méthode classique consiste à organiser une circulation d'eau dans l'échangeur. Les tuyaux sont alors très épais (donc lourds) car ils doivent résister à une pression externe très importante, ce qui n'est avantageux ni du point de vu de la thermique ni de celui de la capacité massique de stockage. Un nouvel échangeur a été conçu et brevetée pour contourner ce problème. Une seconde conception d'échangeur thermique utilisant l'hydrogène comme caloporteur a été étudiée et dimensionnée : une circulation d'hydrogène est mise en place entre un circulateur (**Figure 2**), un échangeur secondaire et l'échangeur primaire au sein du réservoir. L'hydrogène traverse donc le réservoir de part en part pour en extraire la chaleur. Une petite partie de l'hydrogène circulant est absorbée par l'hydruure. Le circuit est réalimenté par une source d'hydrogène pressurisée.

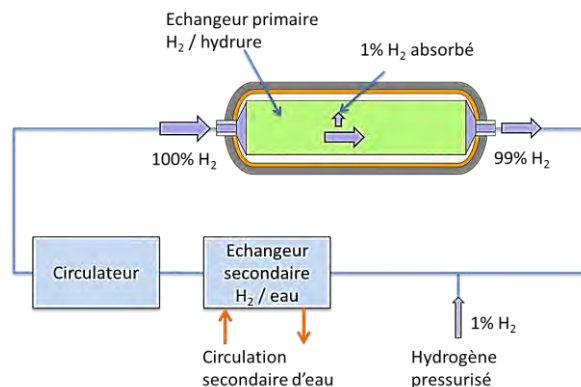


Figure 2 : Principe de la boucle d'hydrogène caloporteur. L'hydrogène circule à travers le réservoir. Une petite partie est absorbée par l'hydruure. La plus grande partie est refroidie et continue dans la boucle



Ce système a l'avantage de ne pas mettre en jeu d'autres fluides que l'hydrogène qui peuvent être difficiles à gérer en cas d'incident sur le réservoir (par exemple, la réaction entre l'eau et l'hydrure en cas de rupture de canalisation dans un système conventionnel est très exothermique). Il permet également d'augmenter la densité de stockage puisque l'échangeur est simplifié et les auxiliaires (circulateur, échangeur secondaire..) font partie de la station de remplissage et ne sont pas embarqués. Deux géométries d'échangeurs adaptés au principe de l'hydrogène caloporteur sont en cours de dépôt. Tous les types d'échangeurs ont été dimensionnés grâce à un modèle analytique qui a permis d'en optimiser la masse. Une recherche de fournisseur est en cours pour les auxiliaires de la boucle hydrogène, en particulier le circulateur qui nécessite un développement particulier.

### Adaptation du Matériau Hydrure

Un four de fusion par induction a été approvisionné et mis en fonctionnement, grâce à ce four, il est possible d'élaborer de nouvelles nuances d'hydrure en utilisant un creuset froid ou un creuset chaud de plus grande capacité. La synthèse d'un matériau de référence est en cours de réalisation. La structure détaillée de coût de production de l'hydrure a été mise en place afin d'identifier les postes sur lesquels doivent se porter prioritairement les efforts de réduction des coûts.

### Intégration au réservoir à liner polymère et fibre de carbone

Le procédé de fabrication d'un réservoir de type IV est maîtrisé par le DMAT au CEA Ripault qui possède un outil de production. Le procédé comprend la réalisation du liner par rotomoulage en voie réactive, c'est-à-dire par injection de monomères liquide qui polymérise dans un moule chauffé et tournant. Des fibres de carbones imprégnées de résine sont ensuite bobinées autour du liner par un robot. L'ensemble est cuit pour durcir la résine. Enfin le réservoir subit plusieurs tests dont certains sont destructifs afin d'homologuer la conception.

#### Compatibilité chimique

Le liner étant moulé d'une pièce, il doit être réalisé autour de l'échangeur et de l'hydrure, ce qui représente la plus grande difficulté. De plus le polymère composant le liner ne doit pas polluer chimiquement l'hydrure. Des tests de cyclage en hydrogène entre 1 bar et 50 bars montrent une détérioration de la capacité d'absorption d'un hydrure dont la composition est proche de celle qui pourrait être utilisée pour le prototype final (**Figure 3**). L'origine de cette dégradation doit être confirmée mais il s'agit probablement d'eau adsorbée dans le liner, le polymère étant hygroscopique.

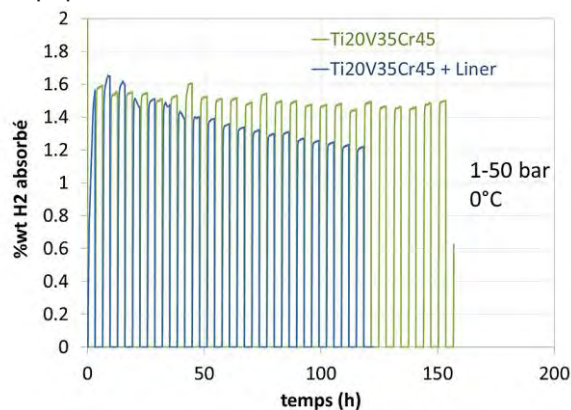


Figure 3 : Capacité d'absorption de l'hydrure  $Ti_{20}V_{35}Cr_{45}$  cyclé seul et en présence de liner polymère utilisé par le Ripault



Plusieurs autres contraintes pour l'intégration de l'hydrure dans le réservoir haute pression ont été identifiées grâce à l'aide du DMAT. Un planning d'essai a été établi impliquant l'utilisation d'une maquette de l'échangeur qui ne contient pas d'hydrure. La modification de l'outil de production côté Ripault est nécessaire tout comme une modification de la conception des embases qui servent de support à l'échangeur.

## BILAN DE VALORISATION

La réalisation d'un prototype combinant le domaine des réservoirs d'hydrure et celui des réservoirs haute pression en composite nous permet de trouver des solutions techniques originales et innovantes. A ce jour un brevet a été déposé pour répondre au problème de l'épaisseur importante des tubes de caloporteur qui traversent le réservoir pour les solutions utilisant un fluide autre que l'hydrogène comme caloporteur. Deux autres sont en cours de rédaction sur les géométries de réservoir correspondant au choix de la solution hydrogène caloporteur.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Dans la suite du projet, la mesure des dégradations des performances de stockage infligées par l'ajout d'impuretés dans l'hydrure que nous sommes capable de synthétiser va permettre de sélectionner les matériaux précurseurs de moindre coût qui pourraient être utilisables pour optimiser le coût de production de l'hydrure. Les tests de compatibilité chimique entre l'hydrure et les matériaux utilisés dans le procédé d'élaboration du liner vont être poursuivis. Un échangeur de chaleur miniature va être réalisé et testé pour la validation de ses performances dans une enceinte métallique conventionnelle, avant la réalisation de l'échangeur définitif. La conception d'une maquette d'échangeur est en cours (même masse, même forme extérieure mais sans hydrure). Des essais de fabrication de liner seront réalisés avec cette maquette par le DMAT pour valider les adaptations du procédé de rotomoulage. L'objet que nous développons actuellement ne rentre dans aucun cadre de norme en vigueur. Il faut pourtant nous assurer de la sécurité des tests que nous allons mener sur ce prototype. Notre problématique actuelle est de savoir quels tests nous effectuons afin de nous assurer qu'aucun mode de défaillance ne crée un incident grave.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Il n'y a pas de nouvelles collaborations.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Deux brevets sont en cours de rédaction au sujet de l'échangeur de chaleur adapté à l'utilisation de l'hydrogène comme caloporteur. Enfin, les solutions apportées pour intégrer l'échangeur et l'hydrure dans le procédé de réalisation du réservoir composite sont potentiellement brevetables.



PROJETS 2012-2013

# OSCAR

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

AUTEUR : F. Micoud, L. Jabbour, R. Vincent, J. Allix, L. Rouillon,  
S. Rosini, P. Schott et E. Pinton.

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : D7
- Laboratoires impliqués : Liten/DEHT/LPGE et LIGE et LCPem
- Typologie de projet : maturation
- Date de démarrage du projet : Septembre 2012

# BILAN 2013

## 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 abondamment 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. Or, l'augmentation des performances des nouvelles générations d'AME observées sur des monocellules de petites surfaces, typiquement 25 cm<sup>2</sup>, n'est pas forcément répercutée sur des cellules de grandes surfaces utilisées en empilement (220 cm<sup>2</sup> pour les designs CEA pile G/F), notamment à fortes densités de courant. Ceci est probablement dû aux profils de canaux généralement plus étroits sur monocellules, 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 à 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 en 2D et 3D la réponse électrochimique en fonction de l'AME et du design et relier et confronter les modèles aux résultats obtenus précédemment ;
- 3) tester de manière concomitante l'emboutissabilité potentielle de designs innovants ;
- 4) concevoir et valider en monocellule un couple optimisé « plaque bipolaire CEA – AME CEA » à partir des résultats obtenus au cours du projet

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

### Développement des assemblages membrane-electrodes, compréhension des phénomènes

Plusieurs monocellules 220 cm<sup>2</sup>, représentatives des différents designs CEA, ont été spécifiquement utilisées pour évaluer les performances des AME structurés. En effet, ceci évite le recours à un empilement complet demandant un effort important en termes de réalisation des AME, de l'assemblage de la pile et de son test tout en obtenant des résultats représentatifs « grande surface ». Plusieurs dizaines d'AME avec couches actives structurées en monocellule ont donc été conçus, fabriqués et caractérisés au cours l'année 2013. La **figure 1a** présume les principaux résultats significatifs obtenus ainsi que l'évolution des performances des AME au cours du projet. La structuration des électrodes ainsi que l'optimisation de la procédure d'assemblage et du pressage (**Figure 1b**), les AME grande surface ont atteint les performances du standard Liten en petite surface.





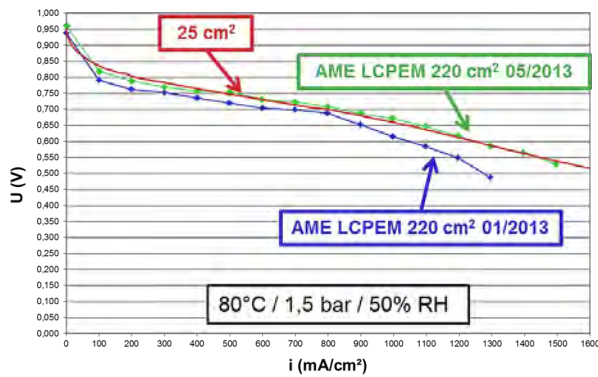


Figure 1a : Comparaison des performances entre un AME 220 cm<sup>2</sup> testé en janvier 2013, un AME 220 cm<sup>2</sup> testé en mai 2013 (MPL structuré) et un AME 25 cm<sup>2</sup>

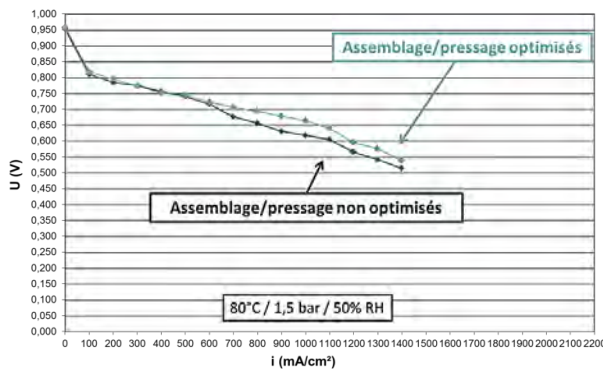


Figure 1b : Comparaison des performances entre deux AME identiques de 220 cm<sup>2</sup> avant et après optimisation de l'assemblage et du pressage

Ces travaux démontrent que la structuration des AME et l'amélioration des procédés d'assemblage/pressage constituent des voies pertinentes et très prometteuses pour l'amélioration des performances et de la durabilité des AME Liten. Plusieurs brevets sont en cours de rédaction pour protéger ces innovations. Dans le même esprit une structuration de l'AME en utilisant deux types de GDL à la cathode a été réalisée. La **figure 2** montre que cette adaptation de la cathode permet un gain de performances en faible humidité sans perte de performance en humidité médiane.

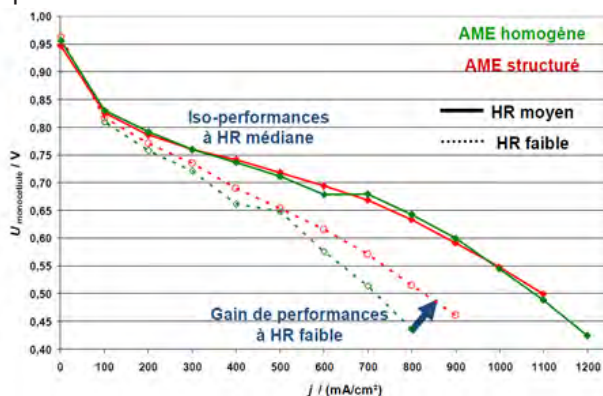


Figure 2 : Comparaison des performances entre un AME 220 cm<sup>2</sup> homogène et structuré en fonction des conditions d'humidité des gaz

La suite de ce travail consistera à réaliser des électrodes structurées sur la ligne-pilote d'impression, pour ainsi fabriquer en petite/moyenne série des AME Liten plus performants pour test en empilement.

### Modélisation 2D/3D de cellules PEMFC

Deux approches complémentaires ont été développées en 2013 : i) la modélisation en 2D d'une cellule complète ainsi que ii) une modélisation locale d'un AME en 3D avec « canaux croisés ». Les phénomènes fluidiques (diffusion et convection des gaz), thermiques,



électrochimiques, ainsi que les phénomènes de transport (eau et protons) dans l'électrolyte sont pris en compte. La modélisation en 2D d'une cellule (**Figure 3**) permet de simuler les hétérogénéités en entrée/sortie d'une cellule et ainsi de fournir ensuite des conditions aux limites réalistes aux modèles locaux.

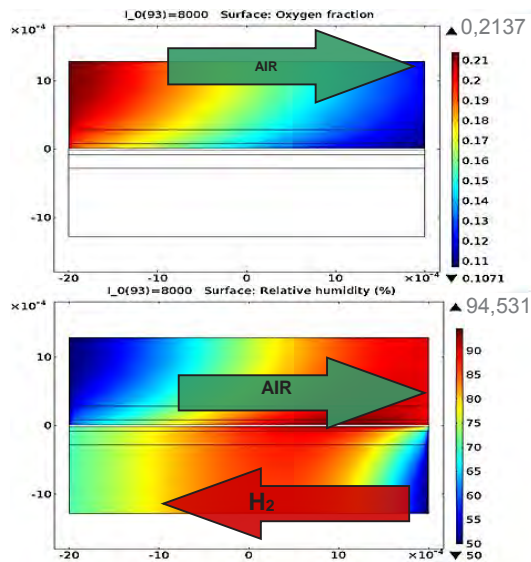


Figure 3a : Profils de fraction molaire d'oxygène

Figure 3b : Profils de fraction molaire d'humidité relative dans la cellule. Le canal air (en haut) est approvisionné de la gauche vers la droite. Le canal hydrogène (en bas) est alimenté en contre-courant de la droite vers la gauche

Le modèle 3D permet de simuler des canaux anodiques et cathodiques en courants croisés. Le modèle prend en compte les mêmes phénomènes que le modèle 2D (hors transports de matière le long des canaux).

Les principaux résultats obtenus (**Figure 4**) nous démontrent que :

- 1) la densité de courant est distribuée selon les 2 directions dans le cadre de la géométrie « canaux croisés » ;
- 2) la densité de courant est plus faible sous les dents selon la direction du canal cathodique, du fait de la difficulté à approvisionner cette zone en oxygène (zones bleues sur les figures) ;
- 3) selon la direction du canal anodique, la densité de courant est plus importante sous les dents, du fait d'une meilleure hydratation de la membrane (zones rouges sur la figure).

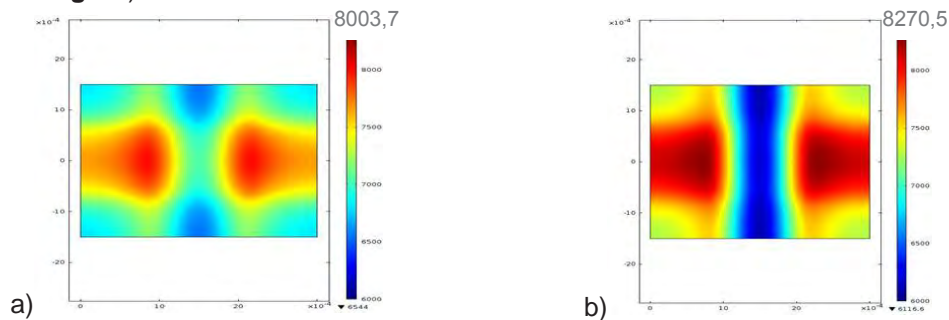


Figure 4 : Vue de dessus de la modélisation de la densité de courant produite (en A/m<sup>2</sup>) pour des gaz hydratés à la cathode (A) à 25% et (B) à 75% d'humidité relative. Le canal cathodique est vertical, le canal anodique est horizontal.

### Emboutissabilité de différents designs dent/canal innovants

Trois géométries de design « dent/canal » de plaques bipolaires ont été testées en termes d'emboutissabilité sur des matrices/poinçons taille 80x45mm. A titre illustratif, la **figure 6a**



présente une partie du design CEA « D » (géométrie type serpentín avec un pas de motif dent/canal « large » par rapport à l'état de l'art actuel).

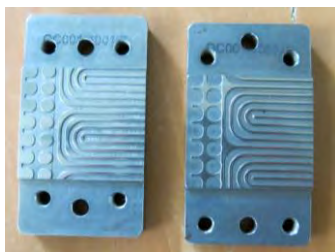


Figure 6a : Matrice  
80x45mm type « D ».

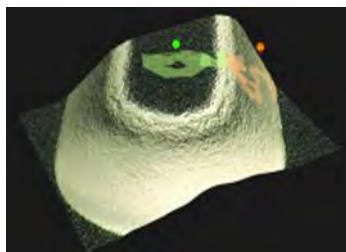


Figure 6b : Schéma du  
design de la pièce formée



Figure 6c : Contrôle  
métrologique des profils

Ces trois jeux de matrices nous ont permis d'emboutir des feuillards en inox 316L de différentes épaisseurs avec succès sans déchirure décelable tout en respectant les tolérances générales pour la profondeur d'emboutissage (20 µm). Ces bons résultats permettent de valider le procédé d'emboutissage pour de nouveaux design dent/canal en termes de largeur, de tortuosité, de profondeur ou encore de courbure et de pas de motif.

## BILAN DE VALORISATION

Le projet OSCAR a permis en 2013 de consolider les modèles existants et les simulations Comsol 2D et de développer la modélisation en 3D des cellules PEMFC en discrétisant ou non la couche active. La composition, la structuration et le protocole d'assemblage des AME ont également été perfectionnés et ont permis de développer des AME plus performants et adaptés à un large spectre de conditions opératoires (humidité, température, pression...) Il en résulte ainsi deux brevets intitulés « Pile à combustible à fonctionnement optimisé le long du canal d'écoulement d'air » qui ont été déposés en 2013 sur le travail de structuration des AME au niveau des couches actives et des GDL.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Les développements 2013 sur les AME Liten couplés à la modélisation 2D/3D des cellules PEMFC ont permis d'augmenter la compréhension des performances des AME grandes surfaces et des hétérogénéités de fonctionnement dans le plan des cellules. Cela se traduit par une augmentation significative des performances obtenues en pile PEMFC de technologie CEA.

La poursuite des travaux de modélisation ainsi que les essais d'emboutissabilité de feuillard métallique en 2014 permettront conjointement de définir un nouveau design optimisé et pertinent de plaque bipolaire « métallique emboutie ». Ce dernier sera ensuite réalisé en monocellule grande surface puis caractérisé avec des AME Liten structurés dans la dernière partie du projet OSCAR.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Une publication sur les travaux de structuration des AME dans le plan des cellules PEMFC est en cours de rédaction. Ces travaux paraîtront dans une revue à comité de lecture.



PROJETS 2012-2013

# PROSPAC2

PROTOTYPE SYSTEME PILE A  
COMBUSTIBLE

AUTEUR : D. BUZON

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : D8
- Laboratoires impliqués : Liten/DEHT/LIGE
- Typologie de 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'ors et déjà des performances (densité, compacité, prix du stack) au mieux de l'état de l'art. A 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).
- A 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 des savoirs faire et des connaissances acquises jusqu'ici, le laboratoire 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 les savoir-faire du laboratoire quant à la gestion des systèmes PEMFC.

Pour ce faire, et dans le cadre du projet PROSPAC2, le laboratoire propose de réaliser un système flexible et dépourvu de toute contrainte d'intégration sur lequel des architectures innovantes pourront être facilement testées. Ce système sera 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.

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

A partir des différents retours d'expérience disponibles issus de projets antérieurs, le projet a débuté par l'identification d'axes de développement (architecture et stratégie de commande) prometteurs pour l'amélioration des performances techniques des systèmes PEMFC. A l'issue de cette phase, les deux axes sur lesquels le laboratoire 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 sont en cours d'acquisition. Un schéma fonctionnel (**Figure 1**) de l'ensemble du système a ensuite été réalisé. La structure vers laquelle nous avons convergé nous permettra 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. A ce jour, l'ensemble des composants ont été identifiés, commandés, et le montage du système débutera en Janvier 2014.



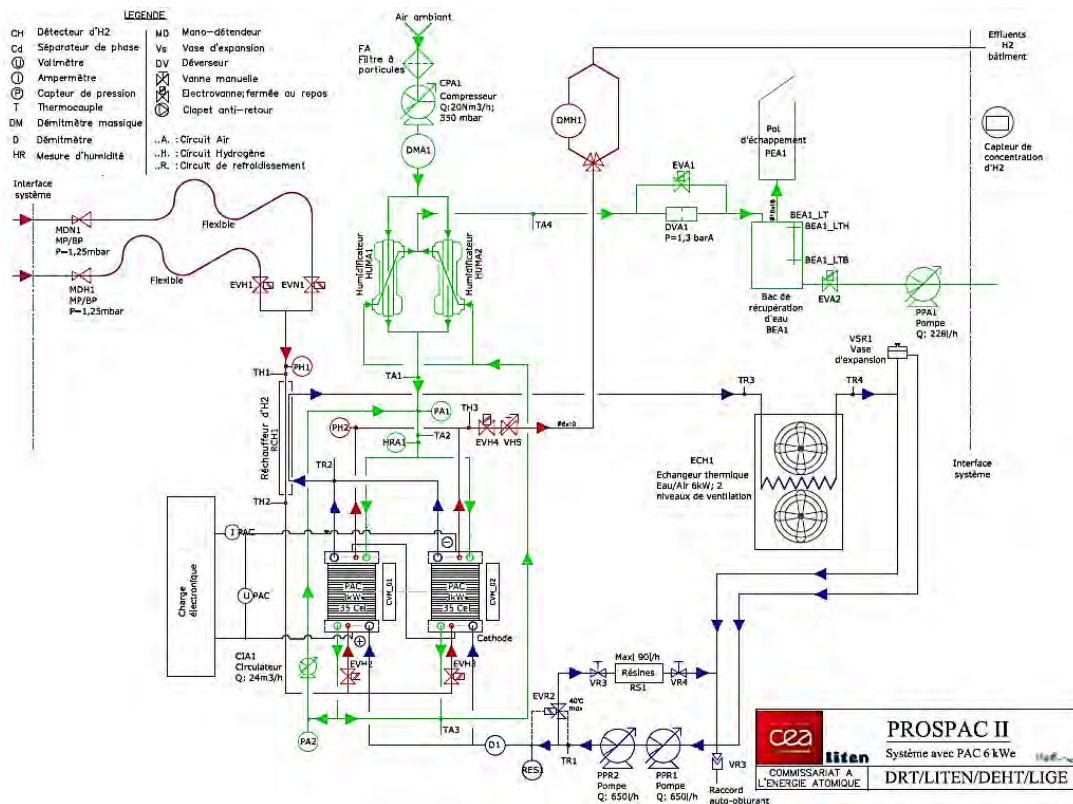


Figure 1 : Schéma décrivant l'architecture fluide du système Prospac2



Figure 2 : Stack PEMFC 6kW constitué de 2x35 cellules incluant certaines innovations de conception

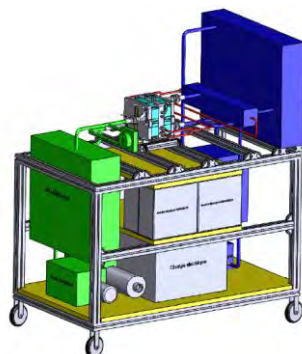


Figure 3 : Montage mécanique du système Prospac2



### Actions programmées d'ici la fin du projet :

- Montage et conditionnement du stack PEMFC
- Montage du banc
- Mise en place du programme de gestion du système.
- Optimisation des stratégies de gestion pour les différentes architectures :
  - 1 - Standard « dead end » (configuration de référence)
  - 2 - Architecture avec ligne anodique modifiée
  - 3 - Architecture avec recirculation cathodique
- Analyse des limites de fonctionnement pour chaque architecture (stabilité ; plage de contrôle).
- Evaluation comparative du rendement obtenu avec les différentes architectures.

### Résultats attendus d'ici la fin du projet :

A l'issue de ce projet, le laboratoire possèdera un système flexible et modulaire permettant de tester des architectures, des stratégies de gestion et des composants de système pile PEMFC. Des premiers tests permettant d'évaluer la pertinence d'architectures innovantes déjà identifiées auront été réalisés mais devront être approfondies.

## 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. L'industriel Valéo, spécialisé dans la fourniture d'auxiliaires pour les applications automobiles, et qui souhaite se positionner sur le marché des systèmes pile à combustible, est d'hors est déjà en pourparlers avec le CEA pour initier une collaboration sur cette thématique. Cette coopération se concrétisera notamment par la réalisation de tests d'auxiliaires (compresseurs, électrovannes, humidificateurs, capteurs) sur le système pile à combustible.

Le laboratoire souhaite, en partenariat avec le laboratoire Ampère (Lyon) initier 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 concrétisera 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 2012-2013

# SOLARNANO

FLUIDES CALOPORTEURS INNOVANTS  
POUR LE SOLAIRE THERMIQUE A  
HAUTE TEMPERATURE

AUTEUR : S. Mossaz

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : E1
- Laboratoires impliqués : Liten/LCSN et LETH
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2011

# BILAN

## RAPPEL DES OBJECTIFS

Le solaire thermique à haute température apparaît de plus en plus comme un moyen efficace d'utiliser l'énergie solaire. Les fluides caloporteurs qui sont couramment utilisés dans le circuit primaire, notamment des huiles de type Therminol (Solutia), peuvent être encore optimisées par des approches innovantes mettant en œuvre des nanofluides (dans lesquels des nanoparticules permettent l'augmentation de la conductivité thermique) ou des particules à changement de phase (augmentation de la chaleur spécifique apparente). C'est l'objet de ce projet Carnot.

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

### Etude bibliographique

Une étude bibliographique préliminaire sur les nanofluides intégrant des MCP (Matériaux à Changement de phase) et les modèles physiques a été réalisée.

### Définition du cahier des charges et des critères de performance

Un cahier des charges applicatif pour application solaire thermique a été élaboré antérieurement. Cela a permis de préciser les besoins et l'intérêt d'un fluide amélioré pour les centrales thermiques solaires à huile. Trois points de gains potentiels ont été relevés comme particulièrement pertinents pour ces centrales :

- Amélioration de rendement : Augmentation, à température de film identique, de la température de sortie du fluide au niveau des collecteurs afin d'augmenter la température de stockage et la température chaude du cycle Rankine, et donc le rendement de Carnot.
- Améliorer la stabilité de l'huile : Augmentation de la durée de vie de l'huile grâce à une température de film plus basse.
  - Amélioration énergétique : L'augmentation de la capacité calorifique permettra de diminuer le débit dans le collecteur, et donc de réduire la puissance de pompage. De plus, s'il est possible de baisser la viscosité à froid, la puissance de pompage pour mettre en route l'installation sera diminuée.
  - En fonction de cela des critères de performance adimensionnels PEC (Performance Energetic Criteria) dépendant des propriétés physiques des nanofluides ont été développés, Par exemple, on peut définir le PEC3 qui représente le rapport entre le coefficient d'échange du nanofluide et celui du fluide de base, ceci à géométrie et puissance de pompage  $P_{pompage}$  donnée. Avec  $\rho'$  la masse volumique réduite,  $\mu'$  la viscosité réduite,  $Cp'$  la chaleur massique réduite et  $k'$  la conductivité thermique réduite

$$PEC3 = \rho'^{0,582} \cdot \mu'^{-0,543} \cdot Cp'^{0,33} \cdot k'^{0,67}$$

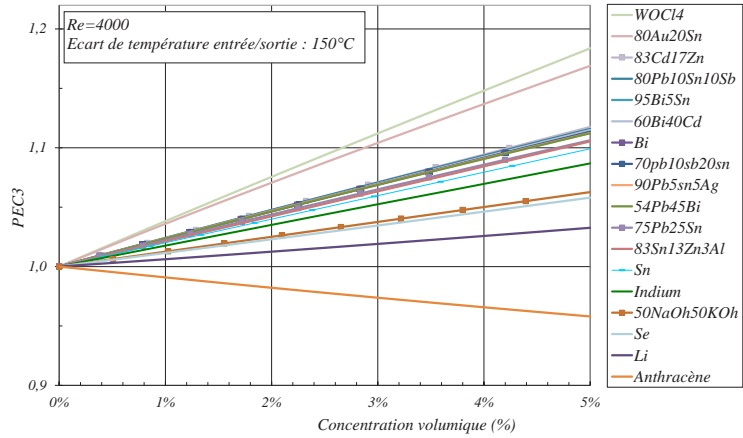
### Simulation des performances avec différents couples fluide/particules

En supposant que les nanofluides suivent les lois de mélange classiques, on peut estimer les gains de performances potentiels avec des couples particules/fluide. On montre dans le



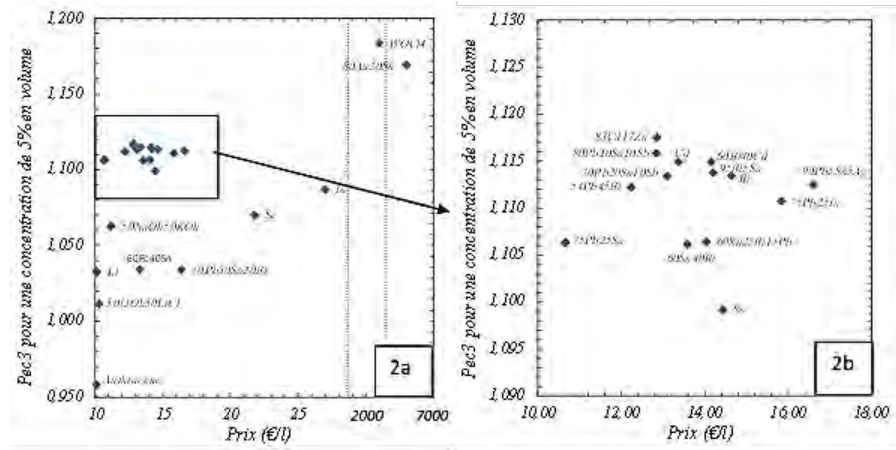
graphe ci-dessous un exemple de gains potentiels sur le PEC3 avec certains couples qui nous semblent intéressants, ceci en fonction du pourcentage volumique de particules. On peut constater qu'avec la particule de Bismuth à 5%, un gain de 12% est envisageable théoriquement.

Figure 1



La Figure 2 classe les différents mélanges selon leur valeur du PEC3, pour une concentration volumique de 5%, et leur prix en €/l avec un prix des matériaux en bulk.

Figure 2



On peut constater sur la figure 2 que certains très bons candidats, tel l'alliage d'or, ne sont pas envisageables niveau coût. Les bons candidats sont ceux qui ne dépassent pas les 20€/L (à savoir que 1 litre de T66 vaut 10€) et qui ont un PEC3>1,1, soit une augmentation de 10% du rendement, voir figure 1. Les alliages de plomb semblent convenir mais sont très controversés vu leur toxicité. Si ceux-ci sont écartés, le bismuth semble être le meilleur candidat avec un coût de 14.6€/L et un PEC3 de 1,113.

### Adaptation d'une boucle de mesures thermo hydrauliques pour essais haute température

L'installation de caractérisation des performances thermo hydrauliques Nanophi3 (photo ci-dessous) pouvant fonctionner avec des nanofluides jusqu'à 350°C a été conçue et réalisée, des essais en eau et en huiles Therminol 66 (Sté Solutia) ont été effectués et nous ont permis de valider ce banc expérimental.





Figure 3

### Essai de différents matériaux à changement de phase

L'émulsion de NaOH-KOH concentré à 10% en masse a été testée sur Nanophi3. D'un point de vue modélisation, cette émulsion donne des résultats moyens avec un gain sur le Pec3 de 4.5% pour un  $\Delta T$  de 150°C. Par contre, son prix est très faible et l'élaboration de l'émulsion est aisée. La température de fusion du sel  $T_f \approx 170^\circ\text{C}$  est dans la bonne gamme de température et sa chaleur de fusion est très élevée  $L_{pm} = 207000\text{J/Kg}$ .

Les **Figures** suivantes montrent premièrement l'augmentation de la conductivité grâce à l'ajout du sel et deuxièmement les évolutions du PEC expérimentale en fonction de la Température pour différents débits et les compare à l'évolution du Pec théorique.

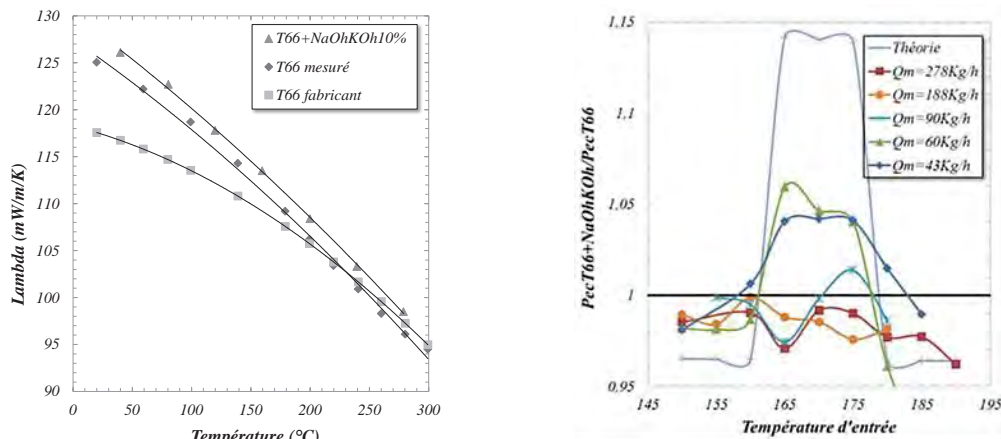


Figure 4

Sur la **figure 4**, on peut constater un gain au niveau de la conductivité avec l'ajout de sel mais surtout on constate un gain énergétique pour un système en fonctionnement. Ce bénéfice du au sel est certes inférieur à celui prévu par la théorie mais est quand même de 6%. A voir si la quantité de sel est entièrement testée. En conclusion ces résultats sont prometteurs car théoriquement le sel n'est pas un très bon candidat contrairement au Bismuth qui devrait être testé prochainement. Enfin ces essais ne permettent pas de valider nos modèles théorique car le sel non encapsulé à tendance à s'agglomérer et fausse ainsi les données.

### Remise en fonctionnement d'une boucle de mesures thermo hydrauliques pour essais à faibles quantité de fluide.

L'élaboration de 5L de nanofluide avec des concentrations élevées peut nécessiter la fabrication de 2kg de nanoparticules. Afin de valider nos modèles théoriques plus rapidement il a été décidé de modifier une installation de caractérisation des performances thermo hydrauliques Nanophi1 (photo ci-dessous). Celle-ci pouvant maintenant fonctionner avec des



nanofluides jusqu'à 95°C et permet de fonctionner en régime laminaire et turbulent avec 350ml. Nanophi1 a été étalonnée en eau dans une gamme de température comprise entre 20 et 95°C et nous permettra de tester des nanofluides avec l'ajout de particules à changement de phase encapsulées tels que l'alliage de Wood.



Figure 5

### Conclusions

Ces résultats sont prometteurs car théoriquement le sel n'est pas un bon candidat contrairement à l'alliage de Wood qui devrait être testé prochainement et qui théoriquement à un  $PEC3 \approx 1.2$  pour un  $\Delta T = 20^\circ C$ . Celui-ci nous permettra de valider expérimentalement nos modèles.

### BILAN DE VALORISATION

A la suite des travaux effectués depuis le début du projet, deux brevets sont en cours de dépôt.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La suite du projet va consister à étudier la synthèse de micro (nano)particules core-shell à cœur MCP avec d'autres types de MCP (sels fondus, métaux). L'impact sur les propriétés thermiques de l'épaisseur de la coquille sera évalué. Cette coquille devant permettre de confiner le MCP lors des cycles solide-liquide et rester stable mécaniquement. Parallèlement la stabilité des suspensions colloïdales dans l'huile ainsi que les tests de comportement en « conditions réelles » dans des boucles thermiques seront étudiés.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Différents partenaires industriels sont envisagés...

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

A l'issue des demandes de brevets, les travaux seront publiés dans des revues académiques.



PROJETS 2012-2013

# MAGNET

DEVELOPPEMENT D'AIMANTS NDFEB  
A HAUTE-PERFORMANCE, SANS  
ELEMENTS DE TERRES RARES  
LOURDES ET MISE EN ŒUVRE PAR PIM

AUTEURS VOLET A : S. Rivoirard, N. Dempsey

AUTEURS VOLET B : S. Luca, F. Servant

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : E3
- Laboratoires impliqués : CNRS (Institut Néel / CRETA), Liten/DTNM
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2012

# BILAN VOLET A : DEVELOPPEMENT D'AIMANTS NDFEB A HAUTE-PERFORMANCE

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les aimants de type terres rares-fer-bore (RFeB) sont des constituants des moteurs et générateurs électriques de haute performance. Avec le développement des voitures électriques / hybrides et des éoliennes, la demande actuelle en en forte croissance. Dans le même temps, le coût de ce type d'aimant explose du fait de l'usage de dysprosium, (rare et dont les réserves sont concentrées en Chine) entrant dans la composition de ces aimants hautement coercitifs. Une des priorités de nombreux pays (dont l'Union Européenne) est donc de développer des matériaux contenant moins d'éléments stratégiques, tel que Dy.

Le CNRS à Grenoble (l'Institut Néel et le CRETA), impliqué dans le magnétisme et la fabrication des aimants NdFeB depuis la découverte de la phase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B en 1984, a développé une grande expertise en matière d'ingénierie de leur microstructure et de leur mise en forme.

Dans le cadre de ce projet, le CNRS s'est proposé d'utiliser l'ingénierie intergranulaire pour préparer des aimants RFeB à teneur faible voire nulle en Dy. Avec l'objectif de mieux comprendre le lien existant entre microstructure et coercitivité, l'Institut Néel développe la préparation de matériaux de type NdFeB sous la forme de couches de quelques microns d'épaisseur, servant de systèmes modèles pour l'analyse des mécanismes coercitifs. Cette étude permet de guider le développement des aimants massifs au CRETA.

Le projet associe également le CEA/Liten (la plateforme POUDRINNOV) pour la mise en œuvre d'aimants frittés ou de plasto-aimants à partir des poudres coercitives mises au point au CNRS. Ce volet est développé dans le projet « Faisabilité de réaliser des aimants permanents par PIM et des plasto-aimants » se déroulant en parallèle à celui-ci au CEA (volet B).

Au cours de cette première année, le développement de coercitivité dans des poudres par broyage mécanique a été étudié et l'addition de différentes phases intergranulaires a été testée pour découpler les grains magnétiquement afin d'augmenter la coercitivité. D'autres effets attendus de l'utilisation de certaines phases intergranulaires seront également étudiés prochainement, comme l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline sur une couche enveloppant les grains de la phase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, ou encore le piégeage en surface du renversement d'aimantation lors d'un couplage antiparallèle avec la phase intergranulaire (concept dit de « superferrimagnétisme » développé récemment par l'Institut Néel). Les principaux résultats obtenus au cours de cette première année sont présentés ci-dessous.

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

Le matériau qui sert de base à cette étude est un alliage **Nd<sub>16.85</sub>Fe<sub>74.95</sub>B<sub>8.19</sub>**, dit « book mold » fourni par la société LCM™. Ce terme fait référence à une technique de coulée de cet alliage entre 2 plaques refroidies, qui lui confère une microstructure de grains Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sous forme de plaquettes de plusieurs centaines de microns de longueur (**Figure 1a**). Après un recuit d'homogénéisation, destiné à faire disparaître les dendrites de fer libre encore présentes (le fer est une phase magnétique douce, qui empêche le développement de la coercitivité), l'alliage subi une première étape de broyage mécanique par le procédé de Décrépitation à l'Hydrogène. Au cours de ce procédé, dit HD (« Hydrogen-Decrepiation »), l'alliage est réduit en poudre sous l'action de contraintes mécaniques internes qui s'exercent dans l'alliage



lorsqu'il absorbe de l'hydrogène (en particulier dans la phase intergranulaire). La réaction d'absorption se fait à température ambiante en présence d'une faible pression d'hydrogène (en deçà de 100 kPa). L'hydrogène est ensuite retiré de l'alliage par un traitement de déshydruration sous un vide secondaire contrôlé jusqu'à une température élevée. La microstructure de la poudre ainsi obtenue est présentée **Figure 1b**. Cette poudre ainsi fabriquée constitue le matériau précurseur utilisé, à la fois, dans l'étude d'optimisation du broyage et dans l'étude de mélange avec les phases intergranulaires choisies. Au cours de cette première année, et guidé par les résultats d'une étude menée en parallèle sur des couches, trois alliages binaires (Nd-Cu, Dy-Cu et Gd-Cu), ont été choisis pour servir de phase intergranulaire (l'étude est plus exhaustive pour le système Nd-Cu...). Ces alliages sont obtenus par fusion en creuset froid inductif et coulée en moule froid, suivi par un broyage mécanique grossier.

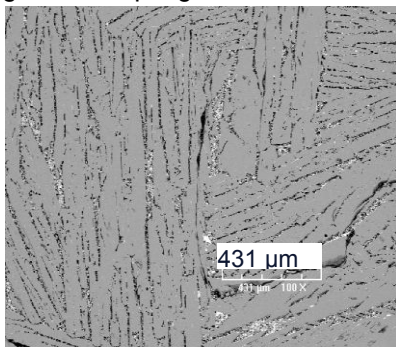


Figure 1a : Microstructure de l'alliage 'book mold'

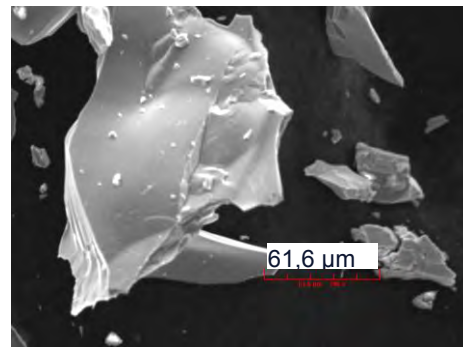
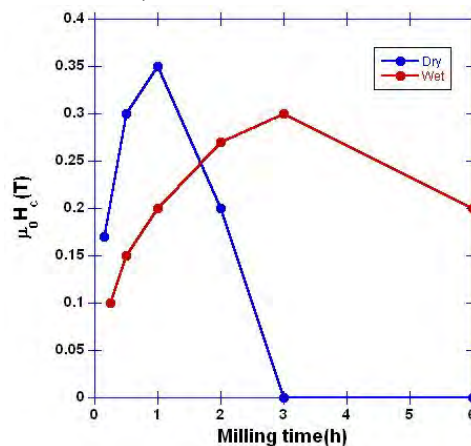


Figure 1b : Poudre obtenue par le procédé HD

Figure 1 : Microstructure obtenue au MEB de l'alliage NdFeB précurseur de cette étude.

Une première phase d'étude a permis de comparer le broyage de la poudre NdFeB dit «à sec» (c'est-à-dire sous atmosphère d'argon) avec le broyage de NdFeB dans un milieu liquide (heptane). Les propriétés magnétiques et structurales obtenues sur la poudre finale permettent de comparer ces deux méthodes. Ainsi, la courbe de variation de la coercivité de la poudre NdFeB en fonction de la durée de broyage, montrée **Figure 2** indique un maximum de coercitivité avant une chute drastique obtenue après 1 heure de broyage sous argon ou 3 heures de broyage en milieu liquide. Ainsi, il apparaît que le broyage sous argon est beaucoup plus énergétique et provoque une transformation de la microstructure beaucoup plus rapide. L'amorphisation de la poudre est ainsi plus précoce en conditions sèches (ce résultat est confirmé par diffraction des RX, non montrés ici).

Figure 2 : coercitivité développée par broyage des poudres NdFeB (sans ajout de phase intergranulaire) en fonction de la durée de broyage « à sec » ou en milieu liquide





Dans un deuxième temps, le co-broyage de la poudre NdFeB avec des alliages R-Cu (R = Nd, Dy, Gd) a été réalisé selon la même procédure de broyage à sec. Puis, un recuit post-broyage a été appliqué à la poudre ainsi obtenue dans un four résistif. La fraction de phase intergranulaire ajoutée à l'alliage principal NdFeB a été optimisée dans le cas du système Nd-Cu. Il apparaît que l'ajout de 30wt% d'alliage Nd<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> conduit à la plus forte coercitivité (voir **Figure 3**). Cette coercitivité est améliorée par une augmentation de la durée du broyage de 3 heures à 12 heures (voir **Figure 4**) et par un recuit de 1 heure à 520°C, qui a également fait l'objet d'une optimisation (voir **Figure 5**).

Figure 3 : Coercitivité en fonction de la fraction massique d'alliage Nd<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> à l'issue d l'étape de co-broyage (d'une durée de 3 heures) suivie par un recuit de 1h à 520°C.

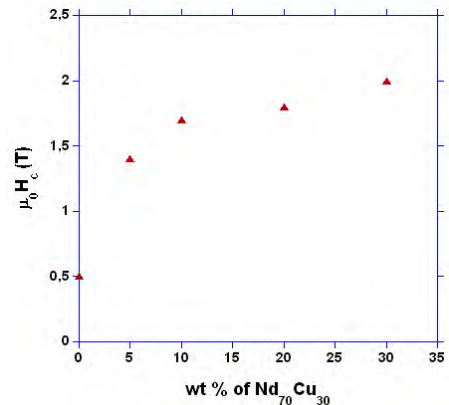


Figure 4 : Courbe M(H) mesurée à température ambiante après co-broyage de 12h d'un mélange NdFeB+30wt%Nd<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> et recuit à 520°C, 1h.

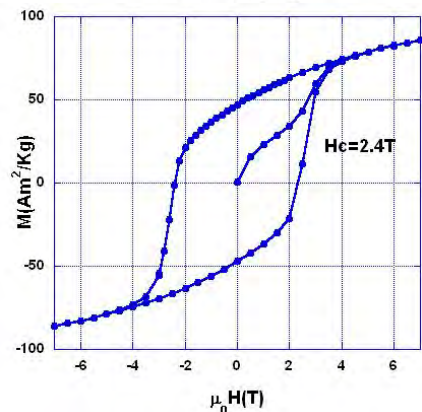
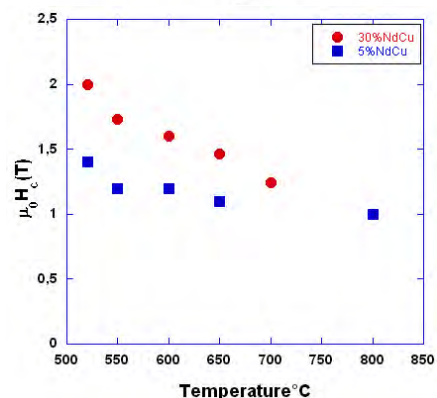


Figure 5 : Coercitivité en fonction de la température de recuit des poudres obtenues par cobroyage (3 heures) de NdFeB avec respectivement 5% ou 30% d'alliage Nd<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub>.



Pour l'instant, l'étude s'est concentrée sur l'optimisation et le co-broyage des poudres. La consolidation de ces poudres pour faire des aimants massifs n'a pas encore été abordée au cours de cette première année. Parallèlement à l'étude métallurgique, et en complément des techniques de recuit traditionnelles, un nouveau four de recuit dit 'flash' (ou recuit rapide : Rapid Thermal Annealing (RTA)) vient d'être développé et breveté par le CRETA. Sa mise au



point est en cours d'achèvement. La technique de frittage par plasma d'arc (SPS) développée au CEA/Liten, doit permettre également de réaliser des aimants massifs. En conclusion, les résultats principaux de cette première année d'étude sont les suivants :

- Les paramètres de co-broyage des poudres NdFeB avec différents systèmes R-Cu (R=Nd, Dy, Gd) sont en cours d'optimisation (l'optimisation est achevée pour le système NdCu) (durée, puissance nécessaire, milieu de broyage)
- Les durée et température de recuit ont été optimisées
- La coercitivité des poudres NdFeB est augmentée de 0.5 à 2.4T en cobroyant le NdFeB avec l'alliage Nd-Cu grâce au découplage magnétique des grains
- La consolidation des poudres ainsi obtenues par frittage laser (CRETA) et frittage micro-onde (CNRT Caen) est en cours

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Le succès de ce projet sera jugé à l'aune des progrès obtenus dans la compréhension des mécanismes métallurgiques et de renversement d'aimantation qui entrent en jeu dans les aimants NdFeB mais également sur la base des performances obtenues sur les propriétés fonctionnelles (coercitivité, aimantation rémanente, produit énergétique brut sur les aimants massifs). Ainsi, les objectifs suivants sont poursuivis dans l'année qui arrive :

- Analyse détaillée de la microstructure en relation avec les mécanismes de coercitivité (mesures magnétométriques macroscopiques  $M(H, T, t)$  ainsi que locales (MFM))
- Suite de la préparation et de la caractérisation de nouveaux mélanges NdFeB + R-Cu composites (R=Dy, Gd)
- Consolidation des poudres par frittage :
  - Laser au CNRS/CRETA
  - Spark Plasma Sintering au CEA/Liten
  - Micro-onde au CNRS/CAEN

Également, des films épais sont préparés dans le cadre d'un projet parallèle dont les résultats ne sont pas détaillés dans ce rapport. Ces résultats doivent servir de systèmes modèles à l'étude de l'influence, des différentes phases intergranulaires et des conditions de synthèse sur la microstructure et les propriétés magnétiques extrinsèques associées. Les compositions et architectures les plus prometteuses vont ensuite fabriquées à l'état massif. En particulier, la microstructure sera contrôlée par le choix approprié des conditions de recuits, à la fois pour les films et les échantillons massifs.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Parallèlement à ce projet, et sous l'impulsion de la société Valeo, une collaboration scientifique associe à Valeo, le CNRS à Grenoble et le Centre National de Recherche Technologique de Caen. Le premier objectif de cette collaboration est de développer des aimants RFeB, à court-terme (2 ans) contenant une fraction réduite de dysprosium et, à plus long terme (5 ans) n'en contenant plus du tout. En particulier, au CNRT de Caen, la faisabilité d'un frittage des poudres fabriquées au CNRS par la technique micro-onde est en cours de test. De plus, la fin d'année 2013 a vu le rapprochement du tandem CEA/Liten-CNRS avec la



Nanyang Technological University de Singapour (Prof. Ramanujan) afin de travailler sur les aimants nanocomposites à base de NdFeB. Une thèse en cotutelle, financée par le CEA et encadrée par S. Rivoirard (CNRS) et R. Ramanujan (NTU Singapour) doit démarrer en Septembre 2014 sur ce sujet. Enfin, citons que ce projet est aussi catalyseur d'échanges scientifiques plus poussés sur une base régulière entre le CEA et le CNRS à Grenoble sur la thématique des aimants. La prochaine rencontre scientifique est programmée pour le 3 Février. Cette étroite collaboration scientifique pourra également servir prochainement une réponse commune à de nouveaux appels d'offres constitutionnels.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

En préparation : une contribution (poster) soumise au prochain REPM workshop (Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications, Annapolis, Août 2014, qui est le congrès de référence sur les aimants NdFeB.

## BILAN VOLET B : FAISABILITE D'AIMANTS PERMANENTS EN NDFEB PAR PIM

### RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les aimants NdFeB actuellement les plus puissants du marché ont été découverts en 1982 par Masato Sagawa (Intermetallics Japon). Depuis 30 ans, de nombreuses recherches ont été réalisées mais aucun matériau n'a pu ni le remplacer ni dépasser ses propriétés magnétiques. La croissance de la demande en aimants NdFeB est en constante augmentation, tirée en particulier par la croissance de la construction automobile et au sein de celle-ci par le développement des véhicules hybrides et électriques, les ventes des deux roues en Asie, la croissance de l'installation d'éoliennes et hydroliennes, le développement des biens de consommation à contenu.

Cette croissance génère des problèmes de matières premières, puisque ces aimants utilisent des terres rares (TR) légères (Nd, Pr), et lorsque les conditions d'utilisation amènent les aimants à dépasser 80 °C, des TR lourdes (Dy ou Tb). Les TR sont considérées comme des matériaux critiques pour deux raisons :

- La Chine est le producteur principal de TR et sa position de quasi-monopole, jointe à la volonté d'utiliser ses ressources naturelles pour développer sa propre industrie a conduit à des restrictions d'exportations mettant les utilisateurs non chinois sous pression.
- D'autres projets de réouvertures de mines à l'extérieur de la Chine qui ont démarré ou vont démarrer (exemple Molycorp Mountain Pass USA démarrage en 2012) ont montré que le Néodyme aura d'autres sources d'approvisionnement, cependant le Dy ou le Tb restent des matériaux rares concentrés surtout en Asie centrale.

Face à une telle demande et à un matériau si critique, une amélioration du rendement matière par la réalisation d'un procédé « Net Shape » est incontournable. Un procédé de mise en forme qui éviterait les rebuts issus de l'usinage permettrait de gagner facilement en rendement matière.

Le procédé développé par Intermetallics appelé le PLP comme « Pressure Less Process » a montré une augmentation des rendements matières en usine de 65% à 80% par la réalisation directe de plaquettes d'aimants orientées sans utilisation de presse conventionnelle (uniquement par tassage) donc sans usinage. En effet, la réalisation



industrielle de plaquettes orientées perpendiculairement au plan de base nécessite l'utilisation de la compaction transverse (champ magnétique appliqué perpendiculaire à la pression appliquée) de blocs d'aimants qui sont usinés ensuite.

### Développer une technique de fabrication d'aimant frittés net shape par moulage par injection de poudre.

Actuellement l'injection de poudre NdFeB est industrialisée par l'utilisation de polymères tels que le PA (PolyAmide) 6 ou 12 ou le PPS ( PolyPhenylene Sulphide). Ces polymères ne sont pas déliantés après l'injection et sont choisis pour leur bonne rhéologie ou leur tenue mécanique et en température. La poudre utilisée pour réaliser de tels aimants (65%vol) est une poudre polycristalline qui a déjà une bonne microstructure (indispensable pour avoir une bonne coercitivité). L'aspect polycristallin des poudres leur confère une distribution d'orientation cristalline et donc une aimantation (rémanence) plus faible que les poudres monocristallines utilisées pour les aimants frittés. Chaque grain de poudre utilisé pour réaliser des plastoaimants est un petit aimant à lui seul.

Le but du présent projet est donc de réaliser des aimants frittés à base de poudres monocristallines pour augmenter la rémanence de la pièce finale tout en utilisant l'injection plastique pour la mise en forme. Pour se faire nous avons utilisé la technique de PIM (Powder Injection Molding) déjà utilisées dans beaucoup de domaines comme le médical (implants dentaires en céramique, prothèses en titane....). Cette technique a de nombreux avantages notamment lorsqu'il s'agit de réaliser des pièces ayant des formes complexes difficiles à réaliser par pressage ou pour des cadences de production élevées.

Cependant de nombreuses difficultés peuvent apparaître et changent suivant les matériaux utilisés : obtenir un taux de charge élevé tout en gardant une bonne rhéologie, ségrégation de la poudre lors de l'injection, déliantage laissant des résidus carbonés, frittage de l'alliage à maîtriser.

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

Il est difficile de se procurer commercialement de la poudre monocristalline de NdFeB pour deux raisons : la pollution en oxygène et la pyrophoricité. Le CEA a donc développé une ligne de fabrication d'aimants NdFeB frittés complète qui comprend la réalisation de la poudre. Le but du projet est de mettre en forme par PIM ces poudres par la suite. Cette ligne a été opérationnelle en fin de projet et a permis de tester quelques formulations.

En parallèle, nous avons choisi de travailler sur des poudres polycristallines commerciales dédiées à la réalisation de plasto-aimants qui ont la particularité d'avoir une bonne coulabilité (rhéologie) et d'être passivées pour éviter la pyrophoricité. Les propriétés magnétiques (coercitivité) de cette poudre sont moins sensibles à l'oxydation. Les poudres ont été choisies avec un d50 proche de 5  $\mu\text{m}$  (ordre de grandeur des poudres monocristallines pour aimants frittés) et proviennent de chez Magnequench. La **figure 1** illustre la morphologie de la poudre 5  $\mu\text{m}$  commerciale et la poudre 5 $\mu\text{m}$  réalisée au CEA sur la ligne pilote.



Figure 1 : Morphologie de la poudre MQ à gauche et CEA à droite (d50 = 5  $\mu\text{m}$ ).



Différentes formulations de feedstocks ont été réalisées à base de polyéthylène dans un mélangeur à pale de marque « Brabender » à la température de fusion du polymère de tenue (Polyéthylène). Le feedstock comporte aussi un lubrifiant, un plastifiant et un surfactant pour faciliter l'interaction entre les poudres et les polymères et les polymères entre eux. Les polymères utilisés n'ont pas varié pendant nos études mais leurs quantités respectives ont été ajustées pour améliorer la rhéologie des mélanges. Les feedstocks réalisés ont pu être analysés en rhéologie et injectés. L'injection est réalisée sans champ magnétique sur une presse Battenfeld hydraulique. La **figure 2** représente les pièces injectées avec leurs carottes respectives.



Figure 2 : Pièces de NdFeB injectées avec la poudre MQ 5 $\mu$ m

Un lot de poudre monocristalline a pu être réalisé en fin de projet sur la ligne pilote au CEA. Cette poudre a été réalisée à partir d'un alliage de NdFeB qui a été d'abord hydruré pour créer une poudre grossière qui a été broyée finement par broyeur à jet de gaz. Tout le procédé est réalisé avec un contrôle de l'atmosphère, l'alliage possède 120 ppm d'oxygène et 110 ppm de carbone avant le broyage. Il en résulte une poudre fortement pyrophorique, qui doit rester sous boîte à gant. Des feedstocks ont donc été réalisés, avec des poudres non oxydées, à l'aide d'un mélangeur à rouleau situé en boîte à gant. La **figure 3** illustre ce mélangeur ainsi que le feedstock qui en résulte (poudre + polymère) une fois broyé et prêt à être injecté.

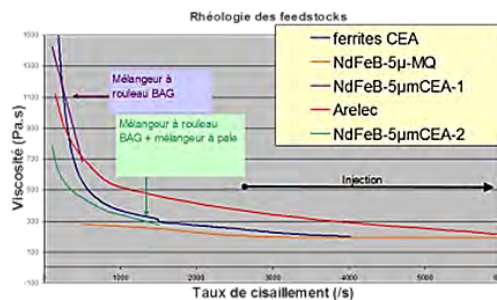


Figure 3 : mélangeur à rouleau en Boîte à gant et feedstock de NdFeB réalisé avec de la poudre monocristalline CEA5 $\mu$ m

Des mesures de rhéologie ont été effectuées sur différents feedstocks (**figure 4**) à 150°C et montrent que les feedstocks de NdFeB réalisés à base de poudres commerciales oxydées peuvent s'injecter (courbe orange). En effet la viscosité est plus faible qu'un composite commercial permettant de réaliser des plastoaimants en ferrites. Les feedstocks réalisés à partir de poudres CEA non oxydées montrent un comportement rhéologique très différent. La viscosité étant plus élevée (courbe violette), il n'a pas été possible de mesurer l'écoulement du feedstock dans la gamme d'injection (taux de cisaillement élevé). Ainsi, il a été réalisé un mélange en boîte à gant au mélangeur à rouleau suivit d'un deuxième mélange au mélangeur à pâle rapide sous air pour améliorer la viscosité. La rhéologie a été améliorée (courbe verte) mais n'est pas encore optimale puisque non mesurable dans la zone d'injection (fort taux de cisaillement) et les feedstocks n'ont pas pu être injectés.

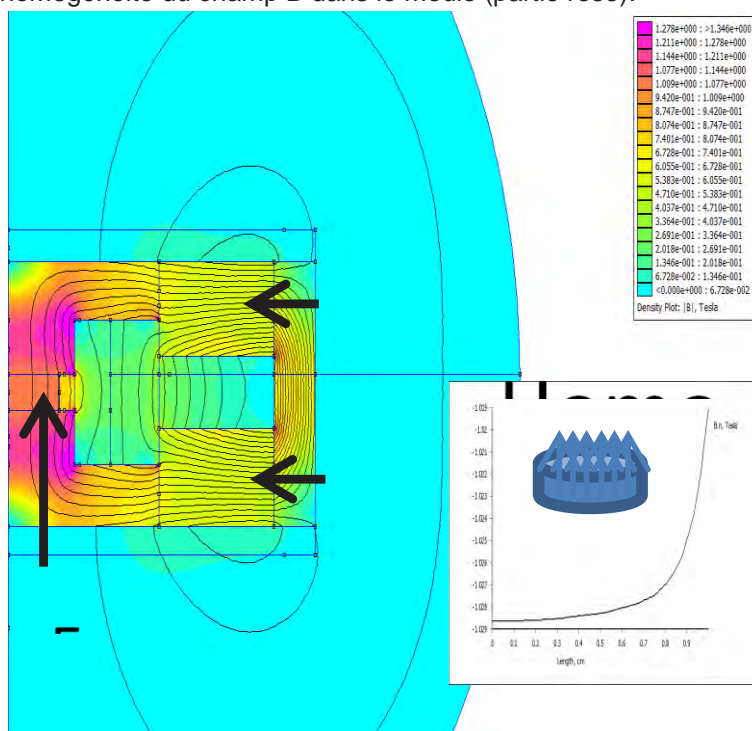


Figure 4 : Rhéologie des différents feedstocks



Lors de l'injection de poudres de NdFeB monocristalline, il est nécessaire d'imposer un champ magnétique sur l'empreinte du moule pour orienter les grains suivant l'axe c qui est l'axe de facile aimantation. Cela permet d'obtenir, après aimantation des frittés dans la même direction, un moment magnétique maximal. Pour cela, une simulation numérique du moule a été réalisée pour créer un champ magnétique homogène dans l'empreinte généré par des aimants. La **figure 5** illustre l'homogénéité du champ B dans le moule (partie rose).

Figure 5 : Simulation du champ magnétique dans un moule d'injection créé par des aimants



En parallèle, des études de déliantage thermique ont été menées pour caractériser le rôle de différents gaz face à la dégradation des différents polymères. Ces études ont été réalisées par ATG (Analyse Thermogravimétrique) couplée à un spectromètre de masse. Un cycle rapide a été choisi pour voir les gros effets pendant le déliantage. Une montée en température à 20K/min et un palier de 10 H à 400°C ont été utilisés pour analyser la décomposition de chaque polymère, puis tous les polymères et enfin les feedstocks (poudres + polymères). Ce travail a été réalisé sous Argon et sous ArH<sub>2</sub> pour mettre en évidence le rôle de l'hydrogène dans la dégradation. A titre d'exemple, la **figure 6a** illustre la décomposition d'un feedstock sous ArH<sub>2</sub>. L'analyse de ces courbes montre que pendant le déliantage (@250 min), il se forme des composés volatils de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> et que l'hydrogène est consommé (pic en rouge). Comme le NdFeB s'hydruie, nous avons comparé le signal de l'H<sub>2</sub> sur un feedstock avec poudre et un feedstock sans poudre (**figure 6b**, courbes rose et



bleu respectivement). Dans les deux cas, l'H<sub>2</sub> est consommé pendant la phase correspondante à la perte de masse (courbe orange).

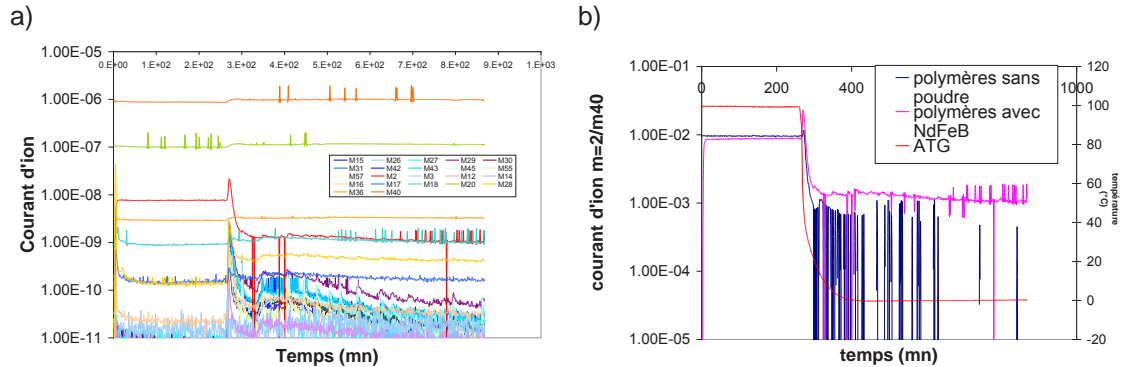
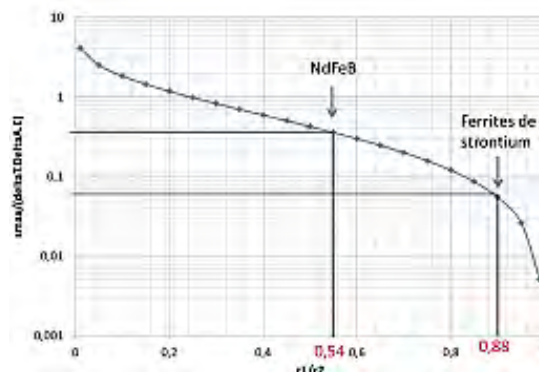


Figure 6 : courants d'ion a) des différentes masses molaires issus de la dégradation de feedstock de NdFeB b) de la masse m=2 normalisé par rapport au courant d'ion m=40 (argon) représentant le flux d'hydrogène issus de la décomposition des polymères seuls ou du feedstock (avec poudre)

La formation de composés volatils de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> par la consommation d'H<sub>2</sub> vient compléter la thermolyse des liaisons C-H ou C-C ou C-O pendant le déliantage. Celui-ci doit donc être effectué sous H<sub>2</sub>. Des déliantages thermiques ont été réalisés sous ArH<sub>2</sub> dans un four tubulaire et la poudre résultante a été mise en forme par compaction isostatique à froid et orientée. Son taux de carbone s'approche de 1% poids après déliantage. Ces pièces vertes ont été frittées mais le taux de carbone empêche leur bonne densification et l'obtention de bonnes propriétés magnétiques. Une dernière difficulté pour la réalisation de pièces de formes complexes par PIM de NdFeB est le retrait au frittage qui est très différent entre les axes c et a (24% contre 12%) et surtout les grandes différences de Coefficient d'Expansion Thermique (CET) entre les deux axes (positif dans un cas et négatif dans l'autre). Il s'agit là aussi de l'originalité du NdFeB orienté, le frittage est anisotrope contrairement aux autres poudres utilisées en PIM.

Une étude thermomécanique a permis de mettre en évidence des limitations en termes de rayon interne et externe pour un anneau orienté radialement, pour éviter des fissurations. Les calculs ont montré que le ratio R1/R2 doit être supérieur à 0,54 pour les bagues en NdFeB. On note que l'utilisation de NdFeB est plus favorable que les ferrites du fait de la plus grande tenue mécanique. Il est ainsi possible de réaliser des bagues radiales de plus grande dimensions. Toutefois, pour certaines applications, il sera nécessaire de renforcer les bagues radiales. Ce dernier point a fait l'objet d'une demande de brevet dans le cadre du projet.

Figure 7 : Abaque pour le dimensionnement de bagues à orientation radiale



## BILAN DE VALORISATION

un brevet déposé.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Le bilan de projet a permis de mettre en évidence les problématiques de fond concernant l'application du PIM sur des poudres qui comportent de fortes contraintes :

- Caractère pyrophorique obligeant à réaliser les mélanges en boîte à gant
- Mise en œuvre de poudres très peu oxydées (peu de liaisons OH) diminuant les liaisons entre le surfactant et les poudres
- Injection sous champ magnétique nécessaire pour orienter les poudres
- Taux de carbone admissible 500 ppm sur les pièces frittées
- Frittage anisotrope

Ces contraintes donnent lieu à des difficultés de process lors de la réalisation de feedstocks : rhéologie, fabrication de moule avec un champ magnétique, densification faible, pièces complexes fissurées... Le laboratoire continue ses travaux sur la réalisation de pièces PIM en NdFeB, par la poursuite d'expérience en ATG avec différentes cinétiques, des nouvelles formulations de feedstocks et un travail plus poussé sur le frittage anisotrope de bagues orientées radialement.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Des actions de valorisation sur les assemblages et l'intégration des aimants dans les moteurs sont à venir. La possibilité de réalisation d'aimants de forme complexe combinée à des gradients de propriétés ouvre des perspectives qui pourront être proposées dans les nouvelles applications (moteurs...)





PROJETS 2012-2013

# 3DCOMSEPT

INTEGRATION 3D DE COMPOSANTS SEMI-  
CONDUCTEURS DE PUISSANCE PAR LA  
TECHNIQUE « POWER-CHIP-ON-CHIP »  
POUR DES APPLICATIONS VEHICULES  
ELECTRIQUES ET HYBRIDES

AUTEURS : Y. Avenas, J-L. Marchesini, P-O. Jeannin

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : E4
- Laboratoires impliqués : G2Elab
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Mai 2010

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

La tendance générale en électronique de puissance est aujourd'hui d'aller vers une forte intégration des fonctionnalités d'une part et à l'augmentation de la densité de puissance d'autre part. C'est le cas dans le domaine des systèmes nomades et pour les systèmes de transport (automobile, ferroviaire et aérien) où l'enjeu est celui de l'intégration. Cette intégration de puissance suppose une prise en compte multidisciplinaire de l'intégration système, en incluant des aspects thermiques, mécaniques, électromagnétiques et les différents couplages entre eux. Afin d'atteindre à la fois les objectifs de densification de la puissance mais aussi de robustesse et de fiabilité, les concepteurs de systèmes intégrés mettent aujourd'hui un accent particulier sur l'intégration 3D. En effet, cela permet un refroidissement par les deux faces des puces semi-conductrices et permet également d'améliorer la connectique électrique.

Les travaux proposés dans le projet 3D-ComSePT s'inscrivent donc dans le cadre de l'intégration 3D des composants semi-conducteurs de puissance. Leur objectif principal est de valider une nouvelle technique d'assemblage des puces semi-conductrices de puissance reposant sur un empilement de ces dernières les unes sur les autres. Ce nouveau concept, appelé « Power Chip-on-Chip » a été imaginé au laboratoire G2Elab et devrait permettre d'améliorer encore plus les problématiques de Compatibilité-Electro-Magnétique en modes conduit et rayonné. L'intégration 3D des composants semi-conducteurs de puissance par la technique « Power Chip-on-Chip » semble présenter des avantages certains. Néanmoins, les principaux résultats obtenus par le passé reposent sur des simulations numériques. Il est donc nécessaire de les valider de manière expérimentale.

D'autre part, l'empilement des composants de puissance les uns sur les autres ne va pas sans poser des problèmes d'évacuation de la chaleur. Il est donc important d'étudier la gestion thermique des composants afin de permettre une évacuation efficace des pertes. La validation de la technique «Power Chip-on-Chip » passe nécessairement par la définition d'un système de refroidissement adapté. La mise en œuvre des puces semi-conductrices est également à prendre en compte. En particulier, il est nécessaire d'étudier la méthode d'assemblage (pression, brasure...) et d'envisager l'utilisation de nouveaux matériaux afin de limiter les contraintes thermomécaniques.

L'objectif final de ce projet est la réalisation d'un démonstrateur de bras de pont intégré grâce à la technique « Power Chip-on-Chip ». L'application visée est le véhicule électrique et hybride car ce type d'assemblage favorise la mise en œuvre de convertisseurs fonctionnant à fort courant.

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

Pour rappel, le projet est décomposé en cinq tâches principales :

- 1. État de l'art sur l'interconnexion en Électronique de Puissance (année 1)
- 2. Définition du cahier des charges (année 1)
- 3. Développement d'une maquette validant le concept P-CoC (année 2) (point de vue CEM)
- 4. Etude du refroidissement (année 1 et année 2)
- 5. Prototype intégrant le refroidissement (année 3)



Suivant les prévisions, le point 3 devait être terminé durant l'année 2 mais un retard a été pris sur le travail de mise en œuvre. Des résultats concernant ce point seront donc présentés ci-dessous. La principale activité de cette année était la définition et la réalisation du prototype.

### Fin des travaux de validation sur l'estimation de l'inductance parasite

Le principal objectif de cette partie du projet était de connaître l'apport de cette nouvelle solution de packaging sur l'inductance de maille qui est source de surtensions sur les interrupteurs de puissance. Pour cela, nous avons mis en œuvre la technique P-CoC dans une maquette instrumentée afin de faire des mesures des surtensions sur le composant semi-conducteur et du courant qui le traverse lors des commutations les plus précises possibles (**figure 1a**). Le module est assemblé au plus près du busbarre pour limiter les inductances parasites des connectiques électriques. Une capacité CMS peut être introduite à l'intérieur du module afin d'optimiser la longueur de la maille de commutation. En parallèle, un module plan « classique » a été réalisé afin de faire des mesures comparatives avec l'existant (**figure 1b**). Il est à noter que ce module plan est lui-même « optimisé » car les connexions au busbarre ont été limitées au maximum en terme de longueur.

La **figure 1c** présente les résultats de mesure obtenus avec ces maquettes. Nous représentons ici la tension lors de la fermeture du composant IGBT. La pente du courant étant contrôlée et identique pour chaque mesure, le palier présent juste avant la descente rapide de la tension est image de l'inductance parasite de la maille de commutation. Plus cette dernière est petite, plus le décrochement observé est faible. Nous voyons donc bien que le module P-CoC est largement moins inductif que le module plan et que l'ajout d'une capacité de découplage est également intéressant. Toutefois, il peut apparaître dans certains cas des résonances entre la capacité de découplage et celle du bus continu. Nous étudierons ces problèmes dans des projets futurs car cela nous semble important pour la mise en œuvre de ce type de module de puissance.

En parallèle, nous avons développé des modules simplifiés nous permettant de faire des mesures d'inductance parasite. Pour ce faire, les composants semiconducteurs sont remplacés par des pastilles conductrices et le module est raccordé à un analyseur d'impédance (**figure 2a**). La **figure 2b** présente les résultats de mesure d'impédance en faisant varier l'espace entre deux plaques de cuivre. Cela permet d'estimer l'influence de l'épaisseur des interconnexions en face avant de la puce. On voit que ce paramètre induit de fortes variations d'inductance. A contrario, des mesures supplémentaires ont permis de voir que l'épaisseur des plaques de cuivre n'avait qu'une influence négligeable.

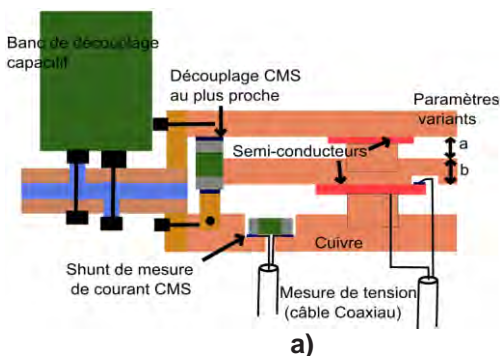


Figure 1a : Mesures en commutation, schéma de principe P-CoC

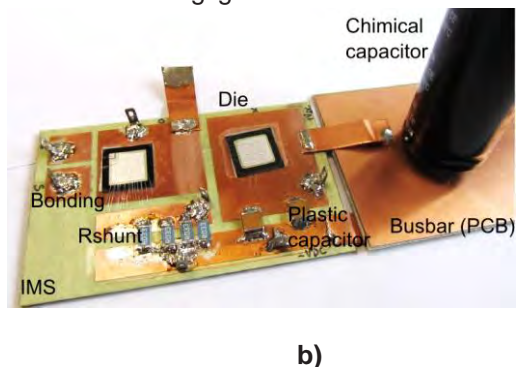


Figure 1b : Mesures en commutation, Photographie module de référence



Figure 1c : Résultats de mesure en commutation

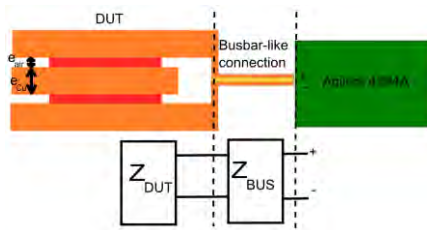
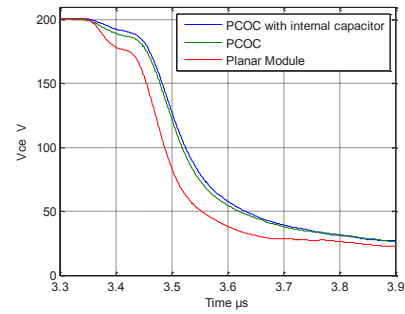


Figure 2a : Principe de mesure directe d'inductance

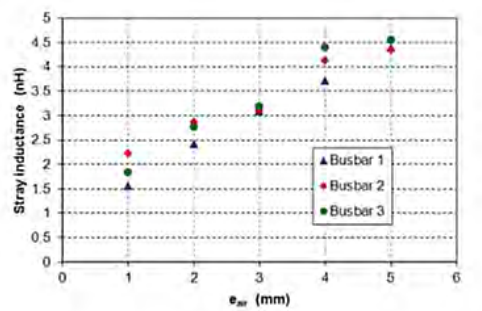


Figure 2b : Résultats des mesures directes d'inductance

Une fois ces mesures faites, des corrélations ont été réalisées entre les mesures lors des commutations et les mesures directes d'impédance. Elles sont présentées dans le tableau suivant. Nous voyons que les gains mesurés sont très proches ce qui est satisfaisant au vu des erreurs de mesure. (**Tableau 1**)

	Chute de tension en commutation (V)	Réduction chute de tension avec P-CoC (%)	Inductance mesurée (nH)	Réduction inductance (%)
Module plan	23	0%	9	0%
Pcoc sans capacité	12.4	46%	5,6	38%
Pcoc avec capacité	8.4	63%	3,9	57%

Tableau 1 : Résultats expérimentaux

### Réalisation d'un démonstrateur

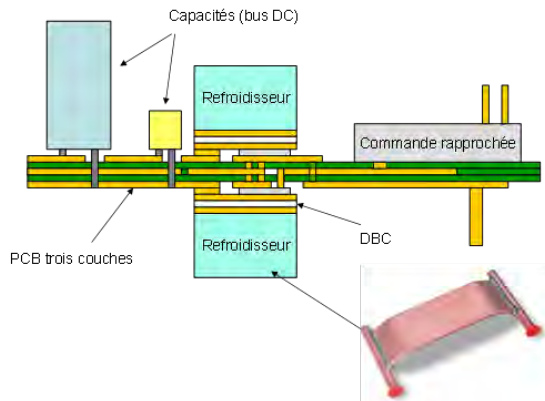
Les résultats précédents étant très encourageants, un démonstrateur fonctionnel est en cours de réalisation. Ce travail a pris beaucoup de retard à cause de problèmes technologiques. La **figure 3** présente le principe de réalisation de ce démonstrateur. Il est basé sur l'utilisation d'un circuit imprimé (PCB) à trois couches. Ce dernier permet de relier électriquement les différents composants de puissance. La liaison électrique entre composants empilés est effectuée par des trous métallisés traversants. De part et d'autre de ces derniers, nous utilisons des substrats isolés en céramique (DBC). Ils permettent de relier électriquement les composants au PCB par l'intermédiaire de cales et permettent la liaison thermique avec des refroidisseurs Lytron à minicanaux. Nous listons ici quelques intérêts de ce type de réalisation :

- Le PCB permet d'intégrer bus-barre et commande rapprochée afin de réaliser un module de puissance intelligent (IPEM)
- Les capacités sont découplées thermiquement des composants de puissance.



- Les DBC servent à l'évacuation de la chaleur
- La mesure de tension  $V_{ce}$  peut être intégrée
- Il est possible de rajouter les autres cellules de commutation sur le même PCB...

Figure 3 : Schéma de principe du démonstrateur



La réalisation de ce type de module est toutefois très délicate en raison de son caractère tridimensionnel qui n'est pas courant du tout. De plus les puces de puissance doivent être adaptées pour permettre un report par brasure sur la face avant. Une méthodologie de réalisation a donc dû être mise en place. A l'heure actuelle, tous les éléments pour la réalisation sont approvisionnés et des premiers tests de montage sont en cours. Il est aussi à noter que, pour la comparaison avec des modules commerciaux, nous avons fait réaliser sur la plateforme PRIMES (Tarbes) des modules plans contenant les mêmes puces que celles utilisées dans le module tridimensionnel. Ces prototypes ont également été approvisionnés.

## BILAN DE VALORISATION

- Rapport bibliographique : « Prises de contact en électronique de puissance », J-L. Marchesini, 2011.
- Rapport de stage de 2e année PHELMA : « Modélisation d'un système de refroidissement de composant électronique via un liquide métallique », Marc Siegart, 2011.
- Rapport de stage Master 1 UJF : « Caractérisation thermique de semi-conducteurs de puissance », Peter Pflaum, 2012
- Rapport de stage de 2e année IUT GEI12 : « Mise en place d'un banc de caractérisation thermique des composants semi-conducteurs de puissance », Raïssa Shema, 2012

### Articles :

- Y. Avenas, J-L. Marchesini, P-O. Jeannin, « Les puces de puissance forcent boîtiers et modules à évoluer », revue ElectronicS, avril 2011, pp. 58-63.
- M. Tawk, Y. Avenas, E. Vagnon, A. Msaed, "Numerical Study of a Liquid Metal Heat Spreader for Power Semiconductor Devices", IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), Raleigh, N-Carolina, USA, Sept. 15-20, pp. 85-90, 2012.
- J-L. Marchesini, Y. Avenas, P-O. Jeannin, Salim BOULAHROUZ, « Reduction of the Stray Inductance in a Switching Cell Using the Power Chip-On-Chip 3D Integration Concept », IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), Raleigh, N-Carolina, USA, Sept. 15-20, pp. 459-463, 2012.



### Brevet

- J. Salat, Y. Avenas, R. Meuret, M. Tawk, "Dispositif électronique avec refroidissement par spreader à métal liquide", n°11 61543, déposé le 13/12/2011.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Les travaux actuels portent sur la finalisation de la réalisation du démonstrateur. Ils seront suivis par des tests de caractérisation permettant de comparer des modules de puissance classiques (modules réalisés par la plateforme PRIMES) aux modules PCoC. Ceci constituera les derniers travaux relatifs à ce projet.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Pour faire suite à ce projet, nous avons obtenu un financement de thèse par l'ARC Energie (Région Rhône-Alpes). L'objectif de ce projet est de montrer l'intérêt des modules PCoC pour les composants grand-gap dans des applications photovoltaïques. Nous avons, pour cela, établi une collaboration avec le laboratoire Ampère spécialiste du packaging des composants grand-gap. Le CEA INES et l'entreprise Schneider participeront avec nous à l'établissement d'un cahier des charges réaliste industriellement.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Envoi d'un article à la conférence « ECCE 2014 » portant sur les tests du démonstrateur.



PROJETS 2012-2013

# MATYPEN

DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX  
HYBRIDES IMPRIMABLES DE TYPE N  
POUR LA FABRICATION DE CAPTEURS  
DE FLUX IMPRIMES

AUTEURS : N. Massonnet, A. Carella, J-P. Simonato

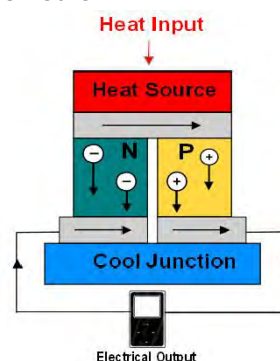
- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : E5
- Laboratoires impliqués : Liten/DTNM/LCRE
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les capteurs de flux thermiques sont des systèmes permettant de détecter et mesurer une différence de température. Ils sont constitués de deux matériaux thermoélectriques (TE) n et p qui, grâce à l'effet Seebeck, voient une différence de potentiel apparaître à leurs bornes lorsqu'ils sont soumis à un gradient de température. Il existe certains capteurs de flux thermiques commerciaux, mais ceux-ci souffrent de limitations fortes en termes de flexibilité, sensibilité et temps de réponse. De plus, les matériaux inorganiques utilisés pour la fabrication de ces capteurs de flux sont toxiques et chers à l'image de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le Tellure fait partie des matériaux les moins abondants sur Terre et les ressources actuelles ne suffiraient pas en cas d'augmentation de la demande. Ces matériaux ne peuvent pas être facilement mis en œuvre par des techniques d'impression qui sont le gage d'une réduction des coûts liés à la fabrication de modules sur de grandes surfaces. Des industriels ont manifesté leur intérêt pour le développement de solutions alternatives pour la conception de capteurs de flux, notamment par impression, mais un verrou majeur demeure :

Figure 1 : l'obtention de matériaux imprimables n à fort coefficient Seebeck.



## ETAT DE L'ART DANS LE DOMAINE

Le développement de matériaux TE performants, à un coût raisonnable, est la clé qui permettra à ces matériaux de trouver leur place sur le marché. Les polymères conducteurs organiques ont un grand potentiel pour les applications thermoélectriques.<sup>9</sup> Néanmoins leur conductivité électrique modeste et leur coefficient Seebeck relativement faible limitent sensiblement leurs propriétés TE. Le facteur de puissance de la plupart des polymères TE se trouve dans la gamme  $10^{-6}$ - $10^{-10}$   $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , ce qui est environ trois ordres de grandeur en dessous de l'état de l'art des performances des matériaux TE inorganiques. Une approche en rupture consiste à utiliser des matériaux hybrides composés de polymères conducteurs et de nanomatériaux TE. L'ajout de nanotubes de carbone dans des polymères conducteurs tels que le PEDOT:PSS ou la PANI, permet d'augmenter sensiblement leurs propriétés TE<sup>10</sup> L'équipe de J.C. Grunlan a démontré par ailleurs qu'une structuration du matériau hybride à l'aide d'un latex permettant de ségréger les nanotubes de carbone, permet d'améliorer encore les performances TE de ce matériau<sup>11</sup> See & Coll. ont montré que des films de PEDOT:PSS comportant des nanofils de tellure synthétisés in-situ avaient des performances TE ( $ZT=0,1$ ) très supérieures à celles d'un film de PEDOT:PSS<sup>12</sup> Les performances TE du

<sup>9</sup> O. Bubnova and X. Crispin, Energy & Environmental Science, 2012, 5, 9345.

<sup>10</sup> Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, and P. S. Casey, Progress in Polymer Science, 2011.

<sup>11</sup> D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. C. Grunlan, and C. Yu, ACS nano, 2010, 4, 513–23.

<sup>12</sup> K. C. See, J. J. Urban, R. A. Segalman, N. E. Coates, and S. K. Yee, 2011.





PEDOT:PSS peuvent être améliorées grâce à des inclusions de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ou de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Des travaux récents du groupe de Crispin ont montré que l'utilisation de PEDOT :PSS permettait d'obtenir des films avec un **ZT de 0,25**.<sup>5</sup> Par contre, il n'existe que très peu de matériaux organiques ou hybrides imprimables n. C'est un frein majeur pour le développement de dispositifs fonctionnels.

## OBJECTIFS ET ORIGINALITE DU PROJET

Le défi réside dans la mise au point de matériaux hybrides n performants nécessaires au développement d'applications comme des capteurs de flux imprimés. A ce jour, très peu d'exemples de matériaux de type n sont connus, or ils sont indispensables et complémentaires à ceux de type p pour la réalisation de dispositifs à haute performance. Le projet que nous proposons consiste à préparer des matériaux hybrides n constitués de nanoparticules de matériaux n (Si,  $\text{TiO}_x$  ou  $\text{ZnO:Al}$  par exemple) dans une matrice de polymères conducteurs de PEDOT:PSS ou de polymères semi-conducteurs n. Ces matériaux seront ensuite dopés chimiquement pour améliorer leur conductivité électrique et leur coefficient Seebeck. Les matériaux synthétisés seront intégrés par des techniques d'impression, en combinaison avec les matériaux hybrides p développés actuellement dans l'équipe, pour la fabrication de capteurs de flux thermiques. La sensibilité de ces capteurs sera alors évaluée et comparée à celles des capteurs de flux commerciaux et ceux de l'état de l'art.

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

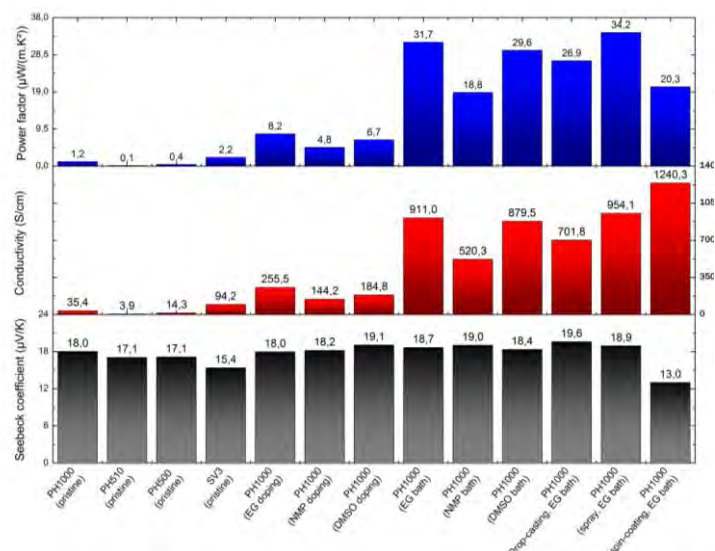
Ce projet vise à développer des matériaux thermoélectriques de type n. La première stratégie est de développer des matériaux hybrides composés de nanomatériaux (nanoparticules de  $\text{ZnO:Al}$ ) dans une matrice de PEDOT :PSS. Ces matériaux seront utilisés, conjointement avec les matériaux p développés dans l'équipe, pour la fabrication de capteurs de flux thermique imprimés sur substrat souple.

### Préparation de matériaux hybrides thermoélectriques n

La première partie du travail a consisté à optimiser la matrice de polymère conducteur. Les résultats sont résumés dans la **Figure 2**. Plusieurs sources commerciales de PEDOT :PSS ont été évaluées. Le grade Clevios PH1000 de Heraeus a été retenu pour sa meilleure conductivité électrique. Ensuite, différents dopages ont été testés (DMSO, DMF et éthylène glycol). Il s'agit d'ajouter 6% massiques du dopant dans la solution commerciale de PEDOT :PSS avant dépôt. C'est l'éthylène glycol (EG) qui améliore le plus les propriétés thermoélectriques. L'efficacité de plusieurs post-traitements consistant à tremper les films de PEDOT:PSS obtenus dans différents solvants nous a permis de montrer que le traitement à l'EG est le plus favorable. Pour résumer, un film de PEDOT:PSS PH 1000 dopé à l'EG puis post traité à l'EG a une conductivité électrique multipliée par 30 alors que son coefficient Seebeck reste inchangé. Il voit ainsi son facteur de puissance passer de  $1,2 \mu\text{W}/(\text{m.K}^2)$  à  $31 \mu\text{W}/(\text{m.K}^2)$



Figure 2 : Propriétés thermoélectriques de différentes sources commerciales de PEDOT :PSS et influence de traitement dopant sur la conductivité électrique et le coefficient Seebeck de films de PEDOT :PSS



Les nanoparticules de ZnO:Al ont été préparées à partir d'une source commerciale (Aldrich). Afin de déterminer les propriétés de la poudre, elle a été pastillée puis frittée. Ce matériau fritté a de bonnes propriétés thermoélectriques ( $S = -75 \mu\text{V/K}$ ,  $\sigma = 190 \text{ S/cm}$ ,  $\kappa = 29 \text{ W/mK}$ ). La conductivité thermique élevée de ce matériau limite le ZT mais dans le matériau hybride la conductivité thermique sera imposée par le polymère. La **figure 3** représente une pastille de ZnO:Al frittée. Une fois les propriétés connues, ces pastilles ont été rebroyées au broyeur planétaire pour être incorporées dans le matériau hybride

Figure 3 : Pastille de ZnO:Al frittée (Ø13mm, e=2,97mm)



Les nombreux essais de compatibilisation des nanoparticules de ZnO :Al et de la matrice de PEDOT :PSS n'ont pas été fructueux, nous obligeant, par manque de temps, à évaluer une autre stratégie.

### Développement de polymères de coordination de type n

Nous nous sommes intéressés au développement de polymères de coordination. La famille la plus étudiée à l'heure actuelle est la famille des polymères métalliques (Cu et Ni) à base d'éthénetetra-thiolate. La réaction de polymérisation est décrite en **figure 4**. La tetrathiapentalenedione (TPD) et du methoxide de sodium ou de potassium en excès (5 eq) sont chauffés à reflux dans le méthanol pendant 12 heures. Le chlorure de métal est ensuite ajouté (1eq) à la solution qui est réchauffée à reflux pendant 12 heures. La solution est ensuite laissée au repos pour permettre au polymère de précipiter avant d'être filtrée. Trois lavages successifs sont réalisés : à l'eau, au méthanol puis à l'éther diéthylique. Le produit final, une poudre noire, est séché sous vide pendant 12 heures.

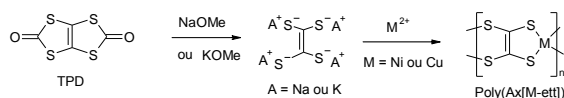


Figure 4 : Réaction de polymérisation de poly(métal 1,1,2,2-ethene-tetra-thiolate)

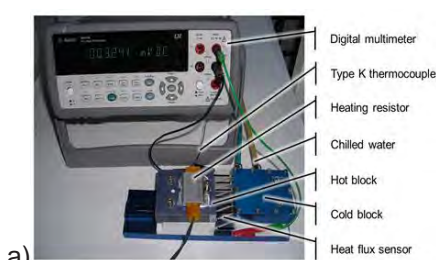
La poudre est compactée pour être caractérisée mais elle peut être mise en œuvre sous la forme d'une suspension. L'optimisation des conditions de synthèse nous permis d'obtenir un polymère de coordination de nickel de type n ayant un coefficient Seebeck de  $-86 \mu\text{V/K}$  et



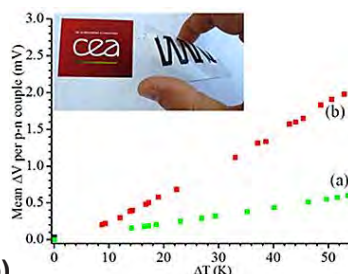
une conductivité électrique de 37 S/cm. Le facteur de puissance de ce matériau est 27  $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ .

### Impression d'un capteur de flux <sup>13</sup>

Un capteur de flux a été fabriqué en combinant le PEDOT :PSS dopé et post-traité à l'EG comme matériau p et le polymère de coordination de nickel de type n. Les pattes n ont été déposées par drop casting d'une suspension de polymère de coordination dans l'acétone. Les pattes p de PEDOT :PSS ont été transférées par une méthode originale brevetée. Le dispositif a été ensuite encapsulé par un film 3M FTB3 et compressé à 1 tonne. Ce capteur et ses propriétés thermoélectriques sont représentés **Figure 5**.



a) Figure 5a : Banc de caractérisation thermoélectriques des capteurs de flux thermique



b) Figure 5b : Propriétés thermoélectriques d'un capteur de flux de chaleur flexible composé uniquement de pattes p (a) et de pattes p et n (b)

Après encapsulation, le capteur de flux thermique reste fonctionnel même après des dizaines de flexion. L'ajout d'une patte n permet de multiplier par 3 la tension générée aux bornes du capteur de flux thermique.<sup>14</sup>

## BILAN DE VALORISATION

Ce projet a permis le développement d'un capteur de flux thermique flexible 100% organique. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication, d'un brevet et d'une communication orale au MRS fall meeting à Boston:

- Massonnet, N.; Carella, A.; Jaudouin, O.; Rannou, P.; Laval, G.; Celle, C.; Simonato, J.-P. J. Mater. Chem. C 2014 DOI: 10.1039/c3tc31674b (IF=6)
- Massonnet N., Carella A, Simonato J-P, Procédé de fabrication d'un module thermoélectrique à base de film polymère Patent N° E.N.:13 57310
- Carella A, Massonnet N, Simonato J-P, Organic Thermoelectric Materials for Energy Recovery and Flexible Heat Flux Sensors, MRS Meeting, Boston

## PERSPECTIVES

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Une collaboration a été mise en place avec l'Inac pour le développement de matériaux en rupture. En parallèle, un projet ANR a été déposé visant au développement de capteurs de flux flexibles imprimés.

<sup>13</sup> O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, Nature materials, 2011, 10, 429–33.

<sup>14</sup> N. Massonnet, A. Carella, O. Jaudouin, P. Rannou, G. Laval, C. Celle, and J.-P. Simonato, Journal of Materials Chemistry C, 2014, 0–5.



PROJETS 2012-2013

# MICROPV

## MICRO-MODULES PHOTOVOLTAÏQUES POUR APPLICATIONS BIOMEDICALES

AUTEURS : N. Karst, C. Le Coadou, F. Emieux, S. Perraud

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : E6
- Laboratoires impliqués : Liten/DTNM/LCRE
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2012

## BILAN

Au cours de ce projet nous avons proposé d'utiliser comme source d'énergie implantable des cellules photovoltaïques miniatures couplées à des micro-batteries afin d'alimenter des dispositifs biomédicaux. En effet, il est bien connu que les tissus biologiques sont relativement transparents aux longueurs d'ondes situées dans le proche infra-rouge, offrant la possibilité de transmettre un rayonnement lumineux sans trop d'atténuation jusqu'à des profondeurs d' 1 cm sous la peau. Ainsi, il sera possible de recharger sans fil les micro-batteries permettant d'alimenter le dispositif biomédical implantable. Afin de recharger les micro-batteries, les cellules photovoltaïques devront absorber le plus efficacement possible le rayonnement lumineux transmis au travers de la peau. Les matériaux photovoltaïques en couches minces (Si, CIGS, etc.) sont des candidats prometteurs car leur structure de bandes permet une absorption de la lumière proche infra-rouge. De plus, les cellules photovoltaïques à base de couches minces peuvent être connectées en série de façon monolithique, permettant de fournir pour des surfaces relativement petites des tensions suffisamment élevées pour recharger des batteries et alimenter des dispositifs. Un micro-module photovoltaïque devra être composé de plusieurs cellules photovoltaïques connectées en série afin d'atteindre des tensions de l'ordre de 2.5V-3V compatibles avec la plupart des dispositifs biomédicaux.

Cette étude nous a permis d'identifier un matériau photovoltaïque assurant une absorption optimale pour des longueurs d'onde proche infrarouge. Des micro-modules photovoltaïques ont ensuite été réalisés à la fois sur des substrats conventionnels en verre sodocalcique mais également sur des substrats ultrafins (40µm) en céramique permettant d'apporter à ces modules photovoltaïques en plus de la finesse, la flexibilité. Ceci permettra ainsi aux microsources d'énergie, d'être conformes aux différentes zones d'implantation au sein du corps humain. Un matériau présentant de bonnes propriétés optiques et pouvant servir d'encapsulant biocompatible a également été identifié. Un démonstrateur a permis de confirmer la faisabilité de la recharge sans fil transcutanée par transmission d'énergie lumineuse.

### RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Afin de parvenir à la réalisation d'un démonstrateur permettant la transmission d'énergie sans fil au travers d'une peau de porc, différents points ont été abordés au cours de ce projet :

- Identification du matériau photovoltaïque en couche mince assurant une absorption optimale sous faible éclairage pour des longueurs d'onde proche infrarouge.
- Caractérisation et optimisation des réponses optiques et électriques du matériau choisi excité par une lumière proche infrarouge, caractérisation des phénomènes de diffusion/absorption de la lumière pour des échantillons de peau de porc dans le proche infrarouge (validation du modèle de peau).
- Etudes optiques de différents encapsulants potentiellement biocompatibles par spectrométrie dans le proche infrarouge.
- Interconnexion monolithique de plusieurs cellules sur une surface de 1 cm<sup>2</sup>.
- Réalisation d'un démonstrateur fonctionnel composé d'un module photovoltaïque et d'une microbatterie.



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

Afin de simuler l'implantation des cellules solaires au sein du corps humain nous avons cherché à comparer la transmission du signal lumineux au travers d'un échantillon d'une peau de porc (issue de la grande distribution) d'une épaisseur d'environ 1.55 mm avec un échantillon de peau humaine d'un sujet caucasien de 0.5 mm d'épaisseur présentée dans l'étude de Chan *et al.*<sup>15</sup>. On note que les allures des deux courbes de transmission sont relativement identiques. Le décalage en intensité entre les deux courbes étant lié à des épaisseurs de peau qui sont différentes. La peau de porc semble donc constituer un modèle adéquat pour simuler les propriétés optiques de la peau humaine et sera par conséquent utilisée pour simuler l'implantation de notre dispositif. Comme évoqué précédemment, une large gamme spectrale (700nm-1150nm) est transmise aussi bien au travers de la peau humaine qu'au travers de la peau de porc.

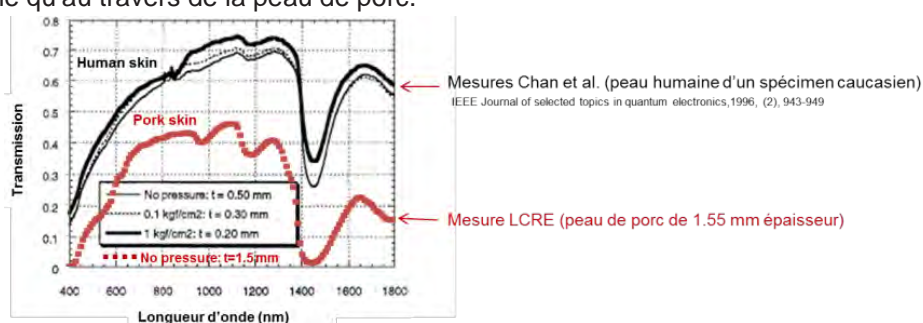


Figure 1 : Comparaison de la transmission de la lumière à différentes longueurs d'onde au travers d'une peau humaine d'un spécimen Caucasien et au travers d'une peau de porc (mesure expérimentale LCRE).

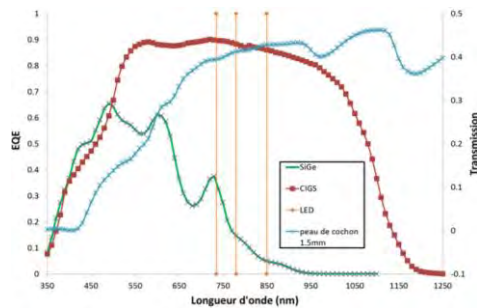
Afin de déterminer la profondeur de pénétration maximale de la lumière au sein des tissus biologiques, des mesures de transmission au travers de peaux de différentes épaisseurs ont été réalisées (l'épaisseur de peau, composée du stratum corneum, du derme et de l'épiderme étant relativement constante et de l'ordre de 1.5mm, seule l'épaisseur de tissu adipeux variait au cours de ces mesures. Il a été montré préalablement que la transmission au travers d'un morceau de tissu adipeux était relativement identique à celle au travers d'un morceau de peau de même épaisseur sur la gamme de longueur d'onde comprise entre 700 et 1150nm). Une transmission du signal lumineux supérieure à 10% a été ainsi enregistrée pour une longueur d'onde de 850nm et une peau d'environ 1cm d'épaisseur.

Différentes cellules photovoltaïques ont été réalisées à partir de deux matériaux photovoltaïques en couches minces, CIGS et a-SiGe, afin d'évaluer l'absorption de la lumière proche infrarouge par ces matériaux. Les rendements quantiques externes de chacune de cellules photovoltaïques étudiées, ainsi que le spectre de transmission de la lumière au travers d'une peau de cochon de 1.5mm sont représentés sur le graphique de la **figure 2**.

<sup>15</sup> E.K. Chan, B. Sorg, D. Protsenko, M.O. Neil, M. Motamedi, A.J. Welch, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 2 (1996) 943-950.



Figure 2 : Rendement quantique externe de cellules photovoltaïques à base de CIGS et de a\_SiGe, transmission lumineuse au travers d'une peau de cochon de 1.5mm



On constate que les cellules solaires à base de CIGS réalisées au laboratoire, absorbent entre 80% et 90% dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 700nm et 1000nm, en faisant un candidat idéal pour l'implantation au sein du corps humain et l'absorption de la lumière proche infrarouge. On contraire, avec une absorption de la lumière proche infrarouge inférieure à 40%, les cellules photovoltaïques à base de a\_SiGe n'ont pas été retenues. Afin d'obtenir des tensions suffisamment élevées (2.5V-3V), des cellules photovoltaïques à base de CIGS ont été interconnectées de façon monolithique sur un substrat de verre. Différentes techniques de gravure, à la fois chimique et mécanique, ont été optimisées afin de réaliser les différentes gravures nécessaires à la mise en série des cellules photovoltaïques sur des surfaces aussi petites qu'1cm<sup>2</sup>. Sur la **figure 3**, un micro-module comprenant 6 cellules photovoltaïques interconnectées de façon monolithiques ainsi qu'une courbe courant-tension (I-V) de ce micro-module obtenue sous éclairement AM1.5 sont présentés.

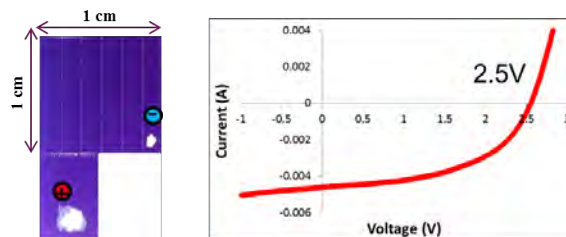
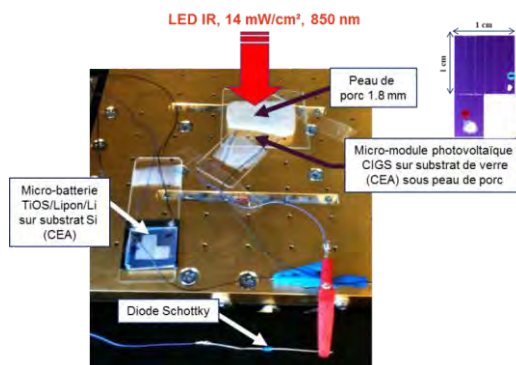


Figure 3 : Micro-module CIGS composé de 6 cellules photovoltaïques interconnectées de façon monolithique sur un substrat de verre et la courbe I-V correspondante.

Une tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) de l'ordre de 2.5V a été enregistrée pour ce micro-module. Afin d'adapter, la tension maximale délivrée par le micro-module à l'application, il est possible de modifier le nombre de cellules photovoltaïques interconnectées. Afin de démontrer la possibilité de recharge sans fil par transmission de lumière infrarouge, un micromodule photovoltaïque composé de 6 cellules photovoltaïques connectées électriquement à une micro-batterie (réalisée au sein du CEA/Liten) a été disposé sous une peau de cochon (1.8mm d'épaisseur) et éclairé à l'aide d'une diode émettant à une longueur d'onde d'environ 850nm.

Figure 4 : Micro-module CIGS composé de 6 cellules photovoltaïques illuminé au travers d'une peau de cochon de 1.8mm d'épaisseur par une LED émettant à 850nm



Sur la **figure 5** est présentée la charge de la micro-batterie au cours du temps dans la configuration présentée sur la **figure 4**. On constate que dans cette configuration, il est possible de charger la micro-batterie jusqu'à environ 1.5V. La tension maximale délivrée par le module photovoltaïque est limitée par le fait que la densité de puissance lumineuse émise par la LED est relativement faible (environ 14mW/cm<sup>2</sup> avec une atténuation supérieure à 50% du fait de la présence de la peau de cochon). En effet, il est connu que la tension en circuit ouvert d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS varie fortement avec la densité de puissance lumineuse<sup>16</sup>.

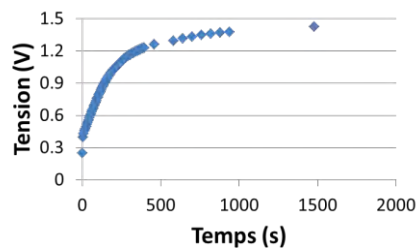


Figure 5 : Évolution de la charge de la micro-batterie au cours du temps

Afin de vérifier si ce comportement est identique lorsque la cellule photovoltaïque est éclairée par un rayonnement lumineux à une longueur d'onde de 850nm nous avons fait varier la puissance lumineuse de la LED entre 0 mW/cm<sup>2</sup> et 14mW/cm<sup>2</sup> comme sur la **figure 6**.

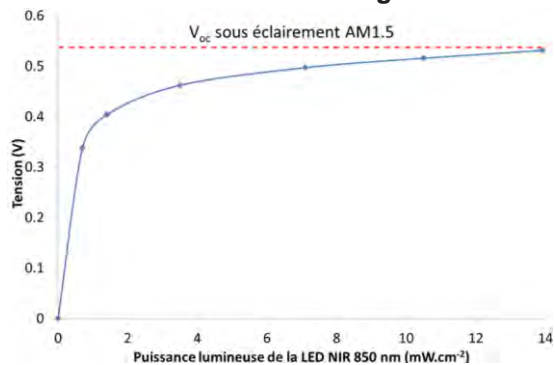


Figure 6 : Évolution de la tension en circuit ouvert en fonction de la densité de puissance de la LED à 850nm

On constate effectivement une importante diminution de la tension en circuit ouvert avec la puissance de la LED. Cependant, il est à noter qu'entre 10mW/cm<sup>2</sup> et 14mW/cm<sup>2</sup>, on atteint quasiment le  $V_{oc}$  maximal. Ceci signifie que si l'on veut obtenir des performances optimales pour une cellule photovoltaïque à base de CIGS éclairée par une LED de longueur d'onde 850nm, il est nécessaire que la puissance lumineuse parvenant à la surface de la cellule photovoltaïque soit supérieure à 10mW/cm<sup>2</sup>. Ce qui est tout à fait envisageable, même pour des épaisseurs de peau de l'ordre du cm puisque la valeur d'exposition maximale autorisée pour une longueur d'onde de 850nm est d'environ 400mW/cm<sup>2</sup><sup>17</sup>. En effet, dans ces conditions, la puissance lumineuse atteignant la surface de la cellule photovoltaïque située à 1 cm de profondeur, sera de l'ordre de 40mW/cm<sup>2</sup>. Il est à noter que le rendement maximal d'une cellule photovoltaïque CIGS réalisée au laboratoire et mesurée sous éclairement monochromatique à une longueur d'onde de 850nm est de l'ordre de 30%. Ainsi, l'énergie lumineuse convertie en énergie électrique sera supérieure à 10mW/cm<sup>2</sup>. Comme présenté sur la **figure 6**, un micro-module photovoltaïque à base de CIGS a été réalisé sur un substrat

<sup>16</sup> A. Virtuani, E. Lotter, M. Powalla, Thin Solid Films 431 (2003) 443–447

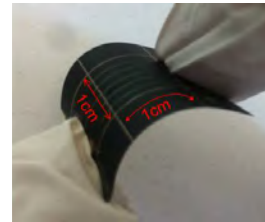
<sup>17</sup> Laser Safety Handbook, February 2011, Northwestern University.





flexible en céramique (oxyde de zirconium  $ZrO_2$  stabilisée à l'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  à 3% molaire) de  $40\mu m$  d'épaisseur. Des rendements supérieurs à 6.5% pour des tensions en circuit ouvert avoisinant les 3V pour des modules photovoltaïques composés de 6 cellules photovoltaïques interconnectées ont été obtenus. De plus, il est à noter qu'au sein du CEA-Liten, des micro-batteries sur substrat flexible en polyimide ont été réalisées, permettant d'envisager la fabrication de micro-sources d'énergie implantables, ultrafines et totalement flexibles.

Figure 6 : Micro-module CIGS composé de 6 cellules photovoltaïques interconnectées de façon monolithique sur un substrat flexible à base de céramique



### Conclusion

Au cours de ce projet, nous avons pu démontrer la faisabilité de la recharge sans fil transcutanée par transmission d'énergie lumineuse en utilisant des micro-modules photovoltaïques à base de CIGS pouvant être flexibles et permettant de recharger des micro-batteries elles-mêmes flexibles.

### BILAN DE VALORISATION

Ce projet a permis de déposer les brevets suivants :

- N. Karst, S. Perraud, n°E.N. 1255456 : Alimentation photovoltaïque transcutanée d'un dispositif électronique ou électrique implanté.
- N. Karst, S. Perraud, R. Salot, n°E.N. 1351638 : Système de stockage et de transport d'énergie, notamment pour un dispositif implantable, et son procédé de fabrication.
- N. Karst, S. Perraud, n°E.N. 1351640 : Dispositif et système de génération photovoltaïque et son application à un dispositif médical implantable.
- S. Perraud, N. Karst, C. Le Coadou, F. Emieux, n°E.N. 1262075 : Boîtier hermétique, en particulier pour l'encapsulation d'un dispositif médical implantable.
- S. Perraud, N. Karst, F. Berger, E. Rouvière, F. Gaillard, P. Pantigny, n°E.N. 1352117 : Source d'énergie implantable ultrafine.

### PERSPECTIVES

Afin d'encapsuler ces microsources d'énergie, un polymère biocompatible et transparent (plus de 98% de transmission pour une épaisseur de  $4\mu m$  dans le proche infrarouge) déposé à température ambiante, le parylène C, avait été identifié. Cependant, un des problèmes majeurs de ce matériau est sa forte perméabilité à l'eau qui conduira nécessairement à la détérioration des composants électroniques encapsulés. C'est pourquoi, dans le cadre de ce projet Carnot MicroPV une réflexion avait été engagée sur la réalisation d'un boîtier ultrafin, flexible, hermétique et biocompatible. Cette réflexion a abouti au dépôt d'un brevet sur la réalisation d'un tel boîtier et la laboratoire a décidé à l'issue du projet Carnot MicroPV de continuer sur cette thématique « packaging » qui pourra à moyen terme intéresser des industriels dans le domaine des dispositifs médicaux implantables, en plus des microsources d'énergie, développées dans le cadre du projet initial Carnot MicroPV.



PROJETS 2012-2013

# POLYMEM

NON-VOLATILE POLYMERIC MEMORIES

AUTEUR : M. Charbonneau

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : E7
- Laboratoires impliqués : Liten\DTNM\LCEI – IM2NP-Memory
- Typologie de projet : intégration
- 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 outils ou objets des fonctions électroniques qui permettent l'identification, la traçabilité ou l'enregistrement d'informations d'état (température, choc, cyclage). 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 un coût financier et énergétique trop élevé 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 que des coûts financiers et énergétiques potentiellement faibles grâce à des procédés de fabrication additifs, à faible température ne nécessitant pas de mise sous vide.



Source : [ThinFilmElectronic](http://ThinFilmElectronic.com)

Dans ce contexte, la start-up ThinFilm-Electronic cherche 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. En effet, outre le développement des différentes briques nécessaires (Transistors de logique et de sélection, Mémoires) il faut développer les outils et méthodologies pour la co-intégration des technologies et permettre la simulation et la conception de systèmes mixtes. L'objectif du projet Inter-Carnot POLYMEM (Carnot Énergies 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. Il faut pour cela hybrider trois fonctions issues de technologies distinctes : La MEMORISATION, la SELECTION des points mémoires et la COMMANDE. Afin d'arriver à ce but les outils et méthodologies nécessaires à la conception de circuits mixtes doivent être développés. 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).



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

Le projet POLYMEM doit permettre 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 est adressé par quatre phases successives :

### PHASE 1 (2012) : Développement, Caractérisation et Sélection des technologies de Composants.

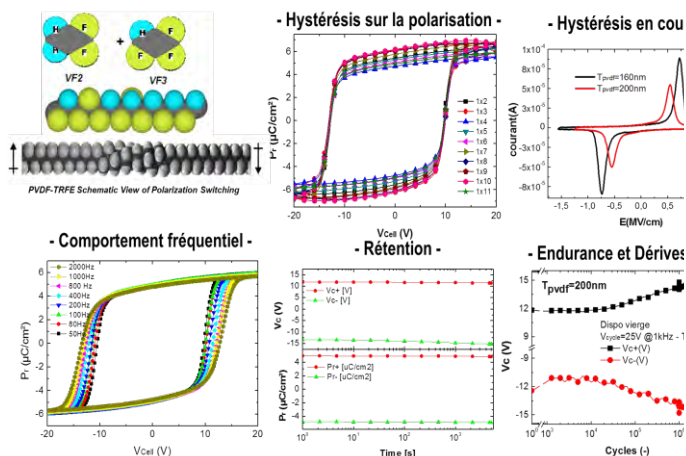
La première phase du projet (2012) a consisté à développer et évaluer les technologies nécessaires à la réalisation des composants des sous-systèmes. Pour la partie MEMOIRE, la collaboration étroite entre les équipes Process du Liten et l'équipe caractérisation mémoire de L'IM2NP a permis tout d'abord de caractériser finement deux technologies de Mémoires Non-Volatile (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. Concernant la partie circuit de COMMANDE, l'étude d'architecture a orienté le choix vers la technologie CMOS (transistors de type n et p) de 2nd génération développée au Liten offrant de meilleures performances en termes de consommation électrique et robustesse aux variations technologiques. Pour la SELECTION des points mémoires une technologie unipolaire PMOS (transistors type p) a été spécifiquement optimisée pour la fabrication des matrices actives nécessaires à l'interfaçage des points mémoires.

Principaux Jalons Atteint en 2012 :

- Caractérisation de technologie mémoire non-volatile imprimée ferroélectrique (FeRAM) et résistive (RRAM) : tension de programmation, rétention, fatigue, rendement de fabrication.
- Optimisation d'une technologie ferroélectrique répondant aux spécifications : Rendement de fabrication >95 % ; Rétention Stable > 10<sup>4</sup> s ; Fonctionnalité > 10<sup>6</sup> Cycles d'écriture successive ; Programmation < 20V
- Optimisation d'une technologie unipolaire PMOS et démonstration de matrices actives (192 Transistors de sélection en configuration matrice, Ratio de commutation Ion/Ioff > 10<sup>7</sup>).

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

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



## PHASE 2 (2013 Q1-Q2) : Développement des outils et Méthodologies pour la réalisation des sous-ensembles systèmes.

Le premier semestre 2013 a permis de figer les outils et méthodologies nécessaires à la conception et au dimensionnement des sous-ensembles nécessaires pour un démonstrateur de stockage d'information fabriqué par impression. Avec le support des caractérisations menées dans la phase 1, l'équipe mémoire de l'IM2NP a développé un modèle électrique comportementale pour les points mémoires ferroélectriques imprimés. Les technologies PMOS et CMOS ont également été modélisées. En s'inspirant des méthodologies de la microélectronique, les modèles et spécifications de design ont été ensuite intégrés dans une plateforme de simulation (DTK : Design Tool-Kit) qui a été mise à disposition pour les concepteurs circuits de l'IM2NP. Le premier circuit de commande périphérique à la matrice mémoire a été validé par simulation.

Principaux Jalons Atteint en 2013-Q1Q2:

- Développement d'un modèle original de simulation comportemental (COMPACT) pour les points mémoires ferroélectriques imprimées.
- Modélisation de la technologie PMOS
- Développement et livraison à l'IM2NP de la plateforme de simulation mixte (DTK CMOS + PMOS + NVM)
- Validation de la plateforme avec simulation du premier circuit périphérique (DECODER matrice active).

## PHASE 3 (2013 Q3-Q4) : Conception, Simulation et Caractérisation des Sous-Ensembles.

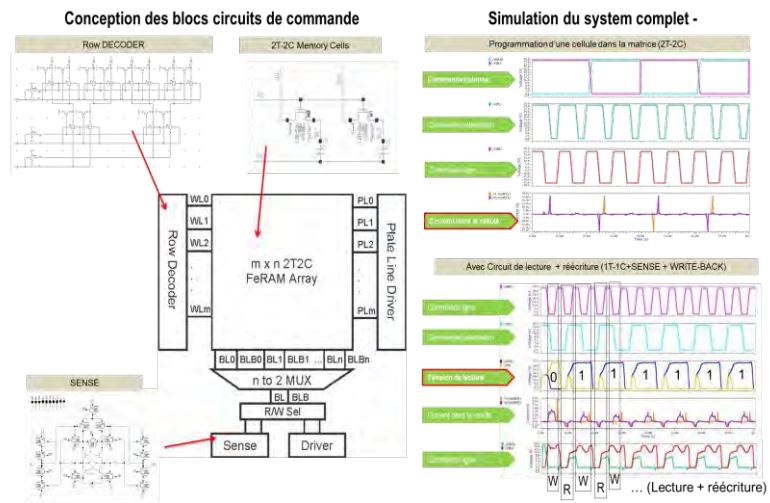
L'objectif principal de cette phase a été la conception des sous-ensembles nécessaires à la réalisation d'un démonstrateur de stockage d'information 32 bits (MEMOTAG-32). A partir de la plateforme de simulation (DTK) créée, l'équipe design mémoire de l'IM2NP a dimensionné et conçu les principaux circuits périphériques requis pour l'interfaçage et les commandes d'une matrice de points mémoires. Cela comprend des circuits de DECODAGE, MULTIPLEXAGE, LECTURE, REECRITURE. L'architecture a été spécifiquement conçu et simulée pour pallier les possibles variations process propres à l'électronique imprimé avec entre autre l'implémentation des systèmes de lecture par comparaison (2T-2C). Le système complet a été validé par simulation. 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 spécifiques ainsi que des méthodologies de mesure et qualification circuit ont été mis en place.

Principaux Jalons Atteint en 2013-Q3Q4:

- Conception et Simulation des différents blocs circuits nécessaires : Matrice de point mémoire (2T-2C), circuit de DECODAGE, MULTIPLEXAGE, LECTURE, REECRITURE les points mémoires ferroélectriques imprimées.
- Simulation et validation globale du système complet
- Fabrication de cartes électroniques (PCB) pour la caractérisation et l'assemblage des sous-systèmes imprimés sur plastique.
- Caractérisation et qualification des blocs : DECODAGE, MULTIPLEXAGE, REECRITURE



Figure 2 : illustration des blocs circuits nécessaires pour le stockage d'information & illustration des simulations de validation du système complet



## BILAN DE VALORISATION

Sur ces premières phases les valorisations concernent principalement les résultats obtenus sur le développement des briques technologiques mémoires et matrices actives avec une mise en perspective apportée par les premiers résultats de simulation et de caractérisations des circuits pour le stockage d'information. Ces travaux ont permis plusieurs publications lors de conférence internationales :

- Talk a 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.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La suite du projet POLYMEM doit poursuivre les efforts engagés sur la caractérisation individuelle des sous-ensembles systèmes pour le démonstrateur de stockage d'information. Cette phase 3, très riche en valorisation donnera lieu à plusieurs publications originales et permettra de démontrer le savoir-faire de fabrication et les méthodologies circuits du Liten et de L'IM2NP.

Enfin la quatrième phase du projet va concerner l'assemblage et la co-intégration des différents blocs du système pour la réalisation du démonstrateur de stockage d'information 32 bits MEMOTAG-32. Cette étape est cruciale pour juger et démontrer l'intérêt des technologies imprimées pour la fabrication des systèmes électroniques de demain. En parallèle, le projet POLYMEM participera également à la réflexion et la simulation sur les circuits et systèmes stratégiques pour le développement de l'électronique imprimé. Cette



ouverture sera orientée autour des thèmes : Circuit de comptage et de mémorisation, Hybridation avec les capteurs, Matrice active grande surfaces.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

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

- **Inter-Carnot** : Les très 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** : Deux propositions de projets européens sont actuellement en cours de discussions pour les activités transistors. Un premier projet concerne la réalisation de systèmes imprimés pour le suivi des biens de consommation (Sensor + Logic + Mémorisation). Il s'inscrit en ligne directe avec projet POLYMEM et pourrait permettre une première collaboration avec la société ThinFilmElectronic. Un second projet visant la réalisation de matrices actives intelligentes de capteurs prend appui sur les compétences et développements technologiques acquis par le Liten et L'IM2NP autour de la matrice active et les circuits périphériques d'adressage.
- **ANR** : Les avancées technologiques orientées par POLYMEM sur les composants PMOS pour les matrices actives (optimisation de la technologie PMOS, Modélisation et Réduction des tensions d'alimentation), ont permis de démontrer l'intérêt de la technologie pour la réalisation d'imageurs à rayon-X grandes surfaces et flexibles. Un ANR « RayFLEX'O » a été déposé en octobre 2013 en partenariat avec les sociétés TRIXELL et ISORG et un laboratoire couche mince de l'Ecole Polytechnique afin d'évaluer la fiabilité de ces nouveaux composants de rupture.

## ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Les Phases 3 et 4 du projet POLYMEM vont permettre de mettre en évidence les compétences et le savoir-faire développés dans le projet. Plusieurs communications à l'état de l'art international sont envisagées sur les blocs circuits. La réalisation du démonstrateur final constituera une première mondiale pour un système mixte complet fabriqué par impression et dédié au stockage d'information. Les publications majeures envisagées sont :

- Soumission à la Conférence internationale ESSCIRC (DL-4/2014) avec papier étendu. L'objectif est de présenter la méthodologie et les résultats de caractérisation du circuit de décodage pour les matrices actives.
- Soumission à la conférence internationale PlasticElectronic-Semicon Europe 2014.
- Soumission à la Conférence ISCC de premier rang international sur la conception circuit. L'objectif est de présenter la fonctionnalité et la caractérisation de tous les blocs circuits nécessaires à la réalisation d'un système de stockage d'information 32bits.
- La rédaction d'articles sur les résultats obtenus dans les journaux TCAS / JSSCC.

Enfin la phase de réflexion et de simulation sur les circuits stratégiques autour des thèmes circuit de comptage et de mémorisation, hybridation avec les capteurs et matrice active grande surface aura un fort potentiel d'innovation et de développement de propriétés industrielles (partagé à 50% CEA-IM2NP).



PROJETS 2012-2013

# POC

## PHOTODIODES ORGANIQUES A BASE DE MATERIAUX CRISTALLINS

AUTEUR : J-M. Verilhac

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : E8
- Laboratoires impliqués : Liten/DTNM/LCOI
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juin 2012



# 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 réalisés 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 photo-détecteurs organiques dans le proche infra-rouge, dans la gamme 850-1100nm, zone de non détection par l'œil humain. Plusieurs approches sont développées en parallèle 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 de la première année du projet POC, nous avons souhaité développer le concept de photodiodes organiques autour d'une classe de molécule prometteuse du point de vue de l'absorption dans le NIR. La famille des complexes de nickeldithiolates a la particularité d'une part, d'absorber dans la gamme 800-1100nm, et d'autre part de bien transporter les électrons. Cette famille de molécules a déjà été utilisée dans les dispositifs photorésistances, mais n'a encore jamais été évaluée en dispositif photodiode. Ses bonnes propriétés électroniques en tant que transporteuse d'électrons pourraient en faire un candidat intéressant en vue du remplacement du fullerène et dans les couches de photoconversion de types hétérojonctions volumiques.

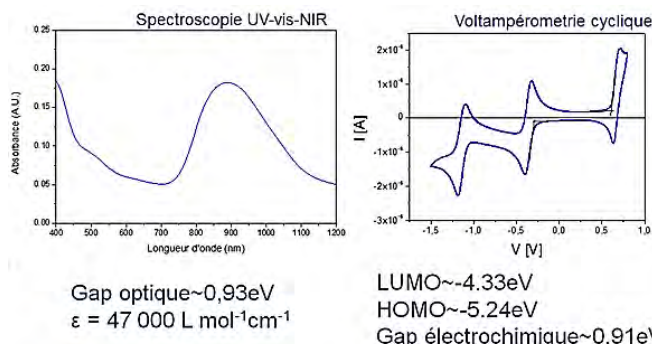
Ainsi, après avoir sourcé la molécule de Bis(4,4'-dimethoxydithiobenzyl) nickel (NiTD), cette dernière a été caractérisée du point de vue optique et des niveaux électroniques. Sa solubilité dans les solvants usuels a été investiguée avec pour objectif la réalisation de mélanges binaires avec un polymère donneur d'électron. Des couches de photoconversion ont ensuite été réalisées, testées du point de vue de la photoluminescence, puis insérées et caractérisées dans des dispositifs photodiodes.

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

La première partie du travail a consisté à caractériser la molécule NiDT du point de vue de ses propriétés optiques et électroniques. Ainsi, le spectre d'absorption a été réalisé (**Figure 1a**), ainsi que des mesures de voltampérométrie cyclique afin de déterminer le potentiel d'ionisation (niveau HOMO) et l'affinité électronique (niveau LUMO) de la molécule (**Figure1b**).

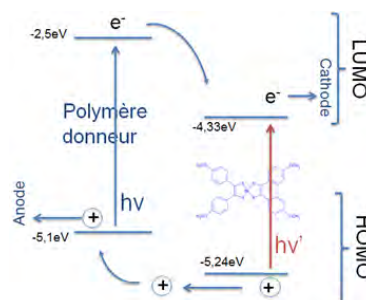


Figure 1a : Spectre absorption UV-vis-NIR en couche mince et b) mesure en voltampérométrie cyclique des niveaux HOMO-LUMO de la molécule NiDT



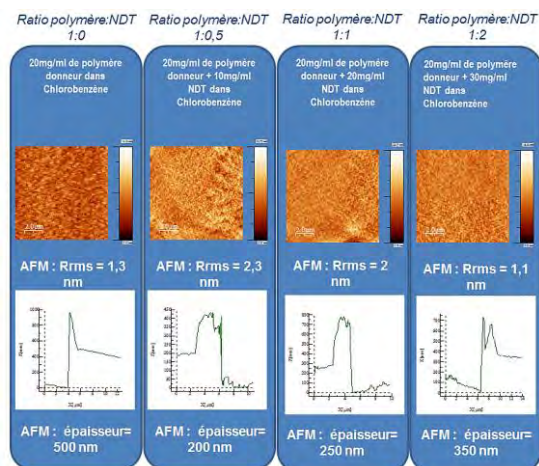
Compte-tenu des niveaux énergétiques mesurés, le concept d'hétérojonction volumique à base d'un polymère donneur et de la molécule de NiDT en tant que molécule acceptrice (en remplacement du fullerène) a été poussé. Le diagramme de bande du mélange binaire étudié est présenté sur la **Figure 2**. Le polymère donneur ou la molécule de NiDT vont pouvoir absorber les photons respectivement dans le visible et le proche infrarouge, et grâce au positionnement relatif de leur niveaux HOMO-LUMO respectifs, les trous devraient être transférés puis transportés par le polymère tandis que les électrons devraient être transférés puis transportés par la molécule de NiDT.

Figure 2 : Schéma de bande des niveaux HOMO-LUMO respectif du polymère donneur et de la molécule de NiDT



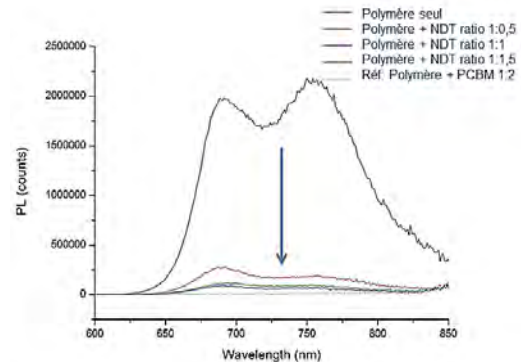
Dans un deuxième temps, la molécule a été évaluée du point de vue de sa solubilité afin de tester sa compatibilité avec l'autre constituant du mélange formé par le polymère donneur. Plusieurs solvants ont été testés dont des solvants chlorés et non-chlorés. Le chlorobenzène est ressortie comme étant le meilleur solvant pour solubiliser le mélange entre NiDT avec le polymère donneur. La **figure 3** montre les résultats de mesures de surface réalisées à l'AFM pour différents ratios entre le polymère donneur et la molécule de NiDT. Les images ne font pas apparaître de séparation de phase latérale, ce qui est une première observation indispensable pour l'obtention de bonnes performances sur les couches de photoconversion à mélanges binaires.

Figure 3 : Images AFM des surfaces de couches minces réalisées à partir de différents ratios polymère/NiDT



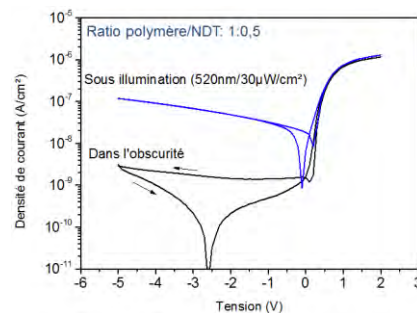
La couche de photoconversion à base de polymère donneur/NiDT a été caractérisée en photoluminescence. On observe (**Figure 4**) une inhibition de la photoluminescence du polymère donneur, et cela d'autant plus que la concentration en molécule NiDT augmente. Cet effet est révélateur d'un possible transfert de charge électroniques entre le polymère et la molécule acceptrice étudiée.

Figure 4 : Spectre d'inhibition de photoluminescence en fonction de l'ajout de concentration croissante de NiDT au sein du mélange polymère donneur /NiDT. L'excitation est réalisée à 510nm.



Enfin, la couche de photoconversion a été intégrée dans un dispositif photodiode complet (**Figure 5**) et comparée à un dispositif témoin avec le fullerène comme molécule acceptrice d'électron. Il apparaît que la sensibilité de la couche polymère/NiDT chute de deux décades par rapport à la sensibilité du dispositif témoin. A ce stade du développement, plusieurs hypothèses peuvent être émises, comme une morphologie non appropriée de l'hétérojonction volumique, une faible mobilité des électrons dans la phase NiDT, ou des niveaux de pièges apportés par la molécule NiDT.

Figure 5 : Caractéristiques courant-tension en obscurité et sous illumination dans le vert, d'un dispositif photodiode à base d'une couche de photoconversion de type polymère donneur/NiDT.



## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Dans la deuxième phase du projet, l'accent va être porté sur l'utilisation de nouveaux polymères faibles gaps pour l'absorption dans le proche infrarouge. Une collaboration a été amorcée avec l'équipe de Mario Lerclerc à l'Université de Laval au Québec. Cette équipe se situe parmi les meilleures mondiales en termes de chimie des polymères  $\pi$  conjugués pour le photovoltaïque organique. Des structures macromoléculaires originales dédiées à l'absorption dans le proche IR vont être synthétisées à façon par l'équipe Québécoise, puis leurs performances en dispositifs photodiodes vont être étudiées au laboratoire.

### ACTIONS DE VALORISATION À VENIR

Dans le cadre de la collaboration avec l'université de Laval, des polymères faibles gaps avec des structures chimiques originales vont être étudiées. Cela constitue un point de départ prometteur en vue de possibles valorisations.



PROJETS 2012-2013

# METMEB

MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN  
TRANSMISSION ET MICROSCOPE  
ELECTRONIQUE A BALAYAGE HAUTE  
RESOLUTION ANALYTIQUES

AUTEURS : E. Rauch, L. Maniguet

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : E9
- Laboratoires impliqués : SIMAP, LMGP, LEPMI
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Décembre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les solutions les plus prometteuses pour le développement des batteries lithium, des cellules solaires, des piles à combustibles (à basses et hautes températures), des électrolyseurs, de la thermoélectricité, des nanofluides etc..., font appel à des matériaux nano-architecturés et les recherches impliquent donc des moyens de caractérisation microstructurale performants. Dans ce contexte, les techniques de caractérisation par microscopie électronique que ce soit à balayage ou en transmission sont des techniques incontournables pour répondre à ces enjeux scientifiques et techniques. Elles sont parfaitement complémentaires et, couplées à des techniques analytiques, elles donnent accès aux informations chimiques et structurales d'un même objet et ce dans une large gamme d'échelles.

Au sein de l'Institut Carnot Énergies du futur, les laboratoires SIMaP, LMGP et LEPMI ont mené en commun une analyse scientifique et technique approfondie et sont arrivés à la conclusion suivante : disposer d'un ensemble constitué d'un microscope électronique en transmission équipé d'un canon à émission de champ (MET FEG) et d'un microscope électronique à balayage haute résolution (MEB FEG) tous deux de dernière génération et tous deux couplés à des techniques d'analyses chimiques et structurales de pointe permettrait dans l'avenir une nouvelle ambition dans de très nombreux programmes de recherche ou de valorisation des trois laboratoires sur la thématique des énergies du Futur.

L'objectif de ce projet est donc de doter les laboratoires SIMaP, LMGP, LEPMI et la communauté de l'Institut Carnot Énergies du Futur de deux microscopes électroniques de dernière génération :

- Un microscope électronique à transmission équipé d'un canon à émission de champ (MET FEG). Le canon à émission de champ permet la mise en œuvre de techniques en mode focalisé (Nano Beam) avec un gain de résolution spatiale d'un facteur 20 par rapport aux microscopes actuellement disponibles dans le milieu universitaire grenoblois (canon LaB6). Une opération phare du projet consiste à combiner l'information chimique captée avec un détecteur SDD de dernière génération et l'orientation cristallographique locale obtenue à l'aide de l'outil ASTAR mis au point au laboratoire SIMaP. Ce couplage permettra une reconnaissance complète de phases en présence dans l'échantillon analysé en un temps et avec une précision inédites pour l'heure. En outre, ce mode focalisé, permet une automatisation, et donc une simplification, des procédures grâce au développement d'outils spécifiques alliant matériel et logiciel, développement dont les équipes de Grenoble INP se sont fait une spécialité reconnue à l'échelle internationale.
- Un microscope électronique à balayage ultra haute résolution (MEB FEG) équipé avec un système d'analyse chimique EDS et un système d'analyse EBSD de dernière génération. Il offrira à la fois une résolution sub-nanométrique en imagerie de surface et des capacités analytiques de pointe. L'originalité du projet consiste à combiner l'information chimique obtenue avec le système EDS, l'information cristallographique obtenue à l'aide du système (EBSD) avec les propriétés mécaniques locales du matériau mesurées à l'aide d'un dispositif in-situ de nanoindentation développé par le laboratoire SIMaP.

Outre les performances intrinsèques de ces deux équipements qui seront installés sur la plateforme CMTC, l'originalité de ce projet réside aussi dans la cohérence et la parfaite



complémentarité de ces appareils, qui concourent à fournir des informations sur des échelles complémentaires couvrant ainsi le mm au nm. Ils bénéficient des avancées technologiques les plus récentes et permettront d'ouvrir de manière significative de nouveaux champs de recherche aux laboratoires SIMaP, LMGP, LEPMI et à la communauté de l'Institut Carnot Énergies du Futur.

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

### MET FEG

Concernant le MET FEG, un marché a été ouvert en janvier 2013 et a fait l'objet de deux propositions. L'analyse des dossiers a permis de départager les candidatures et de sélectionner la meilleure offre. Le matériel sélectionné est un JEOL 2100 F (**Figure 1**)

Ce microscope est notamment équipé d'un système de microanalyse X de dernière génération.



Figure 1 : Le Microscope électronique sélectionné, JEOL 2100F, en transmission opérant à 200kV et équipé d'un canon à émission de champ

Compte tenu des délais imposés par la réglementation des marchés publics, la notification ne s'est faite qu'en juin. La livraison est prévue le 16 décembre 2013. La mise en route s'effectuera progressivement le premier trimestre 2014.

Une salle dédiée a été allouée par le laboratoire SIMAP. Elle a été adaptée à l'installation du nouvel équipement pour en assurer un fonctionnement optimum. Un soin particulier a été apporté au conditionnement de la salle (climatisation, protection contre les perturbations magnétique et électrique).

### MEB FEG

Compte tenu du montage financier de ce projet, il a été nécessaire d'étaler les deux acquisitions sur les années budgétaires 2013 et 2014. La prospection et l'écriture du cahier des charges du MEB FEG sont terminées. L'achat de l'équipement sera réalisé début 2014 avec une installation visée fin du 1<sup>er</sup> semestre 2014.



## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

#### MET FEG

Outre la prise en main, sont prévus pour le premier semestre 2014

- L'installation des équipements complémentaires (précession électronique, ASTAR, interface TOPSPIN de la société Appfive),
- La signature des accords de confidentialité pour permettre le couplage entre la cartographie des phases (ASTAR – NanoMEGAS/ Grenoble INP) et le signal chimique de la diode X (JEOL),
- Une journée dédiée à l'inauguration du matériel sera organisée.

#### MET FEG

Le calendrier est le suivant :

- Achat de l'équipement début 2014,
- Installation de l'équipement début du deuxième semestre 2014,
- Une journée dédiée à l'inauguration du matériel sera organisée.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Ces équipements polyvalents ont été identifiés comme des équipements clés dans l'avenir. Ils permettront de soutenir aussi bien des travaux de recherche exploratoire que des partenariats industriels. Ils auront un large impact sur de très nombreux programmes de recherche contractuels. De plus, ils seront accessibles à l'ensemble des membres de l'Institut Carnot « Energies du Futur » et à ses partenaires industriels.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Concernant plus spécifiquement les développements techniques prévus sur le MET-FEG, le potentiel est important et plusieurs pistes ont déjà été envisagées (couplage des signaux chimiques et de diffraction électronique, diffraction rapide pour matériaux sensibles aux dégâts d'irradiations, orientation cristallographique 3D, ...). La maîtrise complète des éléments constitutifs (matériels et logiciels) donnent une très large marge de manœuvre. L'ouverture de l'équipement vers l'extérieur au travers notamment de son implantation au sein du CMTC ainsi que le caractère pluridisciplinaire des équipes concernées, constituent un environnement propice à l'émergence d'idées nouvelles. Ces dernières sont susceptibles d'aboutir à des accessoires ou logiciels commercialisables à l'instar de l'outil ASTAR. On s'appuiera pour évaluer leur potentiel de valorisation sur l'expertise des sociétés privées impliquées dans la commercialisation de cet outil (NanoMEGAS, Eloise, Appfive, ...). La commercialisation en tant que telle pourra également bénéficier de la bonne connaissance des acteurs et des procédures associés à la valorisation (soutien GRAVIT, contractualisation via le GUV, ...).



PROJETS 2012-2013

# ENERLIG

VALORISATION ENERGETIQUE DE LA  
LIGNINE ISSUE D'UNE BIORAFFINERIE  
PAPETIERE

AUTEURS : C. Chirat, A. Roubaud

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : F1
- Laboratoires impliqués : LGP2 et Liten/DTBH/LTB
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Mars 2012



## BILAN

### RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les usines productrices de pâte à papier ou de cellulose 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 bioraffinerie 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.

La gazéification en eau supercritique est un procédé qui permet de gazéifier des effluents aqueux contenant plus de 1%(en masse) de matière organique dans l'eau sans avoir à éliminer l'eau du système. Ce procédé met à profit les propriétés de l'eau en conditions supercritiques. C'est-à-dire au-delà de 221 bars et 374°C. Dans ces conditions l'eau devient un solvant apolaire permettant de solubiliser la matière organique. En contrepartie les espèces minérales précipitent. La réactivité du milieu conduit à une dépolymérisation rapide des molécules par hydrolyse et une fragmentation successive des molécules jusqu'à obtenir un mélange gazeux composé de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> majoritairement. Dans ce milieu réactionnel où la présence d'eau est prépondérante le CO est rapidement transformé en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> par la réaction de water gas shift qui est très rapide. De plus la présence de sels alcalins favorise la réaction de water gas shift et donc la production d'hydrogène. Il est possible de favoriser la production de méthane en travaillant à une température relativement basse : 400°C et en ajoutant un catalyseur qui favorisera la réaction de méthanation. Les espèces résiduelles (organiques et minérales) se retrouvent sous forme soluble dans la phase aqueuse. Les espèces organiques peuvent être d'intérêt pour la synthèse organique, comme le phénol. Les espèces minérales peuvent être récupérées soit en amont de l'étape de gazéification par



précipitation soit en sortie de procédé dans la phase aqueuse. Toutes ces possibilités devront être évaluées pendant le projet.

La gazéification en eau supercritique a été développée depuis les années 90, surtout par l'université d'Hawaii et par le Forschung Zentrum Karlsruhe. Les objectifs étaient d'une part de valoriser différents résidus de biomasse humide voire très humide (Hawaii) et d'autre part de produire majoritairement de l'hydrogène pour des applications piles à combustible (FZK). Suivant cette stratégie leurs procédés fonctionnent à haute température 600 °C et 25 MPa. Le pilote Véréna est actuellement la plus grande installation de gazéification en eau supercritique avec une capacité de 100 L/h. Par la suite d'autres équipes ont développé cette thématique avec des objectifs variés et principalement celui d'utiliser des catalyseurs pour baisser la température de fonctionnement, augmenter le rendement ou obtenir un gaz principalement composé de méthane comme au PSI en Suisse. Deux études préliminaires (Rönnlund, I., L. Myréen, et al. (2011). *Energy* 36(4): 2151-2163 ; Sricharoenchaikul, V. (2009) *Bioresource Technology* 100(2): 638-643) ont été publiées sur la gazéification de la liqueur noire en eau supercritique, réalisées sur des très petits réacteurs. Cependant, ces études récentes démontrent un regain d'intérêt pour cette technologie afin d'optimiser le procédé industriel papetier et valoriser des effluents très dilués.

L'objectif général est de valoriser énergétiquement la lignine résiduelle des procédés papetier. Pour cela il s'agit de développer un procédé de bioraffinerie papetière dans lequel la liqueur noire pourra être la matière première d'un procédé de gazéification en eau supercritique. Il s'agit ainsi d'augmenter le rendement énergétique de l'usine de production de pâte à papier, et de mieux valoriser sous-produits.

De manière plus détaillée, les travaux viseront à

- Développer un procédé de cuisson sans soufre dans le cas d'une bioraffinerie papetière qui extrairait déjà les hémicelluloses en amont du procédé
- Développer un procédé de gazéification de la liqueur noire par gazéification en eau supercritique et évaluer l'impact de la présence de la charge minérale de la liqueur noire sur l'efficacité du procédé et la composition du gaz obtenu. Il s'agit dans un premier temps d'obtenir un gaz combustible pour une application cogénération. L'énergie produite pourra ainsi être revendue. L'avantage particulier dans le cadre de ce projet est d'avoir une liqueur noire exempte de soufre est la possibilité d'utiliser un catalyseur qui alors ne serait pas empoisonné.
- Investiguer les possibilités de récupérer des molécules valorisables pour la chimie verte
- Etudier les possibilités de recyclages des espèces minérales dans le procédé papetier
- Concevoir un procédé efficace et rentable énergétiquement et économiquement

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

### Développement d'un procédé de cuisson sans soufre

Les résultats obtenus en 2012 ont montré qu'une préhydrolyse permet de faciliter la cuisson du bois de manière considérable et permet ainsi d'envisager des cuissons sans soufre. Ce résultat est d'autant plus intéressant que les copeaux préhydrolysés contiennent plus de lignine que les copeaux non traités : 33,0% par rapport à 27,9%. Ceci provient du fait que la préhydrolyse a retiré une partie des hémicelluloses faisant ainsi augmenter la proportion de lignine. Les raisons de cette meilleure aptitude à la cuisson ne sont pas connues et ont fait

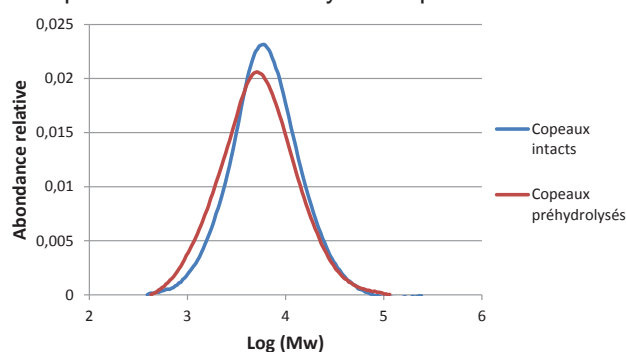


l'objet des recherches effectuées en 2013. La lignine contenue dans le bois intact et le bois hydrolysé a été caractérisée dans un premier temps. Pour ce faire elle doit être isolée du bois, en traitant ce dernier par une solution de HCl 0,1M dans un mélange de dioxane : eau (82 : 18) pendant 2 heures. Les lignines ont ensuite été caractérisées par RMN du  $^{13}\text{C}$  (**tableau 1**). Les valeurs significativement différentes sont indiquées en orange : la lignine issue de bois préhydrolysé contient légèrement plus de groupements OH phénolique ce qui pourrait indiquer que certaines liaisons éther impliquant le noyau aromatique ont pu être rompues. Il semble également qu'une légère dégradation des chaînes aliphatiques de la lignine ait eu lieu.

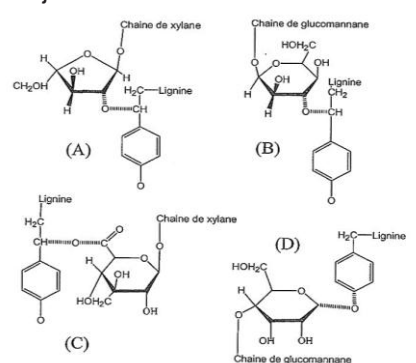
**Tableau 1 : Caractérisation des lignines issues de bois intact et préhydrolysé par RMC du  $^{13}\text{C}$**

Groupement/unité aromatique	Lignine acétylée de bois intact	Lignine acétylée de bois préhydrolysé
OCH <sub>3</sub> aromatiques	0,86	0,89
OH primaires	0,63	0,61
OH secondaires	0,32	0,27
OH phénoliques	0,29	0,36
C=O des RCOOR' aliphatiques	0	0,003
C $\beta$ des $\beta$ - $\beta$ et $\beta$ -5	0,03	0
C $\beta$ des $\beta$ -O-4	0,15	0,22
OH totaux	1,24	1,24
C aromatiques condensés	1,88	1,95
C aromatiques protonés	2,32	2,44
C aliphatiques	1,78	1,39

La distribution des masses moléculaires de la lignine a été effectuée en utilisant un mélange DMac-LiCl pour dissoudre les lignines extraites (**Figure 1**) : une légère dépolymérisation de la lignine au cours du traitement de préhydrolyse a eu lieu. Les différences observées étant relativement faibles il a été décidé d'étudier l'impact de la préhydrolyse sur les liaisons lignine –hydrates de carbone (LCC). Des exemples de ce type de liaisons sont donnés sur la **figure 2**. L'analyse de ces liaisons est relativement complexe et nous avons collaboré avec une équipe du KTH à Stockholm pour former notre étudiante en thèse sur cette technique. Les premiers résultats montrent une diminution du nombre de liaisons LCC, notamment les liaisons entre la lignine et les xylanes. Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer et détailler ces résultats, ce qui fera l'objet d'une partie des recherches en 2014 et d'une publication. En effet il y a très peu de choses sur ce sujet dans la littérature.



**Figure 1 : Distribution des masses moléculaires**



**Figure 2 : Exemples de liaisons LCC des lignines issues de bois intact et préhydrolysé**



## Etude expérimentale (Liten) en réacteur batch à partir de la liqueur noire issue des cuissons du LGP2.

En 2012, les premiers essais batch à 400°C, 450°C et 480°C ont montré que plus la température était élevée, plus la teneur en méthane est élevée, en contrepartie d'une réduction de la teneur en CO<sub>2</sub>. Cependant l'efficacité de conversion du carbone en gaz (18% au mieux à 480°C) était limitée par la conversion de celui-ci en carbone solide (char) en raison notamment des réactions pendant la phase de chauffe du réacteur. Afin de s'affranchir des effets de la période de chauffe du réacteur batch sur la réaction de gazéification, un injecteur permettant d'injecter la liqueur noire dans le réacteur à la température voulue a été installé. Depuis janvier 2013, des essais avec injection ont permis de montrer que diminuer le temps de chauffe permet de réduire la formation de char et de favoriser la formation de gaz. La formation de char peut être divisé par 2 (de 80% à 39% - mêmes conditions), ce qui est conforme à la littérature. Des essais entre 430 et 470°C ont été effectués avec des pressions entre 24 et 26 MPa. Le gaz formé est composé en moyenne de 48.4% d'H<sub>2</sub>, 32.2% de CH<sub>4</sub> et de 11.6% de CO<sub>2</sub> pour un temps de séjour de 30 minutes. Son PCI est d'environ 36.5MJ/kg de gaz. Une étude cinétique de la dégradation de la liqueur noire a été effectuée.

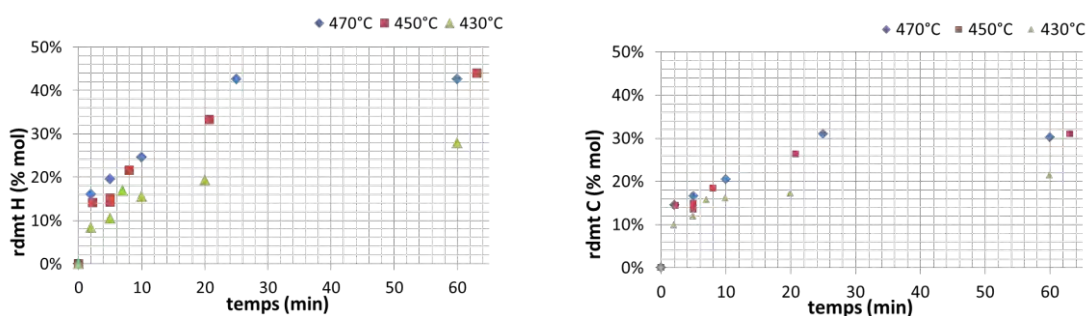


Figure 3 : Évolution des rendements en hydrogène et carbone dans la phase gaz en fonction du temps de séjour

Cette étude cinétique a été possible grâce à la mise en place d'un dispositif de prélèvement sur le réacteur, permettant de prélever une partie du milieu réactionnel au cours du temps. Un exemple de résultat est présenté à la **figure 3**. Cette étude nous indique au moins deux phases différentes pendant la gazéification, une première période jusqu'à 25-30 min où le système évolue fortement (ordre 1 pour la production de méthane et la dégradation de la liqueur noire) et une deuxième période pendant laquelle des réactions se produisent entre les gaz initialement formés.

### Étude Energétique

En parallèle de l'étude expérimentale, des calculs thermodynamiques et énergétiques sur le procédé de gazéification en eau supercritique de la liqueur noire ont été effectués. Différents scénarii ont été simulés afin de déterminer la meilleure stratégie à choisir pour les futures conditions du procédé. Ces calculs nous orientent vers un procédé à plus haute température, typiquement 700°C. Cette orientation devra être validée par des essais expérimentaux.

Pilote de gazéification en continu : Un travail de suivi important a été effectué pendant la phase d'études et de réalisation (toujours) en cours. 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 est attendue pour mars 2014.



## BILAN DE VALORISATION

Plusieurs échantillons de liqueurs noires issues de cuisson sans soufre ont été préparés par le LGP2 pour les tests de gazéification au CEA-Liten.

### Actions de valorisation communes au LGP2 et CEA-Liten

- Conférence : un poster commun avec le CEA présenté au congrès de la SFGP à Lyon en octobre 2013
- Présentation des résultats au séminaire Carnot Energie du futur par C. Chirat (LGP2), C. Monot (LGP2) et M. Huet (CEA) le 8 novembre 2013.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

#### LGP2

Confirmation des résultats sur les liaisons lignine-hydrates de carbone. Application de cette méthode à des bois feuillus, ainsi qu'aux pâtes issues des cuissons.

Remise en état du pilote de cuisson qui servira à produire des quantités de liqueur noire importante pour les essais pilote de gazéification.

Impact du procédé « préhydrolyse-cuisson sans soufre » sur la production de cellulose pure

#### CEA-Liten

Etude expérimentale

Des analyses plus poussées de la phase aqueuse sont prévues afin d'identifier des molécules organiques potentiellement valorisables et d'autre part pour étudier le mécanisme réactionnel qui conduit à la formation des différentes phases. Des essais en continu et à 700°C sont nécessaires pour valider le fonctionnement du procédé dans des conditions proches de celle d'une installation industrielle.

Etude énergétique

L'étude énergétique du procédé doit être poursuivie afin d'intégrer les utilités liées au procédé papetier dans son ensemble.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

- Une collaboration académique a été établie entre le LGP2 et le KTH sur la caractérisation des liaisons lignine-hydrates de carbone.
- Un projet ANR, monté par le CEA et le LGP2 et coordonné par le CEA (Anne Roubaud) a été soumis à l'AAP de l'automne 2013 sur l'utilisation de la gazéification pour hydrolyser la lignine en produits chimiques valorisables.
- Une collaboration est envisagée entre le CEA –LTB et le laboratoire du CNRS CEMHTI Orléans, équipe du Pr Jacques Poirier pour des essais de gazéification en réacteur batch à haute température (700 – 1000 °C).
- Une collaboration est envisagée avec l'IPESE de l'EPFL, équipe du Pr F. Maréchal pour l'étude énergétique.



PROJETS 2012-2013

# SYDGAHR

SYSTEME DE DEMONSTRATION POUR  
LA PRODUCTION DE GAZ (METHANE) A  
PARTIR DE CO<sub>2</sub> ET D'HYDROGENE  
PROVENANT D'ENR

AUTEURS : A. Bengaouer, P. Baurens

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : F2
- Laboratoires impliqués : Liten/DTBH/LCTA
- Typologie de projet : maturation
- 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. Le principe de cette filière est de convertir l'énergie électrique excédentaire en hydrogène par électrolyse de l'eau et de « profiter » de la disponibilité d'un CO<sub>2</sub> « propre » et bon marché) issu de la capture sur des installations émettrices pour réaliser une hydrogénation de celui-ci en un combustible ou un carburant.

L'étape de méthanation, constitue un point clé pour le rendement énergétique global du procédé. 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 selon la réaction de Sabatier (hydrogénation du CO<sub>2</sub>).

Contrairement à la réaction de méthanation du monoxyde de carbone<sup>18</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>19</sup> et plus récemment celles faites par ZSW en vue de la mise en place de démonstrateurs technologiques de la filière « Power-to-gaz »<sup>20</sup>

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

Le projet est découpé 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 ». Cette phase se termine par la conception d'un réacteur-échangeur innovant à canaux structurés. La deuxième phase, qui est en cours, doit conduire à l'optimisation du réacteur-échangeur et à la démonstration de l'amélioration de sa performance et de sa durée de vie dans les conditions opératoires de la filière.

### Étude bibliographique :

L'étude bibliographique réalisée a permis de situer les différentes technologies de réacteurs industriels utilisées pour la 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

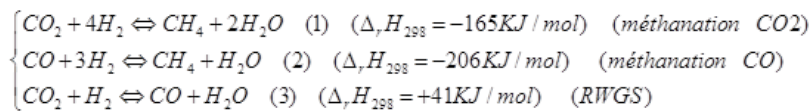
<sup>18</sup> Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, and Serge M.A. Biollaz. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - a technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, 89(8) :1763\_1783, August 2010.

<sup>19</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>20</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



teneur) provenant en général d'une étape de gazéification de charbon (Lurgi, Hicom, RMP, Linde, Tremp), ainsi que celle mise en œuvre par Solar Fuel pour la production de SNG par méthanation d'un mélange d'hydrogène et de CO<sub>2</sub>. Les technologies existantes sont souvent basées sur des cascades de réacteurs adiabatiques à lit fixe qui nécessitent un fort taux de recirculation des réactifs ou leur injection étagée pour limiter l'échauffement des catalyseurs, une autre voie plus récente développée par Solar Fuel pour la méthanation du CO<sub>2</sub>, Linde pour la méthanation du CO ou Velocys pour le Fisher-Tropsch est de chercher à maîtriser la thermique du réacteur, pour cela, les réacteurs structurés, comme les réacteurs tubulaires de SolarFuel ou encore les micro-réacteurs intensifiés de Velocys semblent plus appropriés. Cependant, leur conception et utilisation sont moins maîtrisées industriellement et leurs coûts de réalisation peuvent être plus élevés.



Les principales réactions rencontrées dans un étage de méthanation sont celle du CO<sub>2</sub> (1), celle du CO (2) et la réaction inverse de la réaction de gaz à l'eau ou RWGS(3)<sup>21</sup>. La connaissance de la composition du gaz entrant dans le réacteur de méthanation et celles des constantes d'équilibre des réactions précitées permettent de connaître la composition du mélange de sortie et donc la conversion et la sélectivité à l'équilibre thermodynamique. La recherche d'une conversion élevée (>95%) et d'une sélectivité élevée (>99%) impose d'atteindre en sortie de réacteur des températures basses (<350°C), l'atteinte de cet objectif étant facilité par une augmentation de la pression

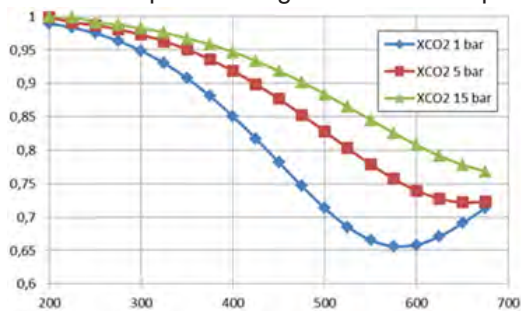


Figure 1 : Conversion de CO<sub>2</sub> en fonction de T(°C)

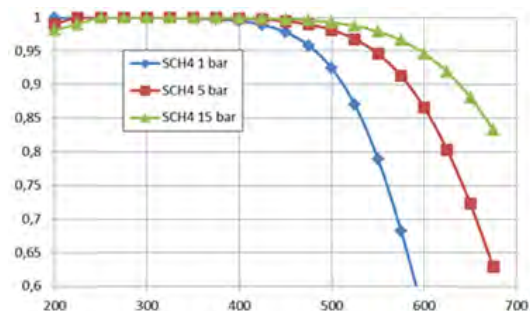


Figure 2 : Sélectivité en CH<sub>4</sub> en fonction de T(°C)

Les réactions de méthanation sont des réactions exothermiques catalysées par des phases solides. Les catalyseurs sont généralement 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 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).

<sup>21</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.





En ce qui concerne les mécanismes de cinétique de méthanation de mélange  $H_2$  et  $CO_2$ , l'étude la plus complète est celle de Xu et Froment et la cinétique proposée a été retenue pour le modèle du réacteur d'apprentissage.

### Conception et réalisation du réacteur d'apprentissage :

Ce réacteur est constitué d'un lit fixe annulaire de diamètre extérieur 50mm et de diamètre intérieur 20mm, 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. Le catalyseur utilisé est un catalyseur industriel de la société Evonik (Octolyst 1001) et est constitué de trilobes de dimensions millimétriques (**Figure 3, 4 et 5**).

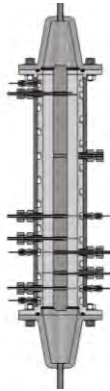


Figure 3 : CAO du réacteur



Figure 4 : introduction du catalyseur



Figure 5 : instrumentation du réacteur

### Conception et réalisation du banc d'essais :

Ce banc (**Figure 6**) a été conçu pour tester des réacteurs catalytiques à un débit d'hydrogène variant de 0,3 à 3 m<sup>3</sup>/h et à des pressions allant jusqu'à 15 bar. Le mélange hydrogène- $CO_2$  est préchauffé jusqu'à 200°C à 400°C en amont du réacteur à tester. La réaction de méthanation étant fortement exothermique, un thermorégulateur à huile assure le contrôle thermique du réacteur. En aval du réacteur un système de condensation permet de séparer la vapeur d'eau des gaz incondensables avant leur analyse par un micro chromatographe. Le système d'acquisition centralise les mesures issues des 21 thermocouples du réacteur et des 4 thermocouples du système de refroidissement ainsi que les mesures de pression et débits nécessaires au contrôle/commande du banc.

Figure 6 : Banc d'essais



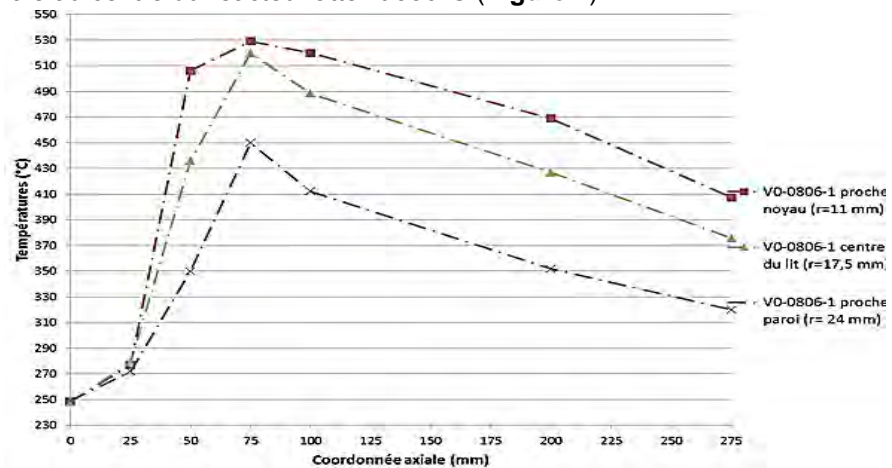
### Résultats expérimentaux :

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°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°C, 4 bar, débit H<sub>2</sub> de 20 NL/min, débit de CO<sub>2</sub>, débit d'argon de 50 NL/min), le taux de conversion du CO<sub>2</sub> est voisin de 85% et la température maximale au centre du réacteur atteint 530°C (**Figure 7**).

Figure 7 :  
Mesures de  
températures le  
long du  
réacteur

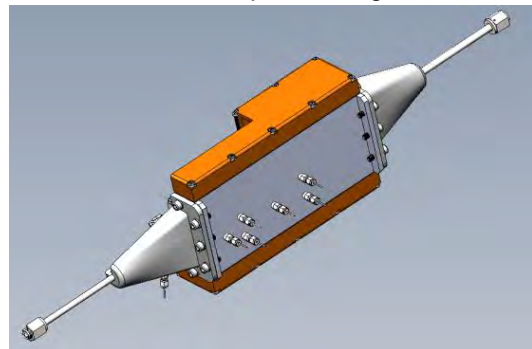


Une étude de sensibilité a été menée pour quantifier l'effet de la pression, de la température et du débit d'entrée sur le comportement du réacteur. Le modèle numérique 2D homogène qui a été développé retrouve en partie ces résultats expérimentaux et met en évidence l'importance du modèle cinétique et la faiblesse de celui inspiré des travaux de Xu et Froment et donc la nécessité de le préciser expérimentalement dans des conditions plus représentatives des nôtres.

### 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 une meilleure gestion de la thermique du réacteur et visant ainsi un meilleur taux de conversion, une limitation de la dilution des réactifs et une moindre désactivation des catalyseurs. Ce réacteur (dit réacteur V1, **figure 8**) a été dimensionné et est en cours de fabrication, il comporte une vingtaine de canaux réactifs de dimension inférieure au cm et des canaux de refroidissement de dimensions millimétriques. Les plaques du réacteur sont assemblées par soudage diffusion.

Figure 8 : réacteur v1



## BILAN DE VALORISATION

- Un poster a été présentée au “Workshop on Electrolysis and CO2-recycling”, 9-11 April 2013, Risø Campus.
- Une communication orale a été faite lors du séminaire “power 2 gas option SNG” à l’École des Mines de Paris, 23/10/2013

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Les travaux de recherche prévus durant la dernière année du projet prendront deux directions :

- La réalisation et la qualification expérimentale du réacteur-échangeur V1 à canaux centimétriques, utilisant du catalyseur en poudre. L’objectif étant d’acquérir des données quantifiées sur le gain, en terme de conversion, de contrôle de température, de modularité et de flexibilité de ce réacteur par rapport à l’état de l’art représenté par le réacteur V0.
- L’établissement d’une cinétique plus précise du catalyseur Evonik en partenariat avec l’ICPEES de Strasbourg dans le cadre de la thèse de Julien Ducamp.
- La conception d’un réacteur-échangeur permettant une gestion optimale du catalyseur, pour cela le catalyseur sera déposé sur une structure de type mousse métallique, favorisant les échanges de masse et de chaleur tout en limitant les pertes de charges. Ce réacteur sera ensuite fabriqué et testé sur le banc d’essais.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Le projet SYDGAHR a permis de soutenir la démarche entreprise pour le développement de réacteurs-échangeurs pour le power-to-gaz, 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 tutelle de François Garin (ICPEES).
- Le dépôt de deux sujets de thèse, l’un en collaboration avec le centre de recherche VITO et le LGC sur la conception et l’optimisation de structures catalytiques par impression 3D, l’autre en collaboration avec le LRGP sur le passage à l’échelle de réacteurs
- Le démarrage d’un stage postdoctoral en collaboration avec le CEA/DEN/DPC sur la mise au point de catalyseurs et d’un réacteur-échangeur pour la réaction de RWGS.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Durant la dernière année du projet plusieurs idées de brevets seront étudiées devant a priori donner lieu à au moins trois demandes de brevet).

Deux articles seront soumis à des revues à comité de lecture (l’un décrivant les résultats expérimentaux et de modélisation obtenus sur le réacteur v0, l’autre les travaux de détermination des cinétiques de méthanation du catalyseur Evonik).



PROJETS 2012-2013

# CASTORRE

CAO/CA(OH)<sub>2</sub> POUR LE STOCKAGE DE  
L'ENERGIE THERMIQUE A HAUTE  
TEMPERATURE PAR REACTION  
THERMOCHIMIQUE REVERSIBLE

AUTEURS : Z. Minvielle, S. Rouge

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : G1
- Laboratoires impliqués : Liten/DTBH/LETH
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Novembre 2011

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les centrales solaires à concentration (CSC) présentent l'intérêt de pouvoir découpler la production d'électricité de l'ensoleillement à condition de mettre en œuvre un système de stockage de la chaleur. Trois types de stockages existent : par chaleur sensible, par chaleur latente et par voie thermochimique<sup>22, 23, 24</sup>. Ce dernier est une solution de stockage prometteuse à haute température (de 400 à 1000°C) et qui permettrait d'accroître la densité énergétique (100-500 kWh.m<sup>-3</sup>) et d'allonger les périodes de stockage (de 24h à plusieurs mois).

Les systèmes thermochimiques mettent en œuvre une réaction réversible de type :  $A + \Delta H_r \rightarrow B + C$ . Le procédé se déroule en trois étapes : la charge durant laquelle la réaction endothermique est mise en œuvre grâce à la chaleur apportée par le champ solaire, le stockage à température ambiante (stockage longue durée) ou à la température de charge (stockage 24h par exemple) et la décharge qui permet de restituer l'énergie thermique au moyen de la réaction exothermique et de régénérer le réactif A.

Pour développer un procédé de stockage thermochimique efficace, sûr et viable économiquement différents critères sont requis comme la réversibilité de la réaction dans une gamme de température appropriée, la cyclabilité, une densité énergétique élevée, des produits non dangereux et peu chers ainsi que des cinétiques de réaction aussi rapides que possible afin de ne pas limiter les étapes de charge et de décharge de l'énergie. Actuellement, quatre grands groupes réactionnels sont étudiés pour des applications de stockage :

- La synthèse/dissociation de l'ammoniac :  $2NH_3 + \Delta H_r \rightarrow N_2 + 3H_2$ . L'ANU (Australian National University) étudie ce système depuis près de 40 ans<sup>25</sup> et a développé un prototype (15 kW) testé directement sur un collecteur de 20 m<sup>2</sup>. Cependant un certain nombre d'inconvénients ont été identifiés comme la présence de catalyseur et de phases gaz difficilement compressibles, des pressions opératoires élevées (80 à 200 bar) et des conversions incomplètes dans les deux sens de réaction. Ainsi, ce système est bien adapté pour les systèmes de petite taille uniquement (stockage de 24h).
- La synthèse/dissociation de l'hydru de magnésium :  $MgH_2 + \Delta H_r \rightarrow Mg + H_2$ . Cette réaction, bien connue pour le stockage de l'hydrogène, a également fait l'objet d'études pour des applications de stockage de la chaleur. En revanche, les cinétiques de réaction sont lentes, les pressions opératoires sont élevées (de 50 à 100 bars) et la présence d'hydrogène ne permet pas d'envisager des stockages de grande capacité (i.e. longue durée).
- Les réactions de type redox. La plupart des études actuelles concernent des analyses thermogravimétriques (quelques grammes d'échantillon) et des études de faisabilité. La mise en œuvre de la réaction dans un four rotatif avec l'oxyde de

<sup>22</sup> Gil et al., State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1- Concepts, materials and modelisation, *Renew. Sust. Energy Rev.* 14 (1), 31-55, 2010.

<sup>23</sup> Medrano et al., State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2- Case studies, *Renew. Sust. Energy Rev.* 14 (1), 56-72, 2010.

<sup>24</sup> Pardo et al., A review on high temperature thermochemical heat energy storage, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, in press, 2014.

<sup>25</sup> Dunn et al., A review of ammonia-based thermochemical energy storage for concentrating solar power, *Proceedings of the IEEE* 100 (2), 391-400, 2012.



cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) a été étudiée récemment. En revanche, les températures de réaction sont élevées (autour de  $900^\circ\text{C}$ ) et s'appliquent donc plutôt à des centrales à tour.

- La réaction de déshydratation/hydratation de l'hydroxyde de calcium :  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta H_r \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ . Ce système est étudié depuis plusieurs années pour des applications de pompes à chaleur <sup>26</sup>. Plus récemment (2012), DLR (German Aerospace Center) l'étudie également pour des applications de stockage haute température <sup>27</sup>. Il présente les avantages d'une densité énergétique élevée ( $195 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ), d'une bonne réversibilité ( $\sim 100$  cycles), de pressions et températures opératoires adaptées ( $400$  à  $600^\circ\text{C}$  et  $1 \text{ bar}$ ) et de produits réactionnels disponibles et non-toxiques. Par conséquent, ce système a donc été retenu pour le projet CaStoRRe qui a démarré en novembre 2011. En revanche, il implique la mise en œuvre de réactifs et produits sous forme solide et une attention particulière devra être portée sur le développement du réacteur et l'intensification des transferts thermiques et massiques.

Ainsi, l'objectif de ce projet et de démontrer la faisabilité du stockage thermo-chimique mettant en œuvre le couple  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$  dans un réacteur à lit fluidisé, qui est une technologie extrapolable à grande échelle. Pour cela, la réaction réversible a d'abord été caractérisée en termes de cinétique puis une boucle expérimentale a été mise en œuvre afin de tester l'influence des conditions opératoires et la cyclabilité du système. Finalement, les travaux expérimentaux ont été complétés par un modèle numérique permettant de prédire l'évolution des conversions au sein du réacteur et donc de la quantité d'énergie stockée ou restituée.

Aucun procédé de stockage longue durée et haute température n'existant à l'heure actuelle, ce projet constitue une avancée scientifique et technologique majeure. Bien que développé dans le cadre de ce projet pour des applications solaires, ce type de procédé peut également être appliqué à du stockage de la chaleur sur des installations industrielles (fumées, gaz d'échappement pour stockage embarqué dans des véhicules, gaz chaud sur unité de traitement de biomasse,...).

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

La 1<sup>ère</sup> étape de l'étude consiste à caractériser les propriétés physico-chimiques du couple réactionnel. La détermination des cinétiques de réaction est notamment importante pour pouvoir modéliser le réacteur et pour caractériser ses performances en comparant les cinétiques intrinsèques aux cinétiques apparentes mesurées expérimentalement.

Un appareil d'analyse thermogravimétrique fonctionnant en atmosphère humide a permis de réaliser une étude cinétique en suivant l'évolution de la masse du solide en fonction du temps pour des températures et des pressions partielles en eau données. Neuf points de fonctionnement ( $T$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) ont été caractérisés pour chacune des réactions. Un algorithme d'optimisation développé sous Matlab a permis d'identifier les 3 paramètres cinétiques des deux réactions : le facteur pré-exponentiel,  $k_0$ , l'énergie d'activation,  $E_a$ , et l'exposant de la fonction des pressions partielles,  $n$ . Ainsi, les équations de la forme suivante ont été déterminées expérimentalement pour les réactions de déshydratation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et d'hydratation de  $\text{CaO}$ . Elles permettent de prédire les évolutions du taux de conversion :

<sup>26</sup> Ogura et al., 2003. Efficiencies of  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  chemical heat pump for heat storing and heating cooling, Energy 23, 1479-1493.

<sup>27</sup> Schaube et al., 2012b. De- and rehydration of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part A: Experimental results, Chemical engineering research and design.



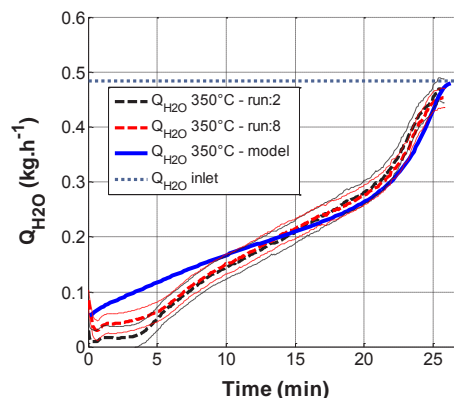
$$\frac{dX}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \left(\frac{P_{\text{éq}}}{P_{\text{tot}}} - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{tot}}}\right)^n (1-X)^{2/3}$$

Figure 1 : Boucle CaStoRRe



Une boucle expérimentale dédiée à la mise en œuvre des réactions à haute température et dans un lit fluidisé a ensuite été conçue. L'objectif est d'étudier la faisabilité du procédé de stockage à travers le suivi des taux de conversion lors d'une étude paramétrique et de tests de cyclage. Le lit fluidisé est conçu pour fonctionner jusqu'à 550°C et 2 bar avec 3 kg de solide. Les particules de Ca(OH)<sub>2</sub> ayant un diamètre moyen de 5 µm, un agent de fluidisation (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a été utilisé pour permettre la fluidisation. Le diamètre intérieur du lit est de 0,11 m pour une hauteur totale de 1,4 m. L'instrumentation de la boucle ; thermocouples, hygromètres, débitmètres et capteurs de pression ; permet un suivi en continu des conditions opératoires et de la conversion dans le réacteur. La **figure 1** illustre l'installation expérimentale. En parallèle, un modèle numérique instationnaire de lit fluidisé à deux phases a été développé pour décrire les phénomènes dans le réacteur chimique. Il prend en compte les cinétiques de réaction, les transferts de matière et les transferts thermiques à la fois pour la déshydratation et l'hydratation. Afin de le valider, les résultats du modèle sont comparés aux résultats expérimentaux lors d'une étape de charge et d'une étape de décharge.

Figure 2 : Évolution du débit d'eau en sortie du réacteur. Comparaison modèle/expérience



La **figure 2** illustre l'évolution du débit d'eau au cours de l'hydratation de CaO. La réaction est caractérisée par une consommation d'eau et un dégagement de chaleur. Le débit d'eau sortant du réacteur augmente jusqu'à atteindre la valeur du débit d'eau entrant dans le réacteur (ici 0,49 kg.h<sup>-1</sup>), la réaction est alors considérée comme terminée. Le modèle numérique représente convenablement les résultats expérimentaux (±15%). La conversion totale est de 99% (+/- 4%) au bout de 28 min. Une étude paramétrique expérimentale puis numérique a été menée afin de comprendre l'influence des conditions opératoires (température, pression partielle en eau) sur les profils de conversion, d'identifier les paramètres limitants et de caractériser les performances du lit fluidisé.

La 2<sup>nd</sup>e partie de l'étude expérimentale concerne la cyclabilité du procédé impliquant le couple CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>. La réversibilité de la réaction doit être la plus complète possible afin d'avoir un procédé de stockage efficace. Un cycle comprend une réaction de déshydratation



suivie d'une hydratation. La **figure 3** illustre les profils de taux de conversion en fonction du nombre de cycles. Le gaz de fluidisation utilisé ici est de l'azote.

Le taux de conversion diminue de 0,9 à 0,7 au cours des 17 premiers cycles. Après le 17<sup>ème</sup> cycle, la tête du réacteur, i.e. la zone non réactive, a été nettoyée et les particules accumulées ont été renvoyées dans la zone fluidisée où se déroule la réaction. Cette opération a également eu lieu après les cycles 32 et 44. Après ces nettoyages, la **figure 3** montre que le taux de conversion retrouve sa valeur initiale de 0,9. Ceci signifie qu'au fur et à mesure des cycles, des particules sont emportées hors de la zone de réaction et se déposent là où la vitesse de gaz est plus faible, i.e. en tête de lit. En revanche, ce résultat permet de s'assurer qu'après 50 cycles, la réactivité des particules n'a pas chuté. Il faudra donc, dans un système industriel, mettre en place un cyclone en sortie de lit fluidisé et réinjecter les particules dans la zone de réaction. Des analyses DRX des produits avant et après cyclage ont été réalisées. Elles confirment qu'après 50 cycles, aucun produit secondaire n'est apparu et que l'utilisation d'un agent de fluidisation et de l'azote n'affecte pas la réversibilité des réactions. Ainsi, le couple CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> peut être utilisé dans un procédé de stockage de la chaleur mettant en œuvre un lit fluidisé bouillonnant sans perte de matière et donc de rendement énergétique.

En conclusion, l'étude expérimentale et numérique d'un procédé de stockage de chaleur par voie thermo-chimique utilisant la réaction :  $\text{Ca(OH)}_2 + \Delta H_r \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  a été réalisée. Une boucle expérimentale utilisant une technologie de réacteur en lit fluidisé a été mise en service. La faisabilité du procédé de stockage a été démontrée pour des températures comprises entre 350 °C et 480 °C. Un modèle numérique 1D instationnaire a été développé pour modéliser la mise en œuvre des réactions de déshydratation et d'hydratation dans la boucle expérimentale. Le modèle permet la prédiction des profils de température et de conversion dans le réacteur et la comparaison entre les modèles et les résultats expérimentaux montre une bonne concordance ( $\pm 15\%$ ). 50 cycles ont été mis en œuvre dans le réacteur ce qui prouve la faisabilité de ce procédé en lit fluidisé. Une densité énergétique moyenne de 166 kWh·m<sup>-3</sup> a pu être mesurée.

## BILAN DE VALORISATION

### 1 article accepté :

Pardo P., Anxionnaz-Minvielle Z., Rougé S., Cabassud M., Cognet P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, in press, 2014.

### 1 article soumis :

Pardo P., Anxionnaz-Minvielle Z., Rougé S., Cognet P., Cabassud M.,  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{DH}_r \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  reversible reaction carried out in a fluidized bed reactor for an high temperature heat energy storage application, *Solar Energy*, under review, 2013.

### 2 conférences orales :

Pardo P., Anxionnaz-Minvielle Z., Rougé S., Cognet P., Cabassud M., High Temperature Thermal Energy Storage Based on Chemical Reaction: Experimental and Numerical Investigations, April 21-25 2013, 9<sup>th</sup> ECCE, The Hague, Netherlands.

Pardo P., Anxionnaz-Minvielle Z., Rougé S., Cognet P., Cabassud M., Procédé innovant de stockage d'énergie thermique pour une application dans les centrales solaires à concentration, Congrès de la SFT, Gérardmer, 28-31 mai, 2013.

### 2 brevets déposés :

Pardo P., Minvielle Z., Rougé S., Thonon B. Système de stockage thermique par voie thermo-chimique, DD14228, 2012





Pardo P., Minvielle Z., Rougé S. Système de stockage par voie thermochimique à efficacité de stockage améliorée, DD14392, 2012

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Le projet s'est terminé en novembre 2013. De nombreuses perspectives ont été identifiées et seront abordées dans le cadre d'un projet européen :

- La fonctionnalisation des particules de chaux au moyen de matrices solides et/ou de dopage des poudres est une piste à étudier et permettrait d'adapter les températures de déshydratation/hydratation à divers cahiers des charges et de disposer de particules de taille suffisamment importante (autour de 100 $\mu$ m) pour éviter l'utilisation d'un agent de fluidisation. Ces poudres « optimisées » devront être caractérisées en analyse thermogravimétrique notamment mais aussi en termes de propriétés physico-chimiques avant d'être cyclées dans le lit fluidisé à haute température ;
- Le modèle dynamique développé dans ces travaux doit être amélioré en intégrant un échangeur thermique dans lequel circule le fluide caloporteur. De plus, certains phénomènes comme les changements de volumes du solide, la coalescence des bulles, les changements de vitesses débitantes dans le réacteur dus à la consommation ou au dégagement d'eau par les réactions devront être pris en compte. Le modèle ainsi amélioré permettra de dimensionner un réacteur/échangeur fonctionnant en continu ;
- Un prototype de réacteur/échangeur de 10 kW<sub>th</sub> doit être conçu et testé. L'idée serait de développer un réacteur/échangeur dans lequel, le solide réactif circule en écoulement piston à l'intérieur du réacteur et le fluide caloporteur circule à contre-courant dans des plaques. Les objectifs de cette boucle seraient de caractériser l'hydrodynamique du solide dans le réacteur (écoulement piston), caractériser le transfert thermique lit/paroi, quantifier l'impact du gradient de température sur les réactions, valider le modèle numérique et déterminer le rendement énergétique du réacteur.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Un projet européen (FP7), intitulé StoRRe a démarré le 01/09/2012 pour une durée de 3 ans. L'objectif est de développer un procédé de stockage thermochimique haute température permettant de stocker 10kWh et fonctionnant en continu pendant 3h. Le consortium réunit AREVA, SHAP (PME Italienne), le CSIC (laboratoire de recherche Espagnol) et APTL (centre de R&D Grec). Il permettra d'aborder les perspectives identifiées au cours du projet CaStoRRe.

Des discussions sont actuellement en cours avec un industriel fournisseur de chaux. Un programme de recherche sur la mise forme des particules et sur le réacteur exothermique est à l'étude.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Une publication supplémentaire est en cours de rédaction et concerne les résultats de modélisation.



PROJETS 2012-2013

# STOCKHIDENS

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

AUTEURS : J. Wyttenbach, G. Tanguy

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : G2
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LETH et LEB
- Typologie de 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, en permettant de répondre au besoin de chauffage et de produire une partie de l'eau chaude sanitaire. La voie thermochimique étant prometteuse à l'échelle de laboratoire par rapport aux contraintes de densité et de durée, cette technologie est retenue pour une mise en œuvre dans un procédé complet intégré à une maison expérimentale avec une phase de test sur un cycle annuel réel.

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

Les matériaux thermochimiques, aussi appelés sels, sont sélectionnés pour réagir avec la vapeur d'eau. Dans la gamme de température d'un système de chauffage, la vapeur d'eau peut être produite à basse pression, mais on peut également l'exploiter à pression atmosphérique par l'humidité présente naturellement dans l'air extérieur. En été, le sel est déshydraté en étant traversé par un air chauffé par l'intermédiaire de panneaux solaires thermiques. En hiver, l'humidité de l'air ambiant traversant le sel provoque une réaction exothermique utilisée pour le chauffage. Le choix du type de sel dépend de ses caractéristiques thermodynamiques, et notamment du placement de sa courbe d'équilibre dans le diagramme de l'air humide pour un système à pression atmosphérique.

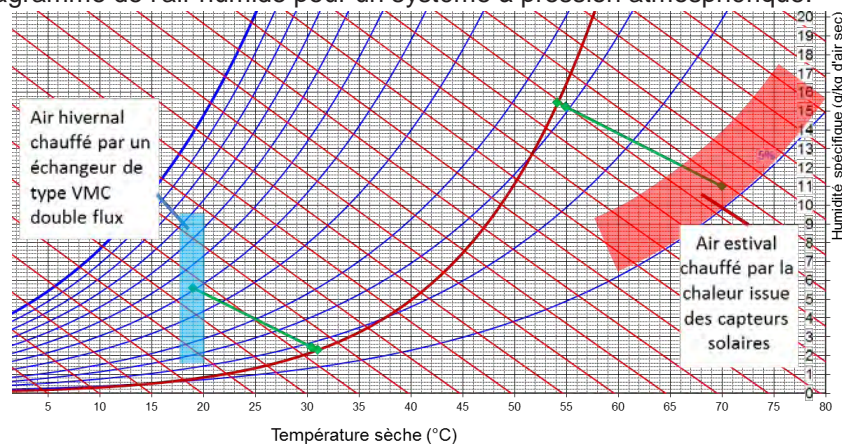


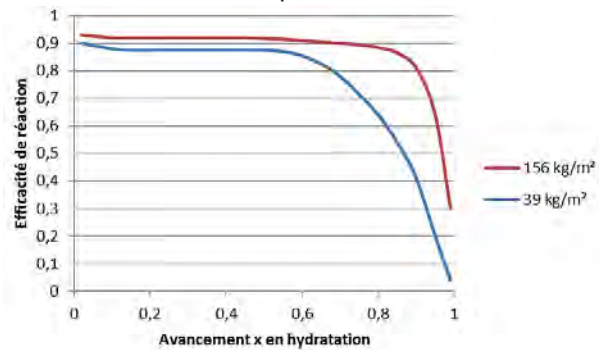
Figure 1 : Équilibre du sel SrBr<sub>2</sub> dans le diagramme de l'air humide

La **figure 1** illustre sur ce diagramme les zones représentant les caractéristiques de l'air disponible en hiver et en été, l'air hivernal étant préchauffé par un système de type VMC double flux et l'air estival étant surchauffé par la chaleur issue des capteurs solaires. Le sel SrBr<sub>2</sub> a donc été retenu pour sa capacité à réagir réciproquement avec les deux types d'air disponibles et en créant une variation de température significative. L'élaboration du modèle TRNSYS et le dimensionnement physique des réacteurs se basent tous deux sur les performances mesurées dans le cadre d'essais préliminaires réalisés sur une quantité limitée de sel. L'analyse énergétique et exergétique de la réaction ont permis de définir le concept



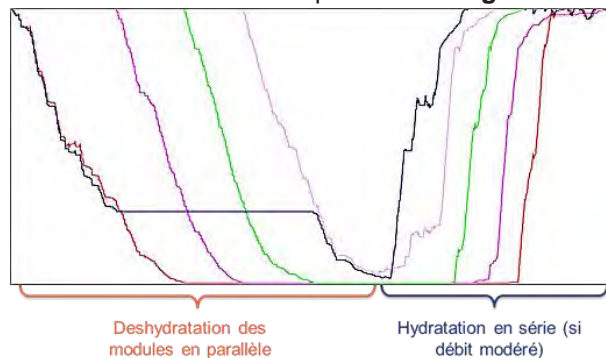
de droite de charge, reproduite sur la **figure 1** pour les deux réactions réciproques. L'intersection d'une telle droite avec la courbe d'équilibre d'un sel représente un maximum théorique en fonction des caractéristiques de température et hygrométrie de l'air entrant. La comparaison des conditions de sortie avec ce maximum définit le critère d'efficacité de réaction, dont les résultats d'essais présentés à la **figure 2** montrent une double dépendance en fonction de l'avancement de la réaction et de la masse surfacique du lit de sel.

Figure 2 : Efficacité de la réaction en fonction de l'avancement



La validation expérimentale de la théorie de la droite de charge et l'analyse de l'efficacité de réaction ont permis de modéliser finement le réacteur et de proposer une méthode de gestion d'un ensemble de 5 réacteurs selon leurs caractéristiques intrinsèques et en fonction de critères de performances annuelles calculées par le modèle de l'installation complète. Le suivi de l'état de charge des modules a été simulé sur une année et présenté en **figure 3**.

Figure 3 : Gestion de la charge et de la décharge d'un ensemble de 5 réacteurs simulés dans un système complet



Les critères de performances sont multiples et l'optimisation du système représente un compromis. Le taux d'économie d'énergie représente la différence entre le besoin énergétique et l'apport non renouvelable apporté. Les simulations montrent qu'on atteint 70% d'économie globale, dont 78% pour le chauffage seul. Le coefficient de performance, ou COP peut être interprété soit en instantané, soit sur la saison hivernale, soit sur l'année complète pour prendre en compte la consommation électrique en phase de stockage. En instantané, les simulations stationnaires montrent une forte corrélation à la température extérieure avec des valeurs entre 3 et 9 pour des températures de  $-2^{\circ}\text{C}$  à  $+10^{\circ}\text{C}$ , et sur une année complète, la simulation dynamique du système complet permet de prévoir un COP de 5,8. Les rendements sont également multiples. Si la réaction thermochimique présente exactement la même enthalpie dans les deux sens, le rendement de restitution décrit l'écart dû aux pertes thermiques entre le réacteur et l'habitation. Ce rendement est de 90% selon les simulations annuelles, notamment à cause de la présence d'un récupérateur. De la même façon en période estivale, le rendement de régénération est calculé à 72% et décrit l'écart entre l'énergie solaire des capteurs et celle transférée aux réacteurs. Il y a également un écart entre l'énergie apportée au réacteur en été et l'énergie restituée en hiver en raison des

pertes thermiques journalières cumulées sur les réacteurs eux-mêmes lorsqu'ils sont en température, ce rendement du réacteur atteint 75% selon les simulations.

Lors des saisons intermédiaires, les réacteurs peuvent être partiellement régénérés entre des périodes de chauffage, ils peuvent donc stocker sur une année plus d'énergie que leur capacité maximale instantanée. Ceci définit le taux d'utilisation qui a fait l'objet d'une optimisation par un travail sur la régulation pour atteindre 126%.

La densité énergétique volumique est également un critère majeur pour un système de stockage. Le sel sélectionné présente intrinsèquement une densité de 628 kWh/m<sup>3</sup>, lorsqu'il est sous forme d'un bloc compact. Sous une forme de lit granulaire, les porosités interne et externe des grains diminuent cette densité énergétique à 400 kWh/m<sup>3</sup>, puis à environ 211 kWh/m<sup>3</sup> en comptant les canaux aérauliques internes du réacteur tel que dimensionné dans ce projet. L'isolation thermique pénalise également la densité énergétique pour atteindre 141 kWh/m<sup>3</sup>, mais le bon taux d'utilisation permet de l'augmenter pour finir avec 178 kWh/m<sup>3</sup>.

Les simulations du système complet permettent de mettre en évidence les points critiques du dimensionnement des réacteurs et de l'installation complète de transport de chaleur. Elles montrent également la nécessité d'un compromis entre les différents critères, les rendements et COP évoluant par exemple à l'inverse de la densité énergétique.

Les modules réacteurs ont été conçus pour contenir une quantité donnée de sel qui doit pouvoir être traversée par un flux d'air selon les conditions définies par les simulations système. Plusieurs étages de stock sont nécessaires pour respecter ces conditions, avec une problématique de répartition du flux d'air d'une part sur la surface d'un étage et d'autre part entre les étages. Ces aspects de répartition des flux ont fait l'objet d'une étude par simulation CFD afin de valider la géométrie des canaux aérauliques.

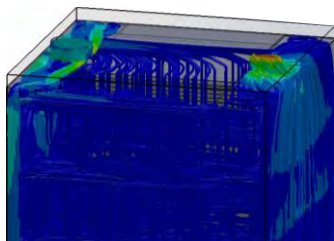


Figure 4 : Simulation CFD d'un module réacteur

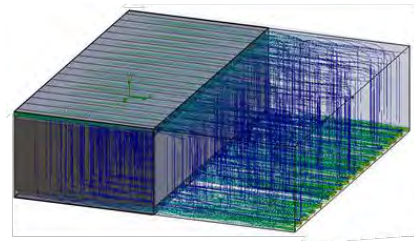


Figure 5 : Simulation CFD d'un étage de module réacteur

Compte tenu de la quantité du stock de sel thermochimique, celui-ci a été logiquement réparti en plusieurs modules pour faciliter la fabrication, le transport, l'installation et la modularité du système. Ceci implique toutefois des contraintes de distribution d'air puisque l'étude annuelle montre qu'on utilise un module tantôt seul, tantôt en série, tantôt en parallèle. Les composants aérauliques étant volumineux, une configuration originale a été définie et brevetée pour limiter l'encombrement et le nombre de composants. Le circuit aéraulique entre la zone de stockage et l'habitation a également fait l'objet d'une conception originale brevetée, il doit en effet satisfaire de nombreuses contraintes de performance, de sécurité ainsi que 5 modes de fonctionnement spécifiques : déstockage (hydratation), stockage (régénération), stockage en chaleur sensible, ventilation directe, chauffage solaire direct.

Un premier module a été fabriqué et testé sur le banc aéraulique de l'INES pour le caractériser. Les résultats montrent que les performances thermiques sont au niveau attendu, ils ont également permis d'entrevoir plusieurs pistes d'amélioration qui ont pu être mis en œuvre pour les 4 autres modules actuellement en cours de fabrication. Une partie des réseaux aérauliques est déjà réalisée, le démarrage est prévu en février 2014.





Figure 6 : Opération de remplissage d'un étage de module réacteur

Figure 7 : Maison expérimentale avec le local de stockage construit dans le cadre de ce projet



## BILAN DE VALORISATION

Deux brevets ont pu être rédigés dans le cadre de ce projet. Ils portent sur la circulation fluide pour une installation à plusieurs modules de stockage d'énergie et sur les procédés de stockage et de libération d'énergie thermique et leur application au stockage intersaisonnier de chaleur solaire. Enfin un brevet sur le système de ventilation et de chauffage d'un bâtiment à performances améliorées a été amélioré en cours de projet, en vue de l'extension internationale.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

La conception de l'installation est terminée, les travaux sont en cours de réalisation pour un démarrage prévu en février 2014. Les tests doivent durer jusqu'à la fin du projet et doivent être analysés avant fin mai 2014.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Nous avons pu préparer avec ces travaux, une collaboration européenne dans le cadre de du FP7-ENERGY.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Un article est soumis « Thermodynamic relation for thermochemical moist air reactions – a key to predict performances »



PROJETS 2012-2013

# MEONIBL

MATERIAUX D'ELECTRODES  
ORGANIQUES A BASE DE NITROXYDES  
POUR BATTERIES AU LITHIUM

AUTEUR : J-C. Lepretre

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : H3
- Laboratoires impliqués : LEPMI
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2010

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Il s'agit de développer un polymère redox à forte perméabilité ionique comme matériau de cathode pour batterie Li.

### Objectifs visés

Ce projet a pour finalité l'élaboration de nouveaux polymères organiques redox performants pour les électrodes positives de batteries au lithium. Ce projet pluridisciplinaire a pour objectif l'élaboration de matériaux organique redox à fortes densités de puissance. Au-delà du choix de la cible redox, compte tenu qu'une des limitations à l'utilisation de ces matériaux réside dans leur trop faible conduction ionique, nous avons choisi, grâce à une modification chimique des unités monomères de conférer aux polymères synthétiques d'une fonctionnalité additionnelle (conduction ionique) sans sacrifier les densités d'énergie. D'autre part, la nature filmogène du matériau permettra de s'affranchir de liants d'électrode et d'obtenir d'excellentes interfaces positive/électrolyte. De plus, la migration/diffusion de particules de matériau actif qui se produit souvent dans les électrodes positives inorganiques, affectant la durée de vie de la batterie, devrait être rendue impossible dans le cas des nouveaux polymères de haute masse. Enfin, la facilité de fabrication de ces polymères permettra de réduire les coûts et l'impact environnemental tant dans la phase d'élaboration de l'électrode, que dans le recyclage de la batterie. En parallèle de ce travail, les unités nitroxyde seront également greffées sur le carbone. La percolation électronique des cathodes de batterie étant nécessaire, la fonctionnalisation du carbone devrait permettre d'obtenir une capacité d'énergie additionnelle.

### Programme scientifique et technique

- Synthèse de différentes unités redox nitroxydes
- Étude électrochimique pour identifier les meilleurs électrophores (potentiel d'oxydation élevé, grande stabilité des formes oxydées et réduites).
- Sélection de quelques systèmes par un screening de leurs propriétés électrochimiques
- Étude des nouveaux polymères multifonctionnels d'un point de vue analytique
- Mesure de performances de 2 systèmes :
  - Batterie Li-ion à négative de graphite lithié utilisant un électrolyte immobilisé dans un support macroporeux comme référence
  - Batterie Lithium-polymère utilisant une électrode négative de lithium et un électrolyte polymère breveté

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

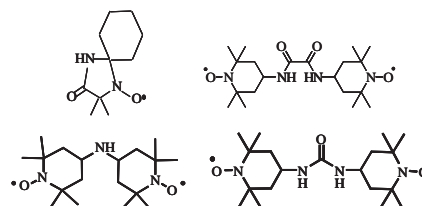
### Recrutement

Dans le cadre d'une collaboration avec le LCP (Marseille) un post doc a été recruté dont la mission a été de synthétiser différents dérivés contenant l'unité nitroxyde à l'échelle du gramme.





Schéma 1 : Structure de quelques dérivés nitroxyde synthétisés



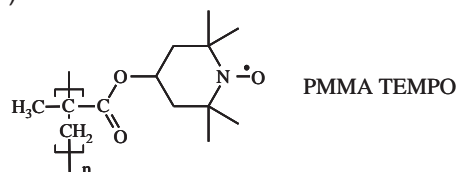
De plus, un doctorant (Sébastien Verret) a intégré l'équipe ELSA du LEPMI (directeur de thèse J.C. Lepretre) dont la mission est :

- 1) d'étudier le comportement électrochimique de ces dérivés nitroxyde,
- 2) d'élaborer des matériaux polymères redox en vue de les tester en batterie lithium.
- 3) De fonctionnaliser le carbone par une unité nitroxyde.

### Avancement des travaux

Dans un premier temps, différents composés ont été testés par voie électrochimique en vue de déterminer d'une part la réversibilité du transfert monoélectronique et d'autre part d'estimer leur potentiel d'oxydation. Dans la plupart des cas, le système redox est réversible en milieu  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1\text{M}$  perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP). Seuls les composés présentant une fonction amine ont montré une irréversibilité due à la présence de la fonction amine. Toutefois, l'ajout d'acide perchlorique qui protone l'amine permet de rendre le système parfaitement réversible. Concernant les valeurs de potentiels redox, tous les composés présentent une valeur de potentiel supérieure à celle de la littérature (de 4,0 à 4,3V comparativement à 3,7V pour le PMMA TEMPO).

Schéma 2 : Structure du PMMA TEMPO

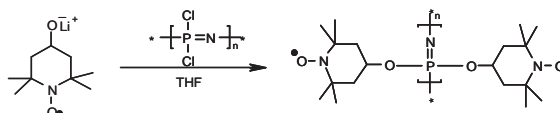


Dans ce contexte, contenu de leur relative haute valeur de potentiel d'oxydation, utilisés comme matériaux d'électrode, ces composés devraient permettre d'atteindre des valeurs de capacité massique significativement plus élevées que celles de la littérature<sup>28</sup>.

Dans un second temps, les dérivés nitroxyde ont été intégrés dans un polymère. Le choix du polymère hôte (polyphosphazène) a été effectué en considérant sa grande stabilité redox, sa bonne tenue mécanique et sa fonctionnalisation relativement aisée<sup>29</sup>. Cette fonctionnalisation a été conduite sur un dérivé nitroxyde 4-hydroxy-tétraméthyl-piperidiny N-oxyl (TEMPO), unité également utilisée dans le PMMA TEMPO. Ainsi la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature permettra de juger de la pertinence du choix de l'unité polymère hôte.

Après avoir rencontré de nombreuses difficultés de synthèse, nous sommes parvenus à optimiser la synthèse de polymère.

Schéma 3 : Synthèse du polymère polyphosphazène TEMPO



Ainsi, bien que les unités redox TEMPO présentent un encombrement stérique important, un taux de fonctionnalisation de 80% a pu être obtenu (mesuré par titrage spectrophotométrique).

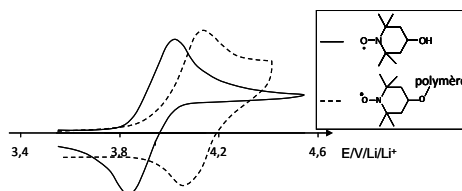
<sup>28</sup> P. Nesvadba, L. Bugnon, P. Maire, P. Novak / Chemistry of Materials, American Chemical Society, 2010, 22, 783-788.

<sup>29</sup> H. R. Allcock, and D. C. Ngo/ Macromolecules 1992,25, 2802-2810.



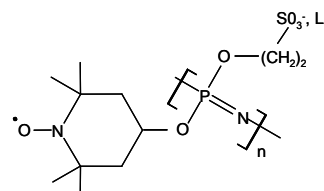
L'analyse électrochimique de ce polymère a montré que l'intégration de l'unité redox dans le polyphosphazène ne modifie pas le caractère réversible du processus de transfert d'électron. De plus, cette fonctionnalisation conduit à une augmentation de la valeur du potentiel d'oxydation du nitroxyde. Ce résultat non-attendu révèle que la fonction P-O est suffisamment attracteur d'électron pour significativement modifier la valeur de  $E^\circ$  des dérivés nitroxyde étudiés.

Figure 1 : Courbes de voltamétrie cyclique du monomère et du polymère en milieu  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1\text{M TBAP}$  sur électrode de platine (diam. 3mm),  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$



En parallèle de cette étude, nous avons également estimé l'influence de la présence d'une fonction ionique au sein du polymère. L'objectif de cette étude était de favoriser les processus de transfert d'ions couplés au transfert d'électron. Dans ce contexte, nous avons synthétisé un polymère polyfonctionnel présentant des unités redox et des fonctions ioniques.

Schéma 4 : Structure du polymère polyfonctionnel

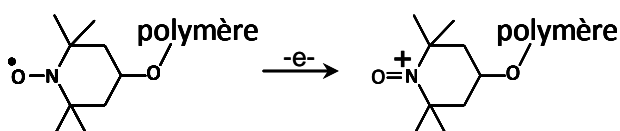


L'étude électrochimique de ce nouveau polymère semble montrer que la présence de la fonction ionique contribue à améliorer la réversibilité du processus redox. Toutefois, ces études étant, dans un premier temps, menées en présence d'électrolytes liquides ( $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1\text{M TBAP}$ ), ces résultats restent à être confirmés en milieu tout solide (électrolyte polymère solide).

Après avoir déterminé le comportement électrochimique des polymères redox, différents tests en batterie ont été effectués. Ces tests ont été effectués en cellule Swagelok, en présence d'un électrolyte usuellement utilisé dans ce contexte ( $\text{LiTFSI} + 1\text{M}$  en milieu carbonates) avec des vitesses de charge modérées ( $C/20$ ). Les premiers résultats obtenus en batterie, montrent d'une part que les polymères présentent de très faibles capacités massiques et que d'autre part nos polymères jouent le rôle de navette redox.

Nous avons pu démontrer que ce résultat négatif est dû en grande partie à la trop grande solubilité du matériau à l'état oxydé. En effet, après avoir oxydé les unités nitroxyde en oxoammonium, la polarité du polymère est fortement modifiée favorisant sa solubilisation dans l'électrolyte liquide. Ainsi le polymère oxydé peut très rapidement diffuser vers l'électrode de lithium pour être réduit (en nitroxyde), contribuant à consommer irréversiblement le matériau d'électrode.

Schéma 5



Dans le but de contourner cette étape de dissolution électroinduite, nous avons intégré une fonction polymérisable dans le polyphosphazène fonctionnalisé. L'objectif ici, est, après avoir déposé le matériau redox sur l'électrode, de réticuler ce polymère (par un processus thermique) pour le rendre insoluble.

Les premières étapes de synthèse ont permis d'intégrer différentes fonctions post polymérisables telles que allyl éther, vinyl éther. Après avoir effectué de nombreux tests de



post polymérisation, nous avons démontré que la présence de l'unité nitroxyde inhibe partiellement voire totalement dans certains cas (par réaction de transfert) le processus de post polymérisation. Une même conclusion a été identifiée en utilisant un nitroxyde modifié par ce type de fonction post polymérisable. Pour contourner ce problème de réaction compétitive (réaction de transfert), nous avons tenté de préparer des unités nitroxyde modifiées par des fonctions polymérisables par voie cationique, mais faute de temps cette stratégie n'a pas pu être entièrement finalisée.

Toutefois, malgré les problèmes rencontrés, les données électrochimiques obtenues sur électrode à cavité ont montré que pour certains polymères, la dissolution oxydative des matériaux pouvait être fortement ralentie<sup>30</sup>.

En parallèle de ce travail, nous avons tenté de fonctionnaliser le carbone (additif percolateur électronique de la cathode) par des fonctions nitroxydes. Contrairement à la littérature qui envisage l'utilisation de sels de diazonium, nous avons choisi de suivre la voie azoture qui par un simple processus thermique (180°C) permet de fonctionnaliser la surface du carbone.

## PERSPECTIVES

Les premiers résultats prometteurs laissent augurer des perspectives intéressantes. La nouvelle thématique développée au sein du LEMPI dans le cadre de NEOMBIL, nous a permis de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Ainsi, cette meilleure compréhension nous a permis de mieux cibler la nature du centre redox et du type de monomère post polymérisable. D'autres polymères nanostructurés seront élaborés en vue de développer des matériaux redox performants.

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Le projet NEOMBIL nous a permis de nous rapprocher de l'équipe SIMAP et notamment O. Lebacqz qui grâce à ses compétences dans le domaine de la modélisation, nous a apporté des informations complémentaires à celle que nous avons pu établir par les méthodes de caractérisations classiques (électrochimie et spectroscopie).

Cette collaboration est devenue récurrente entre le LEMPI et le SIMAP et devrait prochainement permettre le dépôt de projets entre ces deux laboratoires dans le contexte « matériaux organiques redox ».

---

<sup>30</sup> L'ensemble de ce travail devrait donner lieu à un dépôt de brevet (en collaboration avec Solvay)



PROJETS 2012-2013

# FLEXIBAT

REALISATION DE BATTERIES SOUPLES  
AU LITHIUM SUR PAPIER PAR  
PROCEDE D'IMPRESSION

AUTEURS : O. El Baradai, D. Chaussy, D. Beneventi, Y. Bultel,  
F. Alloin, R. Bongiovanni

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : H4
- Laboratoires impliqués : LGP2, LEPMI, Politecnico di Torino
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2011

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

In the last years the European research and innovation policy has highlighted the strategic role of new applications for materials derived from the biomass and low-cost energy storage/management systems by supporting research networks aimed at: i) using cellulose fibres, micro fibrils and nano-whiskers for manufacturing new functional materials/products for packaging (SUSTAINPACK, FLEXPACKRENEW), ii) using nanotechnologies for increasing the exploitation of vegetal biomass in material science (SUNPAP), iii) developing new materials and processes for manufacturing large area/low cost energy storage devices (FACESS, GREENBAT, MULTILAYER), iv) finding efficient solutions for on-board powering and energy-management in mobile devices (E-STARS, HELIOS, SUPERLION).

A typical Li-ion cell consists of thick (~100  $\mu\text{m}$ ) cathodes cast on a thin (~10  $\mu\text{m}$ ) Al foil current collector. The composite cathode can contain  $\text{LiCoO}_2$ , as the active material, carbon black (which can provide electronic conductivity throughout the layer) and a synthetic polymer as binder (PVDF). A thin separator, either polymeric, gel-type or a porous membrane impregnated with a Li salts solution which provide electrical isolation from the anode and ionic conductivity for the transport of Li ions between the cathode and anode during charge and discharge. Despite the good electrochemical performances of commercial Li-ion batteries, their massive diffusion (driven by the ever increasing demand of low-cost energy storage systems) and sustainable use/disposal is still limited by three main factors:

- Active materials and process additives toxicity (in particular  $\text{LiCoO}_2$ , NMP, PVDF).
- The low throughput of actual Li-ion cell production technologies.
- Solvent evaporation and leakage (or even battery explosion) during high current rate charge/discharge cycles in liquid electrolyte Li-ion cells.
- In order to address these limitations, in the last decade research considerable efforts have been focused on:
  - The development of new, low toxicity cathodic materials (i.e.  $\text{LiFePO}_4$ ), binders (i.e. cellulose derivatives) and electrolytes (i.e. ionic liquids).
  - The use of water-soluble/dispersible binders for cathode/anode casting from aqueous slurries.
  - Battery assembly using conventional printing technologies to improve process productivity.
  - The development of gel-polymer or solid electrolytes to reduce/suppress electrolyte leakage.

Nevertheless, today, at the onset of the electric power train era, most of the aforementioned limitations remain a challenge to fulfil the huge demand in electrochemical energy storage devices expected for the near future.

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

The workplan of this project can be summarized in three main stages :

**1)** The crucial step in Li-ion battery assembly is electrolyte incorporation and cell sealing in an anhydrous environment. This aspect appears even more important when considering that using conventional printing technologies; the electrochemical cell is assembled by the sequential deposition of layers composed by the active materials. The proposed use of water-



based active inks for battery printing is in contrast with the need to incorporate the electrolyte in the absence of water. Battery printing and electrolyte incorporation should be performed in two separate operations. The objective of this stage was to identify an optimal printing technology and potential battery assembly strategies in order to insure electrolyte incorporation and battery sealing in the absence of residual water.

2) After identification of the optimal printing technology, reference anodic, cathodic materials, binders and electrolyte were identified and used for the formulation of printing inks matching with the specific requirements (viscosity, dry solids content, ...) of the selected printing technology. Anode and cathode inks were printed on paper substrate and characterized. Physical and electrochemical characterizations were performed to evaluate performances of printed electrodes and battery. After the identification of optimal ink formulations multilayer structures were deposited and tested on half cells;

3) The last stage of the project was focused on battery printing, water removal by mild thermal treatment in vacuum and complete cell testing. Recto/verso printing of 'cathode' and 'anode' layers on a paper sheet was proposed and physical and electrochemical characterizations were performed.

This work can be divided in three parts focused on:

- Development and characterization of negative electrode (anode)
- Development and characterization of positive electrode (cathode)
- Development and characterization of full printed cell

#### Development and characterization of negative electrode (anode)

In this work we showed how cellulose derivatives and a conventional printing process such as screen printing, can be used in the manufacturing of negative electrodes for lithium ion batteries by using carboxy methyl cellulose (CMC) and micro fibrillated cellulose (MFC) as binder and reinforcement respectively, and water as solvent. We demonstrate the feasibility of inks adapted for screen printing process. These inks exhibit an ideal rheology behavior for the suitable printing process, as demonstrated by steady state, oscillatory and thixotropic measurements. Electrodes were printed onto cellulose paper and characterized by physical and electrochemical investigations. The obtained results confirm how cellulose based components and printing process can be combined to obtain environmental friendly and up scalable negative electrodes as showed in **figure 1a**. The last part of this work was dedicated to improve the anode performance. A calendering process was performed in order to improve electronic conductivity and to reduce porosity of electrodes. A progressive increase of conductivity and electrochemical properties was observed for all pressure values tested. As example reversible capacity at the first cycle rises from about 100 mAh/g for not calendered electrode, to 315 mAh/g for high calendered electrode (**figure 1b**).





Figure 1a : Image of printed anode electrode

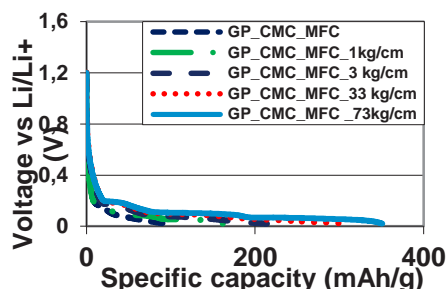


Figure 1b : Specific capacity as function of calendering conditions.

These results are in agreement with values reported in literature for pressed negative electrodes. Electrochemical impedance results confirm our explanation related to an improvement of contacts between particles and thus a better electronic conductivity.

### Development and characterization of positive electrode

In this subchapter flexible cathode were manufactured by screen printing technique. Firstly water and cellulosic based ink were formulated. A study to find the optimal content of carbon black was carried out. Results showed that 27% of carbon black content allows to obtain an optimal electronic conductivity of  $35 \pm 2$  S/m. Rheological study reveals how components affect the flow properties of the ink and allows to obtain an optimized formulation suitable to be printed with a screen printed process as showed in **figure 2a**. Physical characterizations were performed and point out that the printed cathode have good characteristics in terms of porosity and roughness. Electrochemical properties confirmed a good and stable cycling behavior of the cathode. A retention capacity of 70% even at high current rate was obtained and a stability of electrochemical properties was measured for more than 150 cycles at a current rate of C/5 as showed in **figure 2b**.

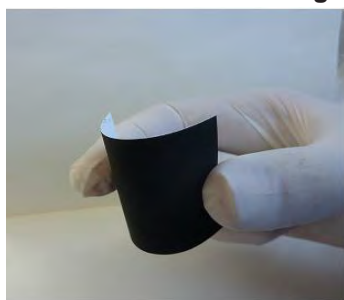


Figure 2a : Image of printed cathode electrode

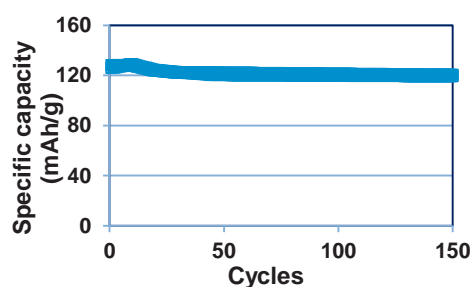


Figure 2b : Specific capacity as function of cycles

In order to enhance properties, a calendering strategy was proposed as suggested for anode electrodes. Physical properties were enhanced, over all in terms of electronic conductivity and porosity by passing from a value of  $35 \pm 2$  S/m and  $69 \pm 5$  % for a not calendered electrode to  $108 \pm 13$  S/m and  $46 \pm 2$  % for a high calendered electrode. By contrast electrochemical properties were enhanced just at low calendering pressure due to the limited diffusion of lithium ions within the electrode.

### Development and characterization of full printed cell

In this subchapter full printed cells were manufactured by proposing a new assembling strategy based on recto – verso printing of components onto a cellulosic substrate. This



strategy combines the advantages of conventional assembling approaches by reducing the number of printed layers and by optimizing the mean path of lithium ions inside the cell. An image of the full printed cell before sealing in “coffee bag” foils is presented in **figure 3a**. Full printed cell exhibits a thickness of  $215 \pm 9 \mu\text{m}$ , comparable with other cell reported in literatures. Electrochemical results showed how charge and discharge reactions are reversible and stable at different current rates. Chronopotentiogram in **figure 3b** shows that the mechanisms of oxidation and reduction are stable and reproducible during the time at different current rates. Galvanostatic results exhibit a progressive reduction of charge/discharge capacity when current rate increases from a value of 64 mAh/g at a current rate of C/10 until 31mAh/g at C. In term of performance a progressive reduction of specific capacity was measured as function of cycles with increase of coulombic efficiency at values higher than 96% after the first six cycles.

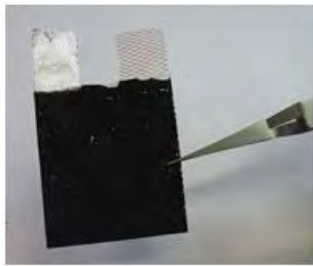


Figure 3a : Image of printed cathode electrode

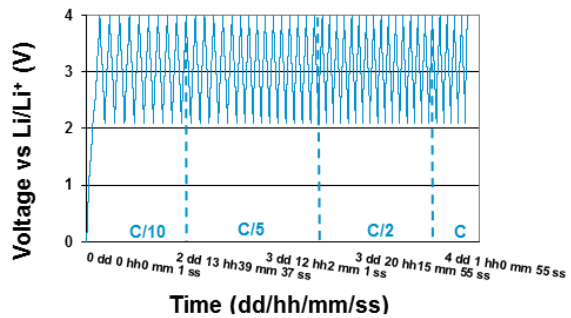


Figure 3b : Specific capacity as function of cycles

## BILAN DE VALORISATION

Dépôt d'un brevet (n° 13 56009) « Procédé d'impression ou de dépôt par atomisation pour la préparation d'une électrode flexible supportée et la fabrication d'une batterie lithium-ion »

## PERSPECTIVES

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Après le dépôt du brevet, 3 publications devraient être rédigées.





PROJETS 2012-2013

# WETBAT

PROCEDE DE REALISATION DE  
MICROBATTERIE TOUT SOLIDE EN  
VOIE HUMIDE

AUTEUR : H. Porthault

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : H6
- Laboratoires impliqués : Liten/DTNM/LCMS
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juillet 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les microbatteries au lithium offrent de nouvelles perspectives dans des domaines très diversifiés (étiquettes RFID, assistance médicale, sécurité internet, etc.) et elles contribuent au développement durable comme alternative aux piles au mercure utilisées dans les équipements électroniques. Actuellement, les microbatteries de l'état de l'art sont principalement réalisées par des dépôts sous vide de type PVD mais de nombreuses applications (capteurs autonomes, étiquettes RFID, etc.) se heurtent à un défi d'intégration: réduire les dimensions tout en maintenant des performances électriques élevées. Dans ce cas, des couches de matériau beaucoup plus épaisses sont nécessaires et la faible vitesse de dépôt des techniques PVD (~10nm/mn) rendent les procédés de réalisations longs et coûteux. Une autre solution envisagée pour améliorer les performances est de réaliser les microbatteries sur des substrats 3D ou texturés afin d'augmenter la surface développée des systèmes. Cependant, les techniques de dépôt classiques PVD ne permettent pas de réaliser des dépôts conformes sur ce type de substrat.

Le projet WetBat vise à lever ces difficultés en développant une technologie permettant de réaliser des microbatteries tout solide avec un procédé en voie humide (wet) à moindre coût et présentant de fortes capacités grâce à l'utilisation de couches épaisses. Dans le cadre du projet, les études sont uniquement menées sur des substrats plans mais les techniques de dépôt étudiées pourraient aussi être transposables au dépôt sur des substrats architecturés, ce qui permettrait d'atteindre une surface développée beaucoup plus importante. Une capacité de 4mAh/cm<sup>2</sup> est visée. Pour cela, les actions suivantes sont menées:

- Développement d'un procédé d'électrodépôt de LiCoO<sub>2</sub>
- Développement d'un procédé d'électrolyte tout solide déposé par voie wet
- Développement d'une architecture globale d'un composant intégrant les 2 étapes précédentes et le packaging

L'originalité de l'approche consiste notamment dans la combinaison de deux technologies innovantes (électrodépôt en voie hydrothermale et électrolyte tout solide en voie humide) permettant d'obtenir à la fois des capacités surfaciques élevées en gardant un caractère tout solide à la structure finale et un procédé de fabrication moins coûteux.

Une thèse, déjà réalisée au sein du laboratoire, a permis de mettre en évidence l'intérêt de l'électrodépôt en voie hydrothermale pour le dépôt de matériau d'électrode mais aucune intégration n'a pu être réalisée (rugosités importantes des couches, présence d'impuretés en fin de dépôt, etc.). Le travail a donc consisté à modifier les paramètres de synthèse pour améliorer l'état de surface du dépôt.

L'étude de l'électrolyte a dès le début présenté plus de difficultés car c'est une thématique nouvelle pour notre laboratoire et nous avons dû commencer par nous familiariser avec le sujet. D'autre part, dans l'état de l'art sur les électrolytes ionogels, relatant uniquement leur utilisation pour les batteries standards et donc pas sous forme de couches minces, les études rapportent un phénomène de rétraction important lors de la polymérisation qui peut être problématique pour l'intégration en empilement tout solide (perte d'adhésion, arrachement d'une partie de la cathode, etc.) ainsi qu'un manque de stabilité face au lithium métallique. Cependant, ces électrolytes présentent une très bonne stabilité thermique (au-delà de 300°C) et des conductivités ioniques importantes peuvent être espérées. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier ce type d'électrolyte, ainsi que les électrolytes



polymérisables sous rayonnement UV. Basés sur le même principe, la polymérisation est ici contrôlée par une insolation sous UV et non par l'humidité de l'air ambiant.

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

Ce projet a permis d'améliorer considérablement l'aspect de surface des dépôts réalisés par électrodépôt en voie hydrothermale. Pour cela plusieurs voies ont été étudiées. Tout d'abord, l'influence d'une agitation magnétique a été évaluée. Il s'agissait de trouver un compromis pour obtenir une bonne homogénéisation de la solution sans avoir d'effets négatifs sur le dépôt (apparition de lignes de champ, etc.). L'utilisation d'un co-solvant a aussi été testée. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'ajout d'éthanol qui a notamment permis d'éliminer les aspérités de surface ainsi que la majorité des impuretés de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentes dans le film, même à des températures de dépôt élevées. L'influence des différents paramètres de dépôt tels que la densité de courant, la température ou le temps de dépôt ont aussi été étudiées. Ainsi, nous avons pu déterminer que l'orientation préférentielle des films déposés pouvait être modulée en faisant varier la densité de courant, de faibles densités de courant menant à une orientation préférentielle (101) alors qu'une orientation (104) est obtenue en augmentant la densité de courant.

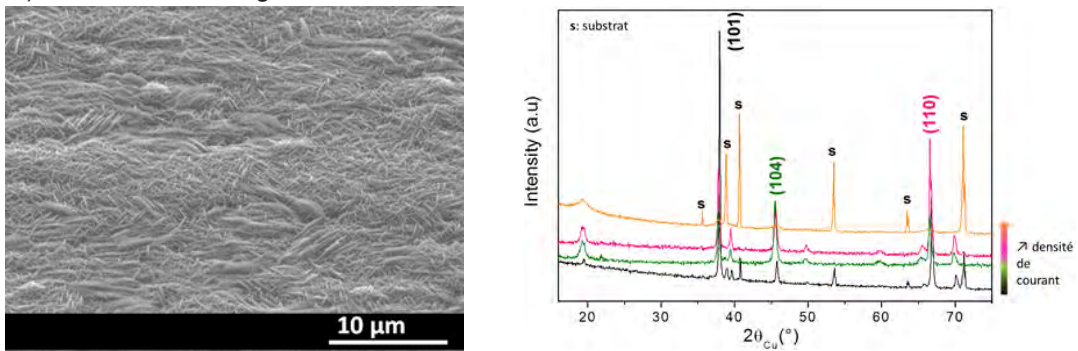


Figure 1 : Cliché MEB d'un dépôt obtenu dans un mélange ethanol/eau ; diffractogrammes RX de dépôts réalisés à différentes densités de courant

L'utilisation d'un recuit modéré ( $\ll 500^\circ\text{C}$ ) a aussi permis d'améliorer les performances électrochimiques des films obtenus et de se rapprocher de la théorie ( $69\mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$ ). Cependant, l'intégration du dépôt de  $\text{LiCoO}_2$  couches épaisses (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) a entraîné de nouvelles problématiques d'adhésion du dépôt sur le substrat. En effet, le fait d'avoir un dépôt épais entraîne des contraintes mécaniques beaucoup plus fortes que dans le cas d'un dépôt de quelques  $\mu\text{m}$ . Une optimisation des conditions de synthèse et de recuit a donc été nécessaire, elle a permis de mettre en avant des paramètres de dépôt optimum permettant la réalisation d'un film homogène et adhérent d'environ  $30\mu\text{m}$ .

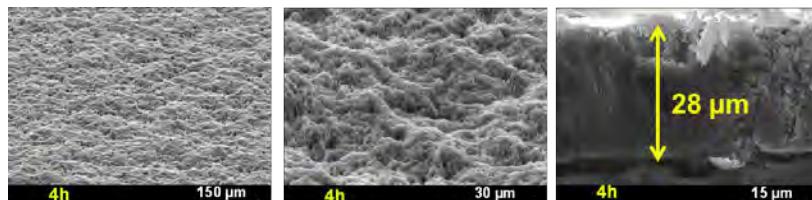


Figure 2 : Observations MEB du dépôt réalisé en double face

Une optimisation du montage en batterie 'pochette' (notamment de l'épaisseur de lithium métal en électrode négative) a ensuite été réalisée. Les résultats électrochimiques en électrolyte liquide (électrolyte standard organique avec un sel de lithium  $\text{LiPF}_6$ ) ont mis en



avant de très bonnes performances électrochimiques du dépôt, proches de la théorie. Les meilleurs modules réalisés ont atteint  $3,6\text{mAh/cm}^2$  (contre  $0,5\text{mA/cm}^2$  sur les premiers modules non optimisés).

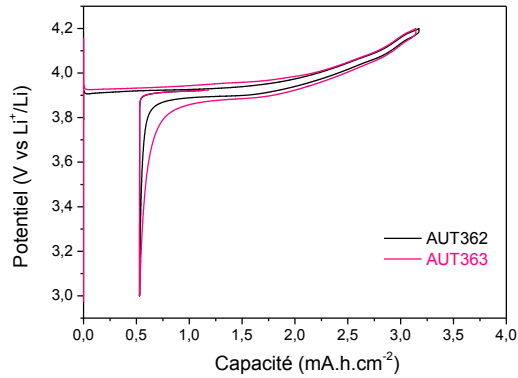


Figure 3 : Electrode avant montage en batterie pochette, courbe de cyclage obtenue à partir de l'électrode précédente

Le deuxième volet de ce projet a été l'étude du dépôt par voie humide d'un nouveau matériau d'électrolyte. Cette étude a tout d'abord commencé par l'étude des liquides ioniques seuls. Elle a permis de mettre en avant les bonnes performances en termes de stabilité électrochimique de la famille des cations piperidinium. L'influence de la longueur des chaînes alkyl associées au noyau piperidinium a elle aussi été étudiée. Elle a montré que plus l'une des chaînes alkyl associées au noyau cyclique est longue, plus le liquide ionique est stable dans la gamme de potentiel 3-4,2V vs Li<sup>+</sup> (tests réalisés en pile bouton LiCoO<sub>2</sub>/Elyt/Li métal). Ceci est visible sur la **figure 4**. Pour les chaînes carbonées courtes (PIP13 et PIP14), la différence entre la capacité en charge et en décharge augmente avec le cyclage. Cette évolution témoigne de réactions parasites au cours des étapes de charge/décharge de la batterie probablement dues à la dégradation de l'électrolyte, ici le liquide ionique. A l'inverse, pour les chaînes carbonées plus longues (PIP15 et PIP16), les capacités de charge et décharge sont équivalentes.

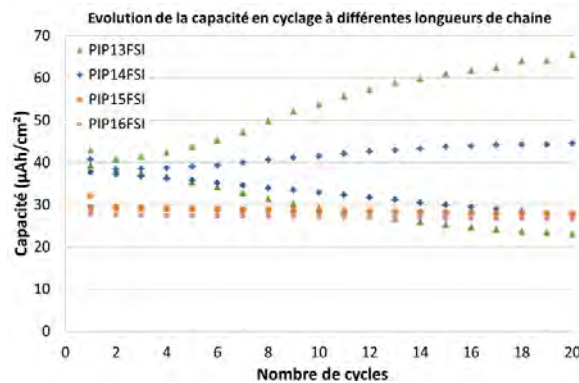


Figure 4 : Évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour différents liquides ioniques à 0,5mol/L de LiFSI

L'étude du matériau hôte, matrice de silice dans le cas des ionogels, a montré une rétraction importante au séchage de ce type de matériau, qui pourrait être gênante pour son intégration dans un système complet. Cependant, cette étude a été menée sur des matériaux bulk,



c'est-à-dire de taille millimétrique voir centimétrique, alors que la taille finale sera micrométrique. Il est donc possible que le matériau ne polymérise pas de la même façon dans le cas de couches minces. Les électrolytes réalisés à base de polymères réticulables sous UV ont quant à eux montré une grande facilité de mise en œuvre, avec notamment un contrôle précis de la polymérisation par la quantité de rayonnement UV émis. Cependant, aucune des deux pistes n'a pu aboutir à une solution satisfaisante, tant d'un point de vue mécanique qu'électrochimique.

L'étude unitaire de chaque élément composant le ionogel, c'est-à-dire de la charge en liquide ionique d'une part et de la matrice (silicate ou UV) d'autre part, nous a permis d'apporter des éléments de compréhension pour chaque composant. Cependant, les propriétés du ionogel final ne sont pas la somme des propriétés de ses différents composants, notamment par des effets de confinement par exemple. Ces phénomènes rendent beaucoup plus complexe l'optimisation de la formulation de l'électrolyte.

## BILAN DE VALORISATION

Ce projet a donné lieu à une présentation orale à la conférence ISE de Septembre 2013, à Santiago de Querétaro (Mexique) intitulée : « LiCoO<sub>2</sub> thin film deposition for lithium microbatteries: the promising electrochemical-hydrothermal route ».

## PERSPECTIVES

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Ce projet a permis de mettre en avant l'intérêt de ces nouvelles techniques de réalisation en voie humide alors que le savoir faire de notre laboratoire était essentiellement centré sur les dépôts sous vide.

Un nouveau post-doctorat va commencer en janvier 2014 pour continuer l'étude sur l'électrodépôt en voie hydrothermale, notamment le passage d'une géométrie planaire à des géométries 3D de type substrats texturés permettant d'atteindre des surface développées beaucoup plus importantes.

La partie concernant l'électrolyte étant beaucoup plus complexe, nous avons démarré une thèse sur le sujet en Novembre 2013. Cette thèse a reçu un financement CFR et est co-encadrée par Sylvain Franger de l'Université Paris Sud XI.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Une proposition de brevet est actuellement à l'étude sur les résultats obtenus au cours de ce projet.

Une publication a été soumise à la revue « Journal of Power Sources » sur l'optimisation des paramètres de dépôt, notamment l'intérêt du co-solvant éthanol et les performances électrochimiques obtenues.



PROJETS 2012-2013

# SOLIS

## STRUCTURES ORDONNEES POUR ACCUMULATEURS LITHIUM/SOUFRE

AUTEURS : S.Liatard, C. Barchasz, J. Dijon

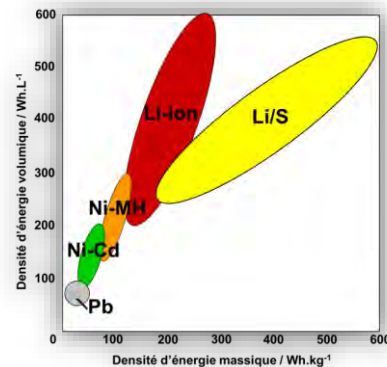
- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : H7
- Laboratoires impliqués : Liten/DEHT/LMB et DTNM/LCRE
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Octobre 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

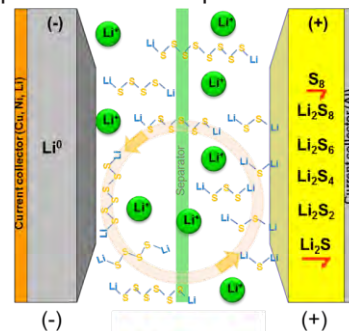
Dans l'optique d'étendre l'autonomie des véhicules électriques et autres applications embarquées, les recherches se tournent actuellement vers l'utilisation de nouvelles technologies à base de lithium, qui offrent des potentialités supérieures aux systèmes Li-ion actuels. Dans ce contexte, la technologie lithium/soufre (Li/S) constitue une alternative particulièrement intéressante, faisant l'objet depuis quelques années d'une attention toute particulière. Cette technologie devrait permettre, à terme, d'atteindre des densités d'énergie de  $500 \text{ Wh kg}^{-1}$  à  $600 \text{ Wh kg}^{-1}$ , grâce à la capacité de stockage massique très importante du soufre. Ainsi, l'utilisation de ce genre de système pourrait permettre, s'il arrive à maturité, d'obtenir plus du double de l'autonomie obtenue avec un système lithium-ion à poids constant de batteries (**Figure 1**). L'intérêt d'un tel système vient également de l'utilisation de soufre élémentaire en tant que matériau actif, qui présente l'avantage d'être à la fois abondant et bon marché par rapport aux matériaux conventionnels du lithium-ion.

Figure 1 : Comparaison des ordres de grandeur des densités d'énergie de différentes technologies de batteries. Le système Li/S permettrait de doubler, voire de tripler, la densité d'énergie massique par rapport au Li-ion



Le mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S n'est pas classique, puisqu'il ne s'agit pas de réactions d'insertion, de conversion, ni d'alliage, comme il est le cas dans les accumulateurs lithium-ion. Au contraire, la matière active passe successivement de l'état solide à l'état soluble, en fonction de l'état de charge de l'accumulateur. A l'état chargé, la matière active est à l'état solide dans l'électrode, sous forme de soufre élémentaire ( $S_8$ ). Au cours de la décharge, le soufre élémentaire est réduit, la molécule  $S_8$  s'ouvre par rupture d'une liaison disulfure, et réagit avec le lithium. Il y a alors formation de chaînes linéaires de polysulfures de lithium de formule générale  $Li_2S_n$ , solubles dans l'électrolyte. La longueur de la chaîne de polysulfures est réduite au cours de la décharge, jusqu'à la formation de sulfure de lithium ( $Li_2S$ ). Insoluble dans l'électrolyte organique, il précipite à l'électrode positive.

Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li/S



Ce mode de fonctionnement induit des limitations notoires et propres au système Li/S, raison pour laquelle la technologie Li/S n'est pas commercialisée à l'heure actuelle. Ces limitations sont liées :

- Au caractère isolant du soufre élémentaire ( $\sigma = 5.10^{-30}$  S cm<sup>-1</sup> à 25°C) : les performances en puissance des cellules Li/S sont actuellement limitées
- Au caractère partiellement soluble du soufre élémentaire entraînant l'autodécharge des cellules Li/S
- Au caractère soluble des intermédiaires polysulfures entraînant l'autodécharge des cellules Li/S, la mise en place d'un mécanisme navette, une chute de l'efficacité coulombique ainsi qu'une perte de capacité en cyclage
- Au caractère insoluble et isolant du Li<sub>2</sub>S, qui passive l'électrode positive en fin de décharge et qui est responsable de la capacité de décharge pratique bien en deçà de la théorie
- A l'utilisation d'une électrode négative de lithium métal, connue pour sa formation de dendrites et ses problématiques de sécurité.

Actuellement, de nombreuses études portent sur le développement des matériaux d'électrode positive,<sup>31</sup> l'élaboration de composites carbone/soufre,<sup>32</sup> l'encapsulation de la matière active dans des matrices carbonées<sup>33</sup> ou polymères.<sup>34</sup> L'objectif commun de toutes ces études vise à contenir le soufre élémentaire et les polysulfures de lithium à l'électrode positive. Via la réalisation de composites ou via l'ajout de particules permettant d'adsorber le soufre à l'électrode positive, les auteurs espèrent supprimer la dissolution de la matière active ainsi que sa fuite dans l'électrolyte. Cependant, une majorité de ces études met en avant un effet limité du confinement du soufre à l'électrode positive sur les performances électrochimiques du système. Une partie des auteurs s'accordent d'ailleurs à dire que le soufre, de même que les polysulfures de lithium, finissent par se détacher de l'électrode positive, et se solubiliser dans l'électrolyte. L'approche proposée dans ce projet diffère des nombreuses études menées actuellement sur le sujet, dans le sens où elle tend à supprimer l'introduction de soufre dans la composition de l'électrode positive et à maximiser la dissolution des espèces soufrées dans l'électrolyte. L'idée est d'introduire la source de soufre sous forme soluble dans l'électrolyte (i.e. sous forme de polysulfures de lithium, appelé également catholyte). Dans ce cas, l'électrode positive ne contient plus de source de soufre élémentaire au moment du montage de l'accumulateur, ni même de liant polymère ou d'additif conducteur électronique. Une structure rigide, poreuse et conductrice électronique peut alors faire office d'électrode positive. L'utilisation de telles structures en tant que matériau d'électrode positive confère à cette dernière une surface spécifique très importante, qui permet de retarder sa passivation et d'augmenter la capacité de décharge des accumulateurs Li/S. De même, le choix de matériaux robustes permet de pallier les changements d'état de la matière active en cyclage et d'améliorer la cyclabilité des accumulateurs. Ce projet se propose d'étudier une nouvelle architecture d'électrode positive pour accumulateurs Li/Soufre. Ces électrodes positives sont formées de nanotubes de carbone alignés verticalement sur un feuillard d'aluminium. L'intérêt de ces collecteurs de nanotubes est de mettre à profit leur forte conductivité électronique, leur surface spécifique importante et leur bonne tenue mécanique. Des travaux avaient été initiés au cours d'une

<sup>31</sup> Y. Cui et al., Nat. Comm., 4 (2013) 1331

<sup>32</sup> K. Amine et al., Nano Lett., 13 (2013) 4642

<sup>33</sup> H.D. Abruña et al., J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 16736

<sup>34</sup> Y. Cui et al., PNAS, 110 (2013) 7148



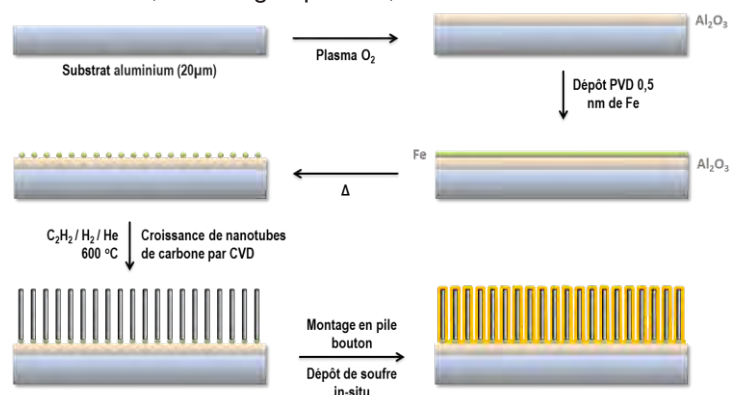


thèse qui s'est terminée en 2011, qui ont donné lieu à une publication<sup>35</sup>. Les premières électrodes à nanotubes de carbone (NTC) réalisées lors de ces travaux préliminaires comprenaient un substrat en silicium, surface sur laquelle la croissance des nanotubes est habituellement réalisée au laboratoire. Or les premiers accumulateurs testés avec ces collecteurs ont montré des caractéristiques prometteuses en termes de capacité, mais possédaient une forte polarisation qui traduit une résistance interne importante. De plus, les substrats de silicium sont relativement lourds et trop rigides pour envisager leur utilisation à long terme dans des batteries. Ainsi, il a été choisi de développer des substrats de nanotubes de carbone alignés verticalement sur feuillard d'aluminium, ce dernier étant un matériau collecteur de courant connu pour sa bonne conductivité électronique, son faible poids et son utilisation répandue dans les batteries au lithium. Dans le cadre de ce projet, les électrodes de nanotubes de carbone ont été développées et préparées au laboratoire. Celles-ci sont ensuite testées en accumulateurs Li/S. Dans un premier temps, les paramètres de croissance des nanotubes ont dû être optimisés pour être rendus compatibles avec l'utilisation d'un feuillard d'aluminium. Dans un second temps, les conditions de croissance ont été modulées afin d'optimiser la hauteur des tubes vis-à-vis des performances électrochimiques des accumulateurs Li/S.

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

La première étape du projet a consisté en la transposition des conditions de croissance des nanotubes, bien connues pour les substrats silicium, à des feuillets d'aluminium. Ces modifications prennent principalement en compte la température de fusion de l'aluminium (660°C), largement inférieure à celle du silicium (1414°C), ce qui implique donc une diminution des températures de croissance des nanotubes. Le procédé de croissance est décrit dans la **figure 3**. Les électrodes sont réalisées de la manière suivante : le substrat d'aluminium, un feuillard classiquement utilisé dans les batteries, est légèrement oxydé dans un premier temps, l'alumine formant alors une barrière de diffusion efficace pour le futur dépôt de catalyseur. Cette couche mince de catalyseur de fer (Fe) est déposée par PVD (Physical Vapor Deposition), une technique de dépôt lente et directionnelle qui permet, grâce à l'utilisation d'un masque mécanique placé entre la source de fer et l'échantillon, de dessiner avant même la croissance des nanotubes, les futures électrodes de 14 mm de diamètre (**figure 4**). Les feuillets sont ensuite placés dans la chambre de croissance CVD (Chemical Vapor Deposition) des nanotubes de carbone. La croissance est réalisée à 600°C, en présence des précurseurs gazeux C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, et d'un gaz porteur, l'hélium.

Figure 3 : Procédure de croissance des tapis de nanotubes de carbone. Le substrat de départ est un feuillard d'aluminium couramment utilisé comme collecteur de courant dans les batteries. Après la croissance, l'électrode est introduite dans un accumulateur, et le soufre est déposé lors de la charge



<sup>35</sup> C. Barchasz *et al*, *J. Power Sources*, **211** (2012) 19



Dans un premier temps, les tapis de nanotubes réalisés atteignaient 20  $\mu\text{m}$  de hauteur, une valeur certes éloignée des 800  $\mu\text{m}$  atteignables sur silicium avec ce type de structure, mais néanmoins suffisante pour réaliser des premiers tests dans un accumulateur.

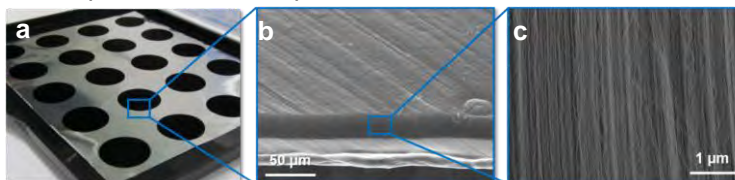


Figure 4 : a) Photographie d'un ensemble d'électrodes après croissance des NTC sur un feuillard d'aluminium. B) et c) images MEB de la structure du tapis de NTC

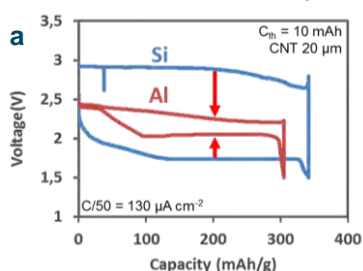


Figure 5a : Profil de charge-décharge de deux accumulateurs Li/S comportant des électrodes à base de NTC sur silicium (bleu) et sur aluminium (rouge)

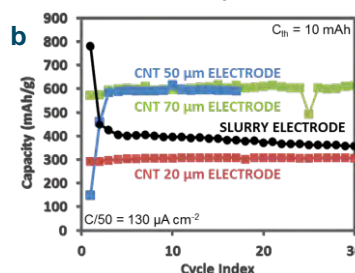


Figure 5b : Courbes de cyclage de différents accumulateurs Li/S : avec électrode composite (noir), avec des NTC sur aluminium de différentes hauteurs  $\rightarrow$  20  $\mu\text{m}$  (rouge), 50  $\mu\text{m}$  (bleu) et 70  $\mu\text{m}$  (vert)

Ces tapis de nanotubes ont permis d'atteindre une capacité de 300  $\text{mAh.g}^{-1}$ , loin de la valeur théorique du soufre de 1675  $\text{mAh.g}^{-1}$ , mais très stable au cours des cycles. Cette stabilité, caractéristique de l'utilisation de collecteurs de courant poreux et robustes en tant qu'électrode positive de cellules Li/S, n'a jamais pu être atteinte avec une électrode composite (électrode conventionnelle d'accumulateurs Li/S). Un exemple de tenue en cyclage est représenté sur la **figure 5**.

L'optimisation progressive des procédés de fabrication des tapis de nanotubes de carbone sur aluminium a permis d'accroître leur hauteur. Rapidement, 50  $\mu\text{m}$  ont pu être atteints, et des accumulateurs ont été assemblés à partir de ces nouvelles électrodes. Grâce à la surface d'électrode importante apportée par l'augmentation de taille des NTC, la capacité des accumulateurs réalisés a pu être doublée, pour atteindre 600  $\text{mAh.g}^{-1}$ . La stabilité au cours du cyclage, observée pour les tubes plus courts, est conservée avec les tapis de 50  $\mu\text{m}$  de hauteur (**figure 4**). Toutefois, l'augmentation de la hauteur du tapis de nanotubes de carbone à 70  $\mu\text{m}$ , puis jusqu'à 140  $\mu\text{m}$ , hauteur maximale atteinte sur le substrat aluminium, n'a pas permis d'améliorer davantage la capacité spécifique des accumulateurs Li/S. En effet, au-delà d'une hauteur critique située autour de 50 à 60  $\mu\text{m}$ , aucune amélioration significative de capacité spécifique n'est observée. Cet effet est attribué à un accès limité du catholyte à la totalité de la surface offerte par l'électrode au-delà d'une certaine hauteur de tubes. Par conséquent, une grande partie du soufre introduit dans l'accumulateur avec le catholyte n'est pas utilisée. Il a néanmoins été possible d'améliorer le taux d'utilisation du soufre, notamment en réduisant la quantité de matière active introduite avec le catholyte.

La **Figure 5** montre un exemple d'accumulateur pour lequel la quantité de soufre a été réduite de 40 %. L'utilisation du soufre étant meilleure, la capacité totale de la pile est finalement peu affectée, tandis que la capacité spécifique est augmentée jusqu'à 800  $\text{mAh.g}^{-1}$  tout en conservant, à régime lent, la stabilité caractéristique de ces systèmes.



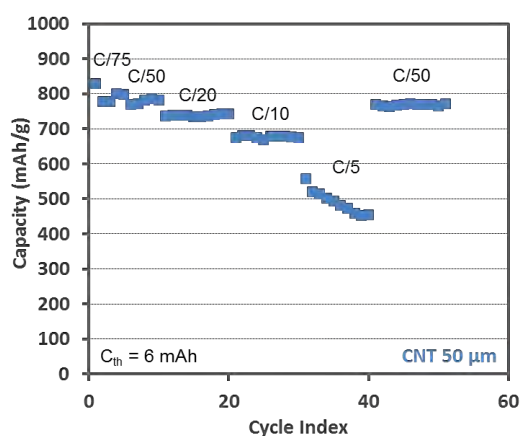


Figure 5 : Courbe de cyclage d'un accumulateur Li/S comportant une électrode positive à base de NTC (50  $\mu\text{m}$ ) à différents régimes

La figure 5 permet également de mettre en évidence la limitation actuelle de ce système, qui perd une grande partie de sa capacité à régime plus rapide (C/5). Un retour à régime plus lent permet en revanche de retrouver la capacité spécifique initiale.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Durant la première année du projet SOLIS, de nombreux travaux ont été entrepris pour le développement d'un collecteur de courant à forte surface spécifique pour les accumulateurs Li/S. Une croissance de tapis de nanotubes de carbone a été développée sur un substrat conducteur léger (feuillard d'aluminium), parfaitement adapté pour des applications à forte densité d'énergie massique. Des résultats très prometteurs ont été obtenus avec ces électrodes, que ce soit en termes de capacité spécifique ou en termes de stabilité au cours du cyclage. De nombreuses améliorations restent toutefois à apporter sur ces systèmes. L'utilisation de la matière active en cyclage doit encore être optimisée. Un travail sur la composition du catholyte est également en cours, qui permettrait d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte et d'atteindre ainsi des régimes supérieurs. Enfin, la réalisation d'un prototype de cellule Li/S, mettant en œuvre une électrode positive en nanotubes de carbone ainsi qu'un catholyte, constitue également l'un des objectifs de la suite du projet SOLIS, dans l'optique de réaliser une preuve de concept de prototype à haute densité d'énergie massique.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

La poursuite de ces travaux devrait être incluse dans un projet européen en montage sur le développement d'accumulateurs Li/S (H2020). Cette proposition de projet, à laquelle seront associés plusieurs partenaires industriels, sera proposée à l'automne 2014.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Deux brevets sont en cours de dépôt, tandis qu'une publication est en cours de rédaction. Ces travaux seront présentés au cours de différents congrès en 2014.



PROJETS 2012-2013

# STA<sup>2</sup>R

## SYSTEME D'AUTOCONSOMMATION AVANCE POUR LE RESIDENTIEL

AUTEURS : B. Berseneff, A. Bier

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : H9
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LSE-L2S
- Typologie de 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'ETAT 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 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 appels de pointe, réglage de fréquence, réglage de tension...) etc.

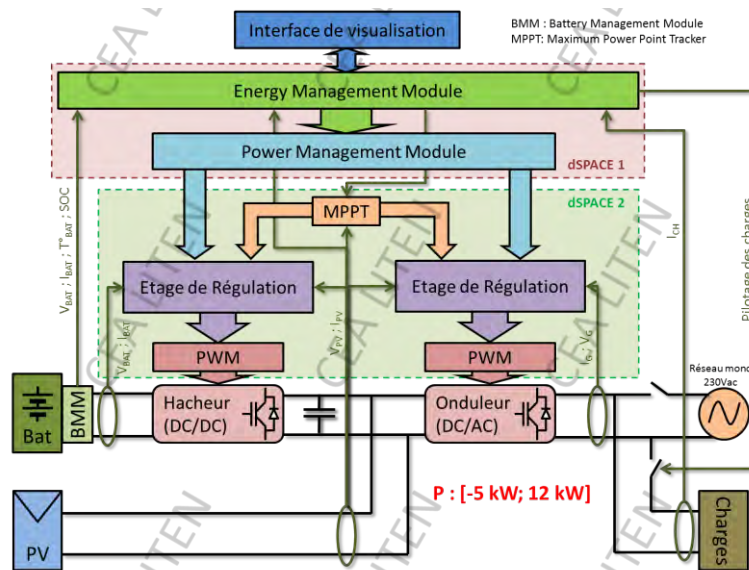


Figure 1 : Architecture du contrôle commande du système

### 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 coût qui prend 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.

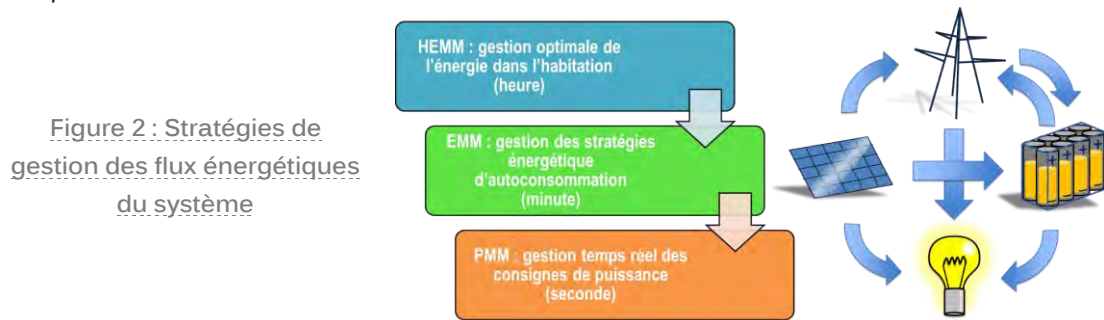


- PMM : Power Management Module : calcul et envoi des consignes de puissances active et/ou réactive à chaque étage de conversion. Le pas de temps est la seconde.

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.



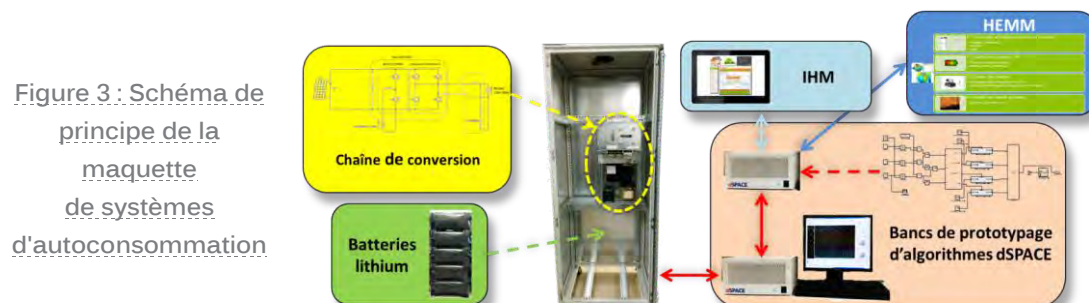
### Construction d'une maquette à puissance réelle

Une maquette à puissance réelle ( $P= 12kW$ ) 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.



### 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

## BILAN DE VALORISATION

Un brevet est en cours de rédaction. Deux projets industriels sont en montage : réalisation de systèmes d'autoconsommation pour les applications résidentielles et tertiaires.

## 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 plateforme 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.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Une publication de revue en cours de rédaction. Deux projets de transfert technologique vers l'industrie en cours de montage.



PROJETS 2012-2013

# VEHY-LOCO

REALISATION DE CHAINES  
COMPLETES HYBRIDEES AVEC UNE  
TECHNOLOGIE D'ACCUMULATEUR  
LFP/G

AUTEURS : S. Fiette, F. Dewulf

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : H10
- Laboratoires impliqués : Liten/DEHT/L2M, LRA, LSEC, LER, LQS, LCGE, LEED
- Typologie de projet : intégration
- 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'ETAT D'AVANCEMENT DU PROJET

### Développement cellules

Un travail important a été mis en œuvre sur la thématique - développement de cellules avec pour objectif de trouver des conditions de fonctionnement stables tant sur le Produit que sur le Process pour optimiser des définitions de cellules soit de forte énergie ou soit de forte puissance.

Introduction - Antériorité

Au cours de l'année 2010, le laboratoire LCPB du DEHT a engagé les travaux de conception d'une première cellule cylindrique utilisant l'électrochimie LFP/Graphite de diamètre 50mm et de hauteur 125mm appelée 50-125. Sur la période 2011-2012, une ligne d'assemblage pilote a été installée au cœur de la plateforme STEEVE. L'ensemble des travaux de R&D pour la mise au point de nouveaux équipements, pour valider le design produit tant mécanique que électrochimique ainsi que les procédés d'assemblage ont permis d'aboutir à la conception d'une cellule LFP/G 50125 de capacité nominale de 16,5Ah adaptée pour répondre à des sollicitations dite de moyenne énergie avec une valeur d'énergie spécifique d'environ 112 Wh/Kg.



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'Energie (vers 125 Wh/kg) et d'autre part en terme de Puissance (> 2000 W /kg).


50125	50125 – E0 LFP/G High Energy	50125 – V1 LFP/G Medium Energy	50125 – PG0 LFP / G Power
			
<b>Caractéristiques typiques</b>			
Capacité nominale (Ah)	18,5	16,5	10,0
Tension nominale (V)	3,3	3,3	3,3
Energie massique (Wh/kg)	125	112	70
Energie volumique (Wh/L)	250	220	135
Puissance spécifique (W/Kg)	> 400 W/Kg	~1000 W/Kg	> 2000 W/Kg
<b>Charge</b>			
I Max Continu	C/2	1C	3C
I Max Pulsé	1C	2C	5C
<b>Décharge</b>			
I Max Continu	1C	2C	> 5C
I Max Pulsé	2C	5C	> 10C

Figure 1

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

L'objectif de la première année a été d'identifier l'ensemble des paramètres permettant d'optimiser la densité d'énergie des accumulateurs de type 50125. Sur le plan électrochimique, une première orientation retenue en phase de faisabilité a consisté à évaluer les paramètres dimensionnant les électrodes positives et négatives du faisceau électrochimique que sont le grammage de matière enduite à l'étape d'enduction et la porosité résultante de chaque électrode obtenue après une étape de calandrage. Ainsi, il a été mis en œuvre des grammages (-) et (+) augmentés de +30% par rapport à ceux de la version 50125 V1 de moyenne énergie à 16,5Ah. Egalement, il a été testé une 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. D'autre part, une référence de séparateur plus fin a été sélectionnée, ce qui a permis d'identifier un gain supplémentaire de capacité de l'ordre de 0,8Ah.

Trois premières séries d'accumulateurs de 25 accumulateurs chacune, respectivement appelées E0-D, E0-E et E0-F affichant des capacités comprises entre 18,7Ah et 19,9Ah ont pu être fabriquées sur la ligne pilote. Dans un premier temps, il a été décidé d'évaluer le vieillissement en cyclage de ces séries d'accumulateurs prototypes en comparaison avec celui de l'accumulateur de référence dit 50125 V1. Deux régimes de cyclage ont été appliqués : le premier de type (Charge à C/5 ; Décharge à C) et le second (Charge à C/5 ; décharge à C/5). Les premiers résultats obtenus sur ces 3 séries 50125 ont été relativement médiocres : la cyclabilité de chacune des séries a été limitée à moins de 300 cycles au régime le plus lent. L'expertise menée sur ces cellules a montré une insuffisance de l'imprégnation en électrolyte des électrodes négatives accentuée avec la diminution de la porosité des électrodes.

Suite à ces premiers essais, nous avons donc défini une nouvelle série d'accumulateurs prototypes de type E0-G, intégrant l'ensemble des optimisations identifiées suite aux précédents essais. Ainsi, les grammages des électrodes ont été maintenus à une valeur supérieure de +30% par rapport à la valeur des grammages de la version 50125 V1 de référence, la porosité de l'électrode positive a été maintenue proche de celle de la version 50125 V1 et la porosité de l'électrode négative a été augmentée de façon à améliorer son



imprégnation en électrolyte et son aptitude à la charge en ions Lithium provenant de l'électrode positive. 35 cellules de type 50125 E0-G ont été assemblées, la capacité de cette série s'établit à 18Ah environ. Des tests de caractérisations sur cette version dite optimisée ont pu être engagés au cours du 4<sup>ième</sup> trimestre 2013. Par exemple, des essais de caractérisation à différents régimes en décharge à +25°C ont permis de valider l'aptitude à décharger sous un courant continu jusqu'à 5C (= 80 A) (**figure 2**) :

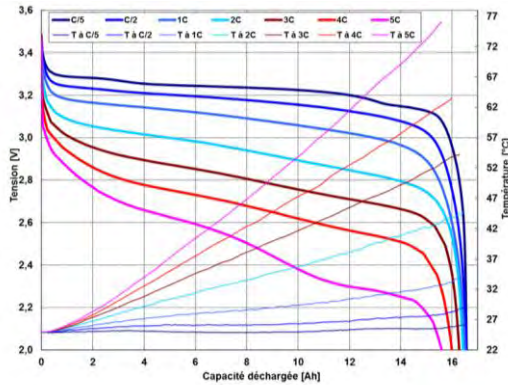


Figure 2

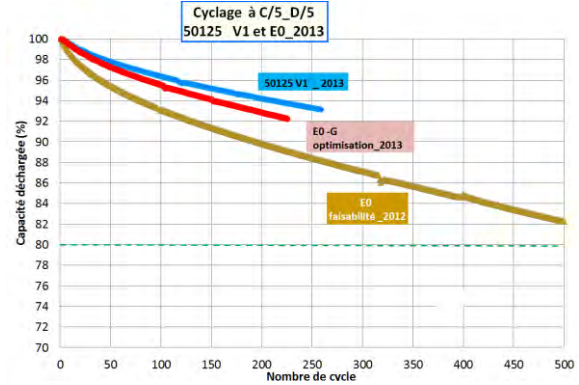


Figure 3

Nous avons pu constater un échauffement en cours de décharge relativement faible ( $dT < 10^{\circ}C$ ) 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.

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. Le résultat des travaux menés sur la mécanique cellule 50125 a permis d'accéder à la conception d'une série identifiée E0-H : sur cette version la hauteur des électrodes a pu être augmentée de près de +5%, ce qui a permis d'obtenir une cellule 50125 optimisée de 19,2Ah. 10 cellules de ce type ont pu être assemblées à fin 2013 en adaptant certaines étapes process de la ligne pilote.



Figure 4 : 50125 type V1 - Référence



figure 5 : 50125 type E0-H - boîtier optimisé

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

L'objectif de la première année a été dans un premier temps d'identifier les limites process puis de valider les process de réalisation des électrodes sur les équipements pour obtenir des électrodes de faible grammage et par conséquent de faible épaisseur.



Figure 6 : Un premier design de cellule 50125 de puissance a été défini avec une surface d'électrodes augmentée



Un premier design de cellule 50125 de puissance 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. Deux premières séries de 10 et 12 cellules type 50125 PGO de capacité proche de 10,0Ah ont pu être assemblées, avec 2 niveaux de grammage différents (A et B) pour l'électrode négative. Des tests de caractérisations sur ces séries 50125 PGO ont pu être engagés au cours du 2<sup>ième</sup> trimestre 2013. Les caractérisations à différents régimes de courant en décharge ont montré une très bonne aptitude de ces cellules à décharger sous des forts courants jusqu'à 400A.

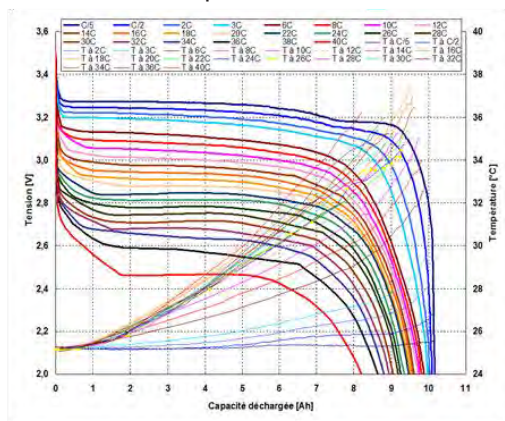


Figure 7 : Graphe de caractérisation en décharge jusqu'à 40C à +25°C

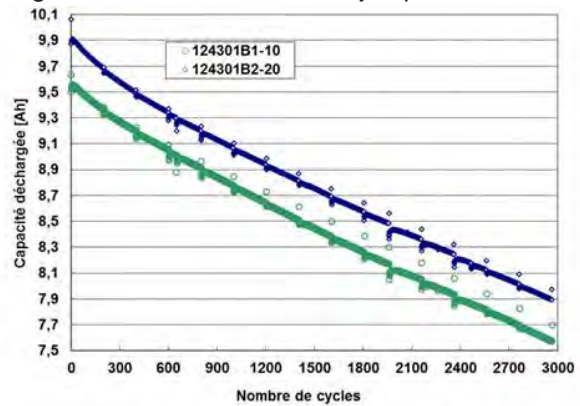


Figure 8

Un très bon comportement au vieillissement en cyclage a par ailleurs pu être mis en évidence sur ces cellules 50125 PGO. On peut voir ci-dessous un graphe de cyclage à 2C/2D +25°C sur 3000 cycles. Une perte en cyclage de l'ordre de -20% de capacité a été mesurée après 3000 cycles.

Du côté du comportement sécurité 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. Une recherche d'optimisation de la cellule PG de Puissance a été réalisée au cours du 4<sup>ième</sup> trimestre 2013. Une version dite 50125 PG1 de capacité 12,5Ah et d'énergie spécifique à 82 Wh/kg a été définie. Une série de 14 cellules 50125 PG1 de puissance « version optimisée » a pu être assemblée. Les cellules sont en cours d'évaluation en performance en cyclage à différents régimes de charge et décharge. L'objectif étant de pouvoir comparer les résultats obtenus en caractérisation et en vieillissement en cyclage avec ceux enregistrés sur la version 50125 PGO. Les résultats seront exploités au cours du 1<sup>er</sup> Trimestre 2014.



## Etude de l'hybridation

Le deuxième volet du projet Vehy-LoCo consiste à étudier par modélisation l'intérêt de réaliser, pour une application transport, des packs batterie hybrides, constitués de différents types de cellules (typées plus ou moins énergie / puissance). Alors que les packs batterie de véhicules sont généralement constitués d'arrangements série/parallèle d'éléments électrochimiques d'un type unique, le concept étudié ici consiste à associer différents types de cellules, par exemple en utilisant :

- des cellules énergie pour assurer la puissance moyenne et donc l'autonomie visée,
- des cellules plus typées puissance pour répondre aux pics de puissance.

L'idée sous-jacente étant qu'en utilisant chaque type de cellule pour les sollicitations pour lesquelles elle est spécialisée, on pourrait obtenir un moindre échauffement du pack batterie, une meilleure durabilité, et donc éventuellement un coût d'usage réduit par rapport à la solution de référence.

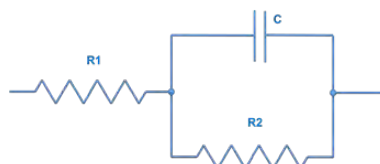
Après une première analyse, il ressort que l'étude de l'intérêt de l'hybridation doit s'appuyer sur une évaluation du comportement thermique et de la durabilité des packs batterie hybrides. C'est pourquoi durant l'année 2013, les travaux ont été principalement concentrés sur la mise en place de briques de base que sont le développement et la validation expérimentale de modèles de vieillissement de pack batterie constitués de cellules LFP.

Une pré-étude de l'intérêt de l'hybridation a néanmoins été menée dès 2013. Pour cela, un modèle électrique a été élaboré pour deux types de cellules LFP commerciales du même format 26650 :

- des cellules Wina 3,1 Ah typées énergie,
- des cellules A123 2,5Ah typées puissance.

Ce modèle électrique permet d'estimer le dégagement thermique au sein de chaque type de cellule en fonction d'un profil de puissance dynamique à fournir.

Figure 9 : Modèle électrique considéré pour chaque type de cellule



En considérant :

- Un pack batterie d'un volume imposé (contenant un nombre total de cellules énergie + puissance constant),
- Un profil temporel de puissance électrique à répéter n fois, représentatif d'un trajet particulier d'un véhicule électrique,
- Une stratégie de pilotage consistant à utiliser au maximum les cellules puissance lors des appels de courant, afin de soulager au maximum les cellules énergie,

On montre que le dégagement thermique massique au sein des cellules énergie est diminué d'environ 10% par rapport à un pack entièrement constitué de cellules énergie. Les cellules « puissance » ajoutées en compléments sont elles-même soumises à un dégagement thermique encore inférieur. De nouvelles évaluations sont par ailleurs en cours avec des profils de puissance issus de mesures réelles plus pulsées.

Cette diminution du dégagement thermique au sein du pack batterie laisse présager un gain en durée de vie grâce à l'hybridation. Cet aspect sera étudié plus précisément en 2014.



### Développement de modèles de vieillissement semi empiriques

Durant l'année 2013, un travail important a été réalisé en vue de développer des modèles de vieillissement de packs batterie. On sait par expérience que deux types de sollicitations activent le vieillissement des cellules :

- un vieillissement lié à l'utilisation des cellules, en terme de nombre de cycles de charge / décharge ou en terme d'énergie totale délivrée,
- un vieillissement lié au temps qui passe, dit vieillissement calendaire, plus ou moins rapide selon l'état de charge et la température des accumulateurs.

En 2013, des modèles de vieillissement calendaire ont été réalisés pour trois types de cellules commerciales: A123 2,3Ah et Lifebatt 8 et 15Ah. Ces modèles semi empiriques permettent de prévoir le vieillissement en fonction du temps passé à différents niveaux d'état de charge et à différentes températures.

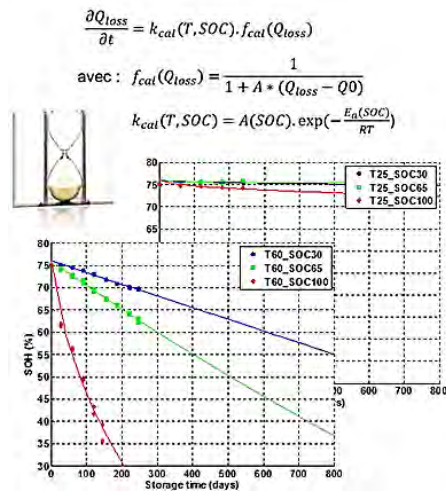


figure 10 : Principe de modélisation du vieillissement calendaire

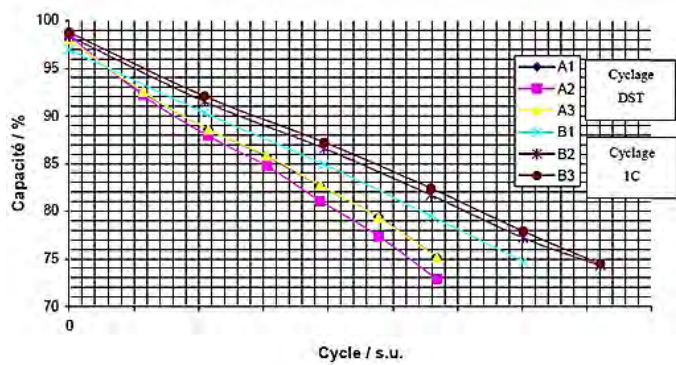


figure 11 : Exemple de caractérisations en cyclage d'éléments de batterie

Ces trois types de cellules ont par ailleurs été testées en cyclage sur banc afin d'évaluer leur dégradation en fonction du nombre d'Ah cumulés délivrés. Les mêmes types de caractérisations et de modélisation de vieillissement cyclage et calendaire sont par ailleurs engagés pour des cellules CEA au format 50125, dans différents compromis énergie / puissance, tels que décrits dans le premier lot de travail du projet.

### Validation des modèles de vieillissement sur véhicules en conditions réelles

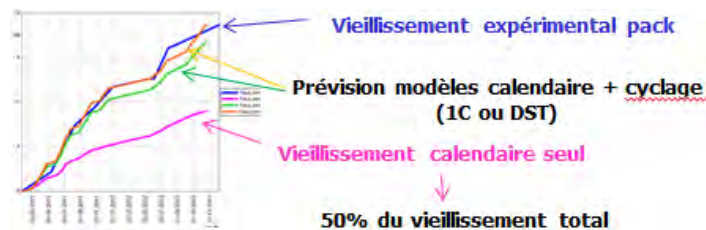
Dans le but de valider les modèles de vieillissement, des véhicules électriques équipés de packs batteries constitués de différents type de cellules LFP (cellules Lifebatt, cellules A123, cellules CEA 50125) ont été instrumentés et les paramètres impactant le vieillissement ont été enregistrés durant plusieurs mois. Périodiquement (typiquement tous les trois mois), l'état de santé des packs batterie est contrôlé sur un banc de test en conditions standards. Pour alimenter en données expérimentales les travaux de modélisation nous nous sommes basé sur des essais véhicules.

Figure 12 : Véhicules test



Les sollicitations mesurées en continu dans les véhicules (températures, courants) sont utilisées en entrée des modèles de vieillissement et les dégradations prévues par les modèles peuvent être comparées aux vieillissements réellement observés, ce qui permet de reboucler sur le travail de modélisation.

Figure 13 : Exemple de comparatif entre vieillissement expérimental et prévision de modèles



Ce retour d'expérience de véhicules utilisés en conditions réelles permet également d'alimenter des travaux de modélisation de la thermique des packs batterie. Des systèmes de mesure spécifiques ont notamment été embarqués dans les véhicules afin de suivre l'évolution de température des packs batterie y compris durant les phases d'attente sur parking des véhicules, qui peuvent représenter une part importante du temps. Il est en effet important de bien estimer les évolutions de température durant ces phases car leur poids est important dans le vieillissement calendaire des packs batterie.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Les développements de cellules optimisées soit de type énergie soit de type Puissance vont permettre 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. Durant l'année 2014, le travail d'étude par modélisation de l'hybridation de pack batterie va entrer dans sa phase principale, avec l'étude à proprement parler de l'hybridation, en intégrant les problématiques de vieillissement. L'étude de l'hybridation de pack batterie s'appuiera notamment sur les travaux de cellules au format 50125 développées dans le cadre du projet.

### BILAN DE VALORISATION

Ce projet a permis l'émergence de deux 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](http://www.acsnano.org)
- Calendar aging of commercial graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell – Predicting capacity fade under time dependent storage conditions - Sébastien Grolleau, Arnaud Delaille, Hamid Gualous, Philippe Gyan, Renaud Revel, Julien Bernard, Eduardo Redondo-Iglesias, Jérémy Peter, - Journal of Power Sources – Volume 255, 1 June 2014, page 450-458

Par ailleurs, deux brevets portant pour le premier sur un accumulateur avec boîtier et borne de sortie en alliage d'aluminium, pack batterie et procédé de réalisation associé, le second traite de batterie lithium-ion à capacité augmentée.





PROJETS 2012-2013

# PACMAG

POMPES A CHALEUR  
MAGNETOCALORIQUES

AUTEURS : S. Colasson, B. Bichat

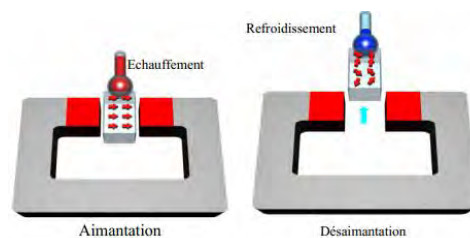
- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : I3
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LETH
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Décembre 2011

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

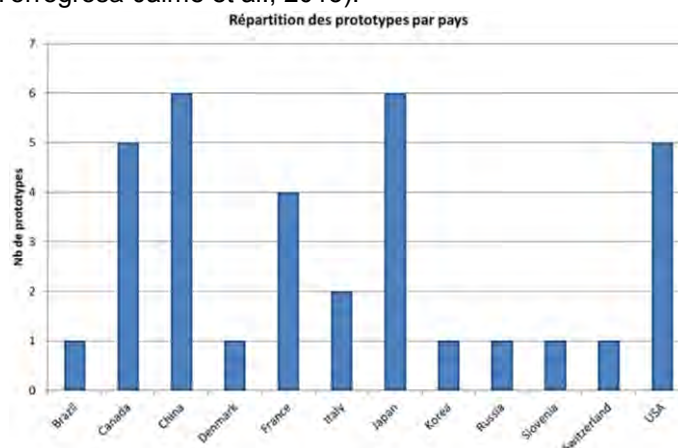
Le projet PACMAG a pour objet d'étudier l'effet magnéto-calorique appliqué à des pompes à chaleur pour l'habitat de type BBC<sup>36</sup>. Le projet avait deux axes de travail : la synthèse, la caractérisation et la mise en forme de matériaux magnéto-caloriques pour l'application PAC<sup>37</sup> d'une part, et la conception et l'élaboration d'un démonstrateur PAC mettant en œuvre l'effet magnéto-calorique. La magnéto-calorie est un effet reconnu, des travaux de Warburg (1881) longtemps appliqués à très basse température (désaimantation adiabatique) jusqu'aux années 1990 et la découverte de l'effet magnéto-calorique (EMC) « géant » par Pescharsky et Gschneidner Jr (1997).

Figure 1 : Effet Magnéto-calorique (les flèches représentent le spin des électrons)



Chen et al. ont réalisé une comparaison théorique de ces différents cycles idéaux (Carnot, Ericsson, Stirling et AMR) et ont montré que le cycle AMR (Active Magnetic Regenerator) était le plus performant, ce qui justifie son emploi dans presque tous les systèmes de réfrigération magnétique à température ambiante à l'heure actuelle (Chen et al., 1992). Depuis la fin des années 1990, on note donc un accroissement des travaux pour extrapoler l'effet magnéto-calorique géant à des applications de froid autour de la température ambiante, pour le froid domestique ou le conditionnement d'air, avec quelques pays assez représentés (figure 2). Des applications récentes dans le domaine de la climatisation automobile sont ainsi étudiées (Olsen et al., 2013 ; Torregrosa-Jaime et al., 2013).

Figure 2 : Nombre de réalisation de systèmes magnéto-caloriques par pays



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

### Technologie

Le premier travail de ce projet a consisté à établir une vue générale des avancées techniques et caractéristiques des systèmes magnéto-caloriques. D'un point de vue

<sup>36</sup> Bâtiment Basse Consommation

<sup>37</sup> Pile A Combustible



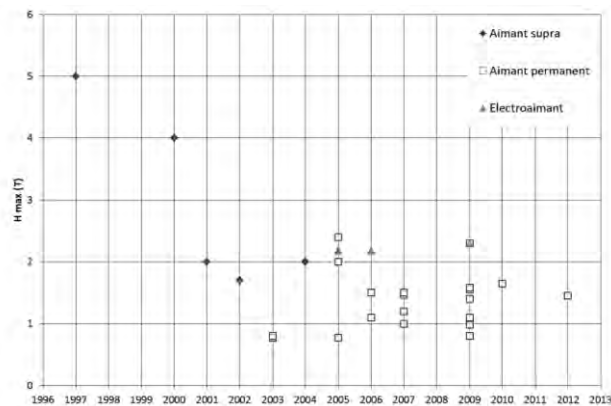
réalisation, on compte peu de prototypes à ce jour. Les technologies peuvent se découper en deux technologies :

- Les systèmes sans fluide, fonctionnant par système de contacteur solide/solide.
- Les systèmes fluidiques : le transfert de chaleur entre les sources thermiques se fait par le transport des calories par un fluide. On distingue deux technologies dominantes :
  - Les systèmes dits alternatifs, où le mouvement relatif AMR <sup>38</sup> /champ magnétique est translatif.
  - Les systèmes dits rotatifs, où le mouvement relatif AMR/champ magnétique est rotatif.

Les systèmes fluidiques sont les plus étudiés du fait de la fonctionnalité et la souplesse de mise en œuvre via le circuitage fluidique. Dans l'obtention de performances énergétiques satisfaisantes, l'intensité du champ magnétique et son homogénéité sont des paramètres importants. Les trois vecteurs de génération de champ magnétique par intensité décroissante sont :

- Les aimants supraconducteurs
- Les électroaimants
- Les aimants permanents

Figure 3 : Évolution des technologies des aimants et de leur intensité maximale dans les prototypes de systèmes magnéto-caloriques



La tendance récente est à une décroissance du champ magnétique maximal appliqué dans le dispositif (figure 3). En outre, les aimants permanents sont aujourd'hui les plus représentés, en raison de leur plus faible coût (investissement, fonctionnement) et l'augmentation progressive de leur performance.

Points forts	Points faibles / verrous
Compacité	
Efficacité théorique élevée (COP>4-5)	Efficacité réelle limitée (COP<2)
Absence de fluide à effet de serre / systèmes de l'état de l'art	Problématique de corrosion entre le fluide caloporteur et le matériau magnéto-calorique (Forchelet et al., 2013)
	Mise en œuvre de matériaux à base de terres rares (pour le matériau magnéto-calorique mais aussi l'aimant permanent)

Tableau 1

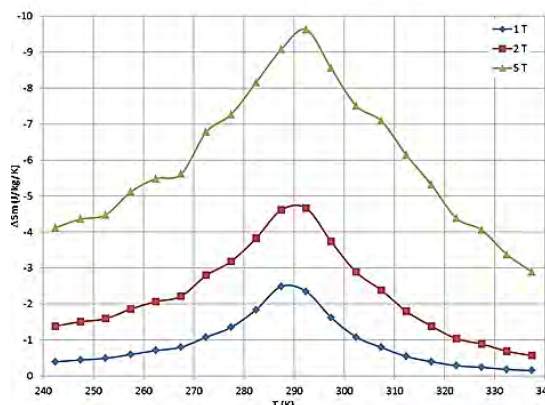
<sup>38</sup> magnétorésistance anisotrope (AMR)



## Matériau

Dans le cadre du projet, deux actions parallèles ont été menées. Pour la réalisation du banc magnétocalorique, il a été décidé de partir sur une base gadolinium (Gd), qui bien que moins performant est aujourd'hui le matériau magnétocalorique le plus répandu. Le Gd obtenu et mise en forme a été échantillonné et caractérisé pour s'assurer la qualité du matériau reçu.

Figure 4 : Évolution de la variation d'entropie magnétique pour les échantillons Gd utilisé sur le banc magnétocalorique.



En parallèle, un travail sur le développement d'un alliage plus performant que le Gd pour des températures supérieures à l'ambient a été réalisé sur la base LaFeSi. Une étude paramétrique en substitution Co et en hydrogénation a permis de montrer une tendance intéressante pour augmenter de manière significative la température de Curie tout en maintenant une capacité calorifique magnétique suffisante.

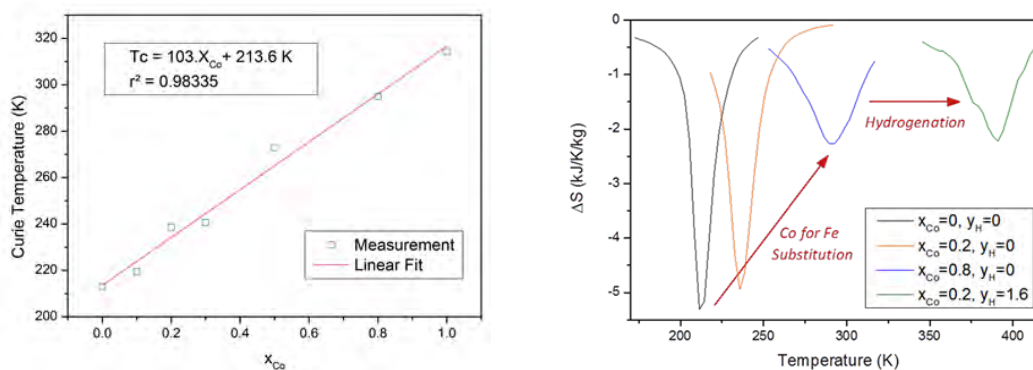


Figure 5 : Évolution de la température de curie et de la variation d'entropie magnétique

### Conception et réalisation du banc PAC magnétocalorique

La conception du banc PAC magnétocalorique s'est focalisée sur la mise en œuvre du régénérateur magnétique actif où a lieu le couplage entre les effets thermohydrauliques et l'effet magnétocalorique. A la fin du projet l'ensemble des composants-clés du banc PAC étaient approvisionnés et en cours de connexion. Il avait été décidé d'utiliser un électroaimant comme générateur de champ magnétique afin d'avoir la possibilité de faire varier l'intensité de ce dernier. Ce choix a donné un cadre pour le dimensionnement du régénérateur magnétique actif afin qu'il soit totalement immergé dans le champ. Le design du régénérateur repose sur une géométrie type micro-canaux et matériau magnétocalorique de type plaque, comme on peut le voir sur la **figure 6**.

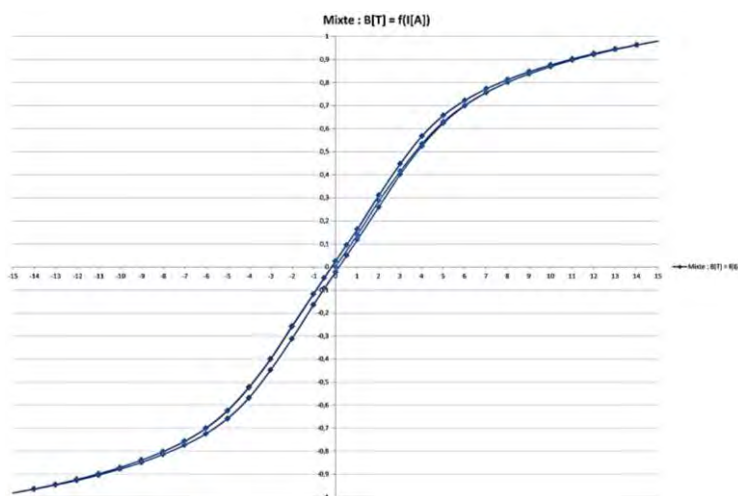




Figure 6 : Vues du prototype du régénérateur magnétique actif

Les premières vérifications de l'homogénéité du champ magnétique et son hystérésis concernant l'électroaimant sont relativement satisfaisants (**figure 7**), avec une intensité maximale de 1T.

Figure 7 : Hystérésis de l'électroaimant du banc magnétocalorique



## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Les travaux vont donc se poursuivre à travers le travail expérimental du doctorant sur le banc PAC magnétocalorique qui a été développé dans le cadre du projet PACMAG.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Le projet PACMAG a permis de faire émerger une collaboration entre le CEA-Liten, l'ICMPE à Thiais et l'Institut Jean Lamour à Nancy sur la problématique de la magnétocalorie au-dessus de la température ambiante et ses applications. Cela s'est concrétisé par un dépôt de projet ANR lors du dernier appel à projet en 2013.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Des publications sont en cours de rédaction.

## REFERENCES

- Chen, F. C., Murphy, R. W., Mei, V. C. et Chen, G. L. (1992). Thermodynamic analysis of four magnetic heat-pump cycles. J. Eng. Gas Turb. Power, 114(4):715–720.



- Forchelet, J., et al. (2013). Corrosion behavior of gadolinium and LaeFeeCoeSi compounds in various heat conducting fluids, International Journal of Refrigeration,
- Olsen, U.L., et al.(2013). Modeling of in-vehicle magnetic refrigeration, International Journal of Refrigeration
- Patissier, A., Bichat, B., Paul-Boncourt, V., Mazet, T., Colasson, S. (2013). Magnetocaloric Materials for Above Room Temperature Applications, Delft Days on Magnetocalorics, 28-29 Oct. 2013, Delft, Pays-Bas.
- Pecharsky, V. K. et Gschneidner Jr., K. A. (1997). Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K. Appl. Phys. Lett., 70(24):3299–3301.
- Torregrosa-Jaime, B., et al.(2013). Sizing of a reversible magnetic heat pump for the automotive industry, International Journal of Refrigeration,
- Warburg, E. (1881). Magnetische Untersuchungen. I. Über einige Wirkungen der Coërcitivkraft. Ann.Phys. (Berlin), 13:141–164.



PROJETS 2012-2013

# ARC LOCATOR

SYSTEME DE DETECTION D'ARCS  
ELECTRIQUES DANS LES MOYENS DE  
PRODUCTION PHOTOVOLTAÏQUES

AUTEURS : C. Loana, C. Vasile, A. Anghel

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : I5
- Laboratoires impliqués : GIPSA-lab et G2Elab
- Typologie de 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,...), 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'ETAT D'AVANCEMENT DU PROJET

La première période de travail nous a permis d'investiguer les différentes techniques de détection d'arcs électriques avec leur spécificité, avantages et inconvénients dans un contexte de source distribuée. Les différentes études menées nous ont permis de définir la





configuration du réseau de détection-localisation qui est matérialisé par le système Arc Locator et qui sera présenté par la suite.

Dans ce contexte, une étude importante a été l'analyse de la signature électrique, propagée dans les câbles du générateur d'arcs électriques (le diélectrimètre, dans notre cas) et qui constitue un moyen très utilisé pour la détection d'arcs électriques. La **figure 1** présente le dispositif expérimental ainsi que un exemple de signal obtenu à l'aide du capteur capacitif. Nous constatons la bonne qualité des signaux correspondants aux arcs électriques, ce qui conduit à des très bonnes performances de détection.

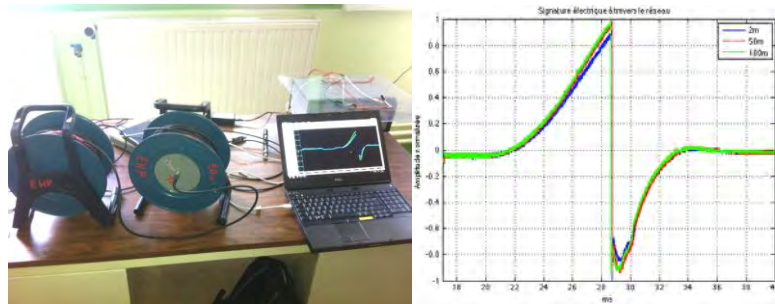


Figure 1 : Étude de la localisation de la source d'arc électrique à travers la signature électrique

Concernant la localisation, qui nécessite la disposition de minimum deux capteurs capacitifs, les tests ont mis en évidence les difficultés liées à la précision temporelle. En effet, à l'aide des câbles de dizaines de mètres, nous avons placé la source d'arc électrique à une distance variable. Les signaux visualisés sur la **figure 1** indiquent que, malgré la distance source-capteur variable (2 m, 50 m et 100 m), la fréquence d'échantillonnage de 100 MHz que nous avons utilisée ne permet pas une localisation précise de la source d'arc électrique.

Les calculs effectués indiquent le besoin d'une fréquence d'échantillonnage minimale de 3 GHz ou la disposition d'un capteur électrique par module (la détection par module sera ainsi l'élément de localisation du défaut) mais ces solutions engendrent des coûts importants.

C'est pourquoi nous avons concentré notre attention sur l'exploitation des signatures en champ libre de l'arc électrique, notamment électromagnétique et acoustique. La signature infrarouge a également été analysée et elle s'avère très performante mais, en raison de son caractère très local, constituerait une solution très couteuse en contexte distribué.

L'utilisation de la signature électromagnétique présente l'intérêt d'être présente dans une bande fréquence relativement large et qui peut être captée donc avec des moyens relativement simples. Cependant, l'utilisation de la signature électromagnétique dans le contexte de la détection et de la localisation des arcs électriques dans un système distribué pose deux problèmes que nous avons étudiés. Premièrement, la présence des interférences avec le spectre électromagnétique environnant peut conduire à une augmentation du taux de fausses alarmes. Secondement, la localisation par des moyens électromagnétiques impliquerait la disposition de plusieurs antennes sélectives ainsi qu'un traitement avec des dispositifs chers, ce qui conduirait à l'augmentation du coût du système.

Devant ces constats, nous utilisons la signature électromagnétique comme premier niveau de détection s'appuyant sur des dispositifs de traitement passif. En synthèse, après la détermination de la bande spectrale d'intérêt (qui est entre 300 MHz – 800 MHz) – **figure 2**, nous avons mis en place un système composé d'une antenne dans la bande déterminée et un comparateur analogique qui nous permet de détecter l'apparition d'un arc électrique à travers une modification dans le spectre électromagnétique. La **figure 2** présente les spectres du signal en absence et, respectivement, en présence de l'arc électrique et cette



modification spectrale est détectée à l'aide d'un dispositif passif (un comparateur, présenté sur la **figure 3**), déclenchant le traitement en aval, celui basé sur l'antenne acoustique.

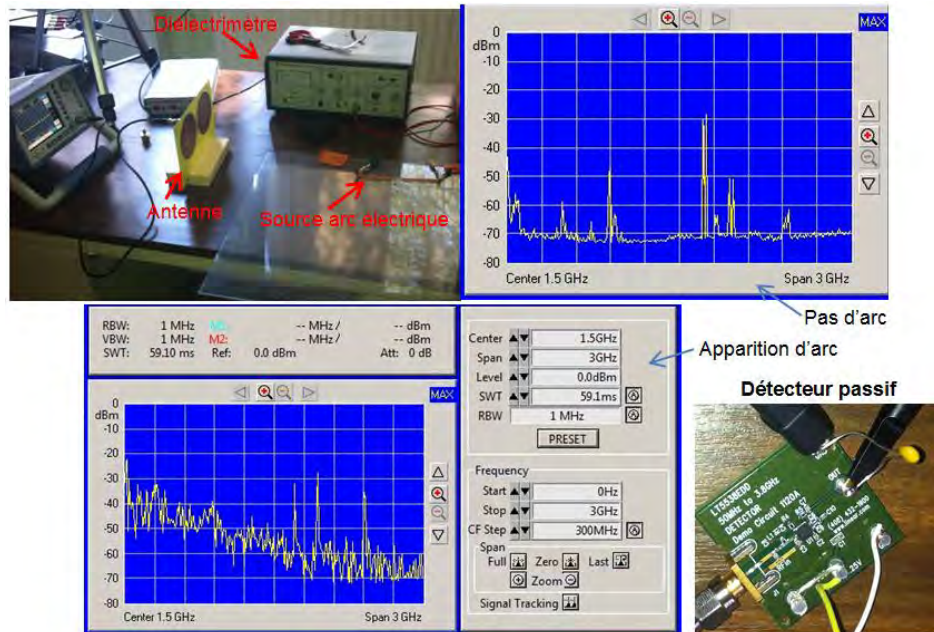


Figure 2 : Détection de la source d'arc électrique à travers la signature électromagnétique. Ainsi la détection électromagnétique constitue le premier niveau de traitement et qui, effectuée à l'aide des dispositifs passifs, offre l'avantage de l'autonomie du système. Une fois la signature électromagnétique détectée, le deuxième niveau de traitement est déclenché, celui basé sur la localisation à l'aide de l'antenne ultrasonore illustrée sur la **figure 3**.

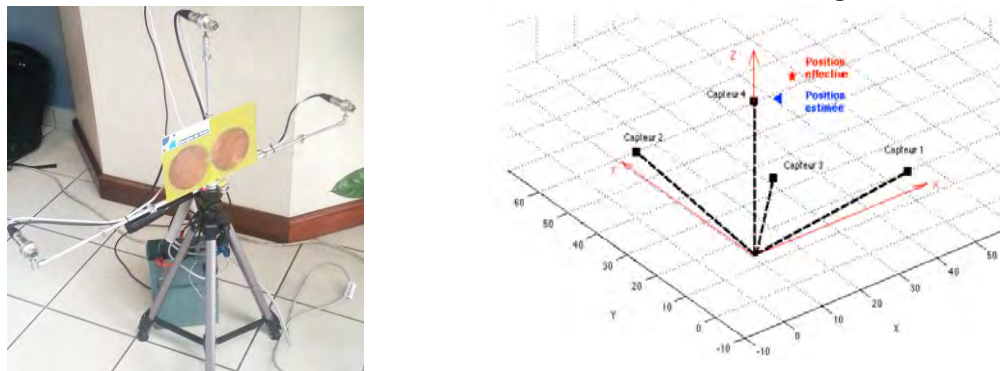


Figure 3 : Localisation de la source d'arc électrique à l'aide de la signature acoustique

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, comme indiqué sur la **figure 3**.

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. Cette méthode est le point innovant principal de ce projet et il fait l'objet d'un brevet. Cette méthode est donc au cœur du traitement réalisé en configuration distribuée, configuration constituée de l'antenne électromagnétique et l'antenne acoustique – **figure 4**. Les tests ont permis de déterminer le rayon d'action qui est représenté sur la **figure 4**.

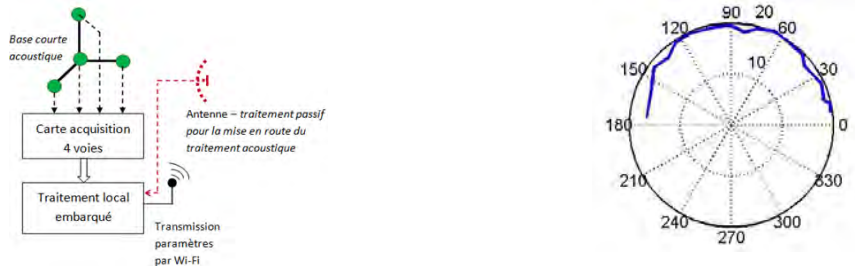


Figure 4 : Structure d'un nœud de localisation d'arc électrique par traitement hybride électromagnétique-acoustique

Le système final Arc Locator sera constitué de quatre nœuds de localisation, comme illustré sur la **figure 5**.

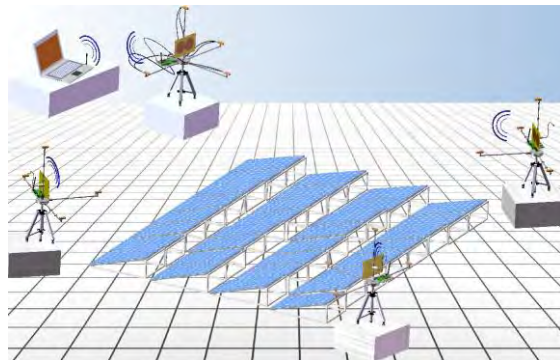


Figure 5 : Structure complète du système Arc Locator

## BILAN DE VALORISATION

Brevet déposé : procédé de localisation d'une source d'impulsions dans un milieu dispersif, dépôt prévu janvier 2014

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.
- A. 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



# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

Finalisation du Démonstrateur « Système de localisation distribué avec 4 nœuds »  
Evaluation des performances opérationnelles en contexte réel

## NOUVELLES COLLABORATIONS

Collaborations académiques

- Avec l'Université Maritime de Constanta (Roumanie) dans le contexte de la conception du détecteur passif électromagnétique
- Avec l'Académie Technique Militaire de Bucarest pour le traitement des signaux transitoires.

Collaborations industrielles :

- Prévues 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.
- 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.

## ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Publications et Congrès :

- Partie du chapitre soumis dans un ouvrage Springer : « Recent advances in non-stationary 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.
- Costin Vasile, Andrei Anghel, Cornel Ioana, Bertrand Raison, "Distributed system for Detection and Localisation of Electrical Archs using Hierarchical Signal Analysis", In work, to be submitted to IEEE Transactions on Power Systems.

Start-up : Le savoir-faire d'Arc Locator sera probablement intégré dans la start-up qui sera créée dans le cadre du projet Trans Locator.



PROJETS 2012-2013

# GVSOL

DEVELOPPEMENT D'UN CAPTEUR  
SOLAIRE BASSE TEMPERATURE  
SERVANT DE GENERATEUR DE VAPEUR  
A UN PROCEDE DE DESSALEMENT  
D'EAU DE MER

AUTEURS : C. Delord, P. Bandelier

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : I6
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LETH
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2011

## BILAN

### RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

L'objectif du projet est de développer un capteur solaire en matériaux polymères destiné à être intégré en tant que source chaude dans un procédé de dessalement d'eau de mer par distillation. L'intérêt est d'intégrer en un seul composant les fonctions de réchauffage et d'évaporation de l'eau de mer en bénéficiant du bon comportement des matériaux polymères face à la corrosion et à l'encrassement.

Un capteur solaire traditionnel intégré dans un procédé de dessalement ne peut être utilisé que pour l'apport de chaleur par génération d'eau chaude alimentant ensuite un générateur de vapeur. Les problèmes de corrosion et d'encrassement liés à la circulation d'eau de mer dans le circuit métallique ne permettent pas d'envisager une production directe de vapeur dans le capteur.

Les systèmes de dessalement solaire avec couplage direct du capteur existants ne jouent que le rôle d'évaporateur d'eau de mer sans récupération de la chaleur. Ils sont basés sur une technologie rustique : distillateur boule du professeur Menguy, Water cone (Mage Water Management), Aka Vapor Still (Sped Plastic Limited) ou serres solaires.



Figure 1 : Distillateur boule, Water Cone et Aka Vapor Still

Dans les trois cas précités, l'eau de mer est directement en contact avec l'absorbeur qui permet de générer de la vapeur d'eau pure par évaporation. Celle-ci est condensée sur la surface supérieure plus froide que l'absorbeur. Ces systèmes ont des rendements limités du fait des pertes thermiques par rayonnement et par convection en dehors de la zone de condensation, du chauffage de la zone de condensation par le soleil, et de la présence d'incondensables dans le système, limitant les échanges thermiques. Sur une production maximale théorique de  $8 \text{ l/m}^2/\text{j}$  pour un ensoleillement journalier de référence, ces systèmes atteignent des maximums de  $4 \text{ l/m}^2/\text{j}$ .

Le concept développé dans ce projet consiste à combiner l'évaporation d'eau de mer à la récupération de chaleur. Pour cela, l'objectif est, comme dans les systèmes de dessalement solaire précités, de chauffer l'eau de mer directement dans le capteur en matériaux polymères. En utilisant une technologie de capteur plus élaborée issue de celle des capteurs solaires classiques, en travaillant à basse température ( $\sim 65^\circ\text{C}$ ) et en absence d'air, il est envisageable de produire de la vapeur avec un bon rendement, mais aussi de valoriser l'énergie thermique collectée en alimentant en eau de mer déjà chaude un procédé de dessalement à efficacité élevée, du type distillation multiple-effet.

L'utilisation de matériaux polymères permet de s'affranchir des problèmes de corrosion et de limiter les problèmes d'encrassement que l'on rencontrerait dans des capteurs solaires classiques avec des circuits métalliques. En outre, cela devrait permettre de développer un capteur à bas coût. Travailler à basse température permet d'envisager une bonne durabilité du système ainsi qu'une meilleure exploitation de l'énergie solaire car le rendement de captation est plus élevé à basse température. Enfin, le système développé pourra être couplé



à n'importe quel type d'installation de dessalement par distillation. Le système combinera donc gain de coût, facilité d'exploitation et efficacité énergétique tout en utilisant une source d'énergie renouvelable.

Le principal verrou du projet consiste à trouver le polymère et la mise en œuvre adaptés à la réalisation du capteur. Le matériau polymère en lui-même doit assurer :

- Une résistance à l'hydrolyse à long terme, ce qui exclut, par exemple, l'usage des polyamides de faible épaisseur,
- Une transmission thermique suffisante malgré la faible conductivité thermique intrinsèque aux matériaux polymères,
- Une capacité de mise en œuvre qui permette la réalisation des parois fines, de l'ordre du demi-millimètre, pour ne pas trop pénaliser les échanges thermiques,
- Une bonne conservation de ses propriétés mécaniques lors de la montée en température à 70°C en surface et de la mise en dépression de l'ordre de 250 mbar absolus.
- Une bonne stabilité du polymère, en relation avec le caractère alimentaire de l'eau produite par le système de dessalement.
- La mise en œuvre elle-même, notamment au niveau de l'assemblage des différents éléments du système et au circuit hydraulique, doit assurer une étanchéité suffisante pour fonctionner en dépression pendant plusieurs dizaines de milliers d'heures.

Un deuxième verrou est la conséquence de la faible densité de flux thermique. Le rayonnement solaire, non concentré, étant au maximum de l'ordre du kilowatt par mètre carré, il est impossible de déclencher la nucléation de paroi. L'état de surface des polymères étant particulièrement lisse, la densité de flux nécessaire est de plusieurs kilowatts par mètre carré. On ne peut donc pas obtenir d'ébullition mais simplement une évaporation de surface ou une surchauffe du liquide suivie d'une ébullition dans la masse par phénomène de détente.

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

Le projet s'est déroulé en trois phases.

- La première étape vise à établir le cahier des charges du capteur, et à faire une évaluation théorique des différentes possibilités de schémas hydrauliques par le développement d'un outil de dimensionnement.
- La deuxième étape consiste à réaliser un banc d'essais pour valider la capacité de fonctionnement du système selon le schéma hydraulique sélectionné.
- La troisième étape est la réalisation du démonstrateur testé ensuite sur une plateforme d'essais.

Lors de la première étape, trois schémas hydrauliques possibles ont été identifiés : passage direct de l'eau avec séparation de la vapeur et de l'eau non évaporée, recirculation de l'eau de mer (du type thermosiphon), réchauffage de l'eau de mer dans le capteur et production de la vapeur dans le séparateur par effet « flash ».



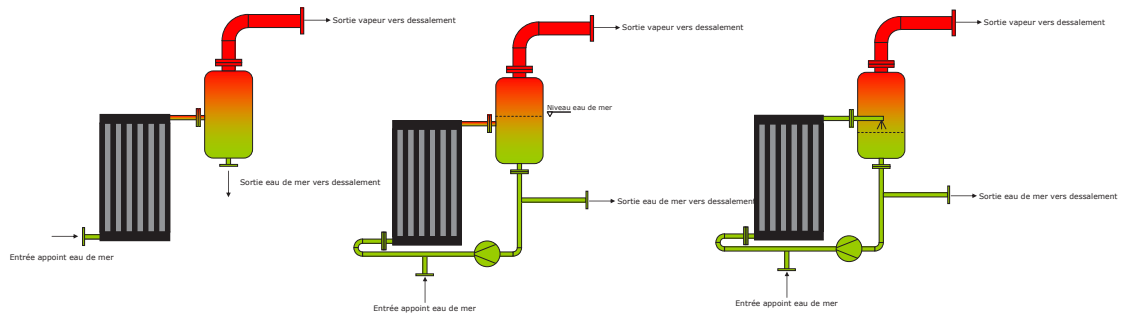


Figure 1 : Schémas de procédés possibles

Pour évaluer le comportement thermohydraulique du capteur et sélectionner l'un des schémas de procédé possibles, nous avons développé un outil de modélisation du procédé et du capteur. Les deux modules de modélisation sont présentés dans les figures 2 et 3.

Figure 2 : module de modélisation du procédé

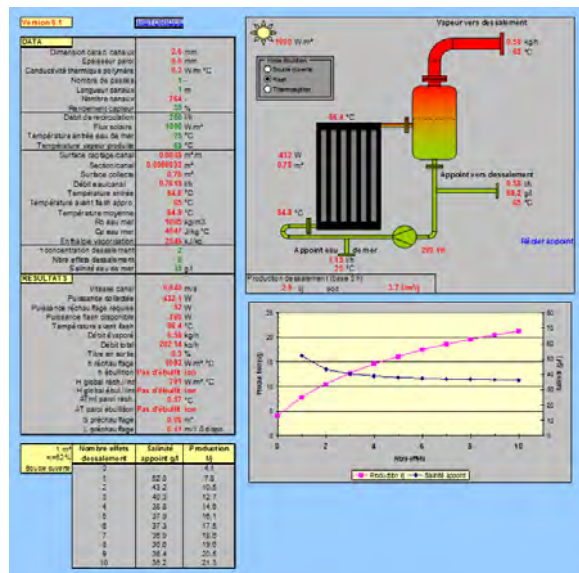
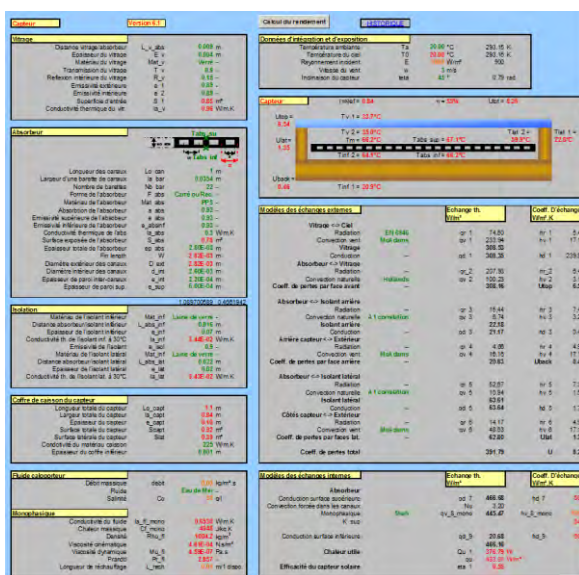


Figure 3 : Module de modélisation du capteur





L'outil de modélisation a permis d'estimer les gains de rendement apportés par le concept GVSol. Le fonctionnement des capteurs solaires à plus basse température permet de gagner environ 5 points sur un rendement de référence à 50%. La production directe de vapeur permet d'ajouter un effet sur la ligne de dessalement apportant un gain de 10 à 20% sur la production dans le cas d'une distillation multiple-effet. Enfin, l'appoint d'eau de mer chaude dans la ligne de distillation augmente la production d'environ 10%.

Le capteur solaire est constitué d'un absorbeur installé dans un caisson vitré et isolé. L'absorbeur lui-même est constitué d'une plaque alvéolaire dont les cloisons internes définissent des canaux et de deux tubes collecteurs aux deux extrémités de la plaque alvéolaire. L'outil de modélisation a également permis le dimensionnement de la plaque et des canaux.

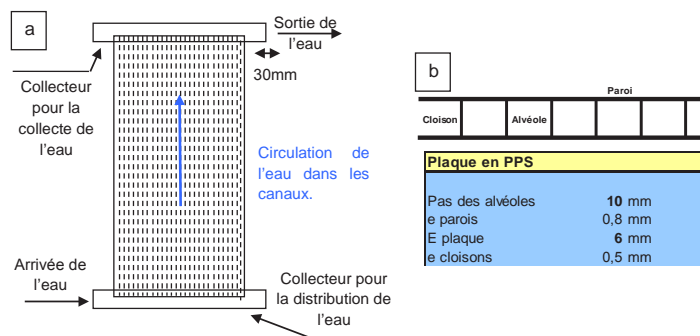


Figure 4 : Design et dimensionnement de l'absorbeur solaire. vue générale (a) et vue en coupe avec dimensions (b)

En revanche, l'outil de modélisation n'a pas été suffisant dans un premier temps pour permettre la sélection de l'un des trois schémas de procédé. En effet, nous avons montré que la densité de flux thermique reçue par le fluide circulant dans le capteur est environ dix fois plus faible que celle reçue dans un évaporateur traditionnel. De plus, les matériaux polymères étant plutôt lisses, la présence de sites de nucléation adéquats pour provoquer l'ébullition du fluide est peu probable. Malgré la recirculation de l'eau de mer dans le capteur qui intensifie l'échange, il y a donc un doute sur la possibilité d'ébullition dans le capteur. Si l'ébullition dans le capteur n'est pas possible, c'est un fonctionnement flash qui sera retenu, avec surchauffe de l'eau de mer dans le capteur, suivi d'une détente dans le séparateur pour produire de la vapeur. Pour permettre la surchauffe de l'eau, cette solution nécessite de travailler à plus haute température au niveau du capteur ce qui diminue par conséquent la performance thermodynamique du système.

La deuxième étape du projet a eu pour objectif de lever ce doute lié à la capacité d'ébullition de l'eau de mer dans le capteur. Pour cela, nous avons réalisé un banc de validation du système à l'aide d'une plaque alvéolaire en PMMA pour représenter le capteur et isolée sur ses deux faces. Le PMMA transparent permet de visualiser la présence ou non d'ébullition dans le capteur au niveau de fenêtres ouvertes dans l'isolant en face arrière, ainsi que leur répartition dans l'ensemble des canaux du capteur.

L'apport de l'énergie solaire a été simulé par un film chauffant électrique collé à la surface du capteur. L'ensemble du système a été instrumenté en température (8 thermocouples collés en face avant du capteur et deux sondes de température en entrée et sortie du capteur), en pressions (3 capteurs) et en débits.



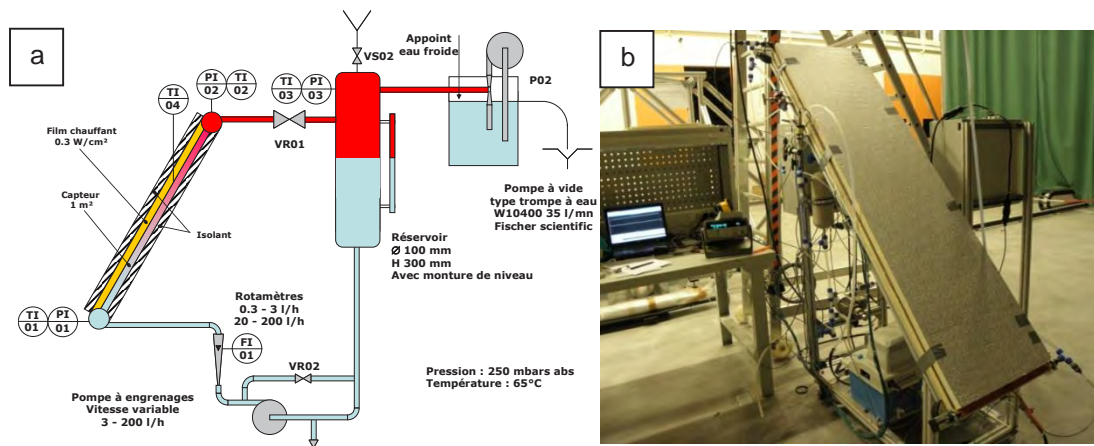


Figure 5 : Schéma de principe (a) et réalisation du banc de validation (b)

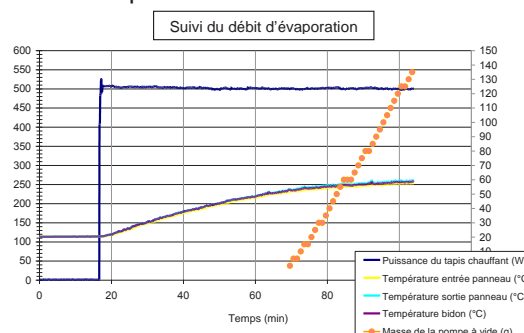
Les essais réalisés ont permis de valider le principe d'évaporation dans le capteur solaire. Le passage de bulles réparties sur l'ensemble des canaux du capteur est visible par la fenêtre de visualisation dans l'isolant en face arrière. La répartition homogène en température sur toute la largeur du capteur est également visible au niveau des fenêtres de visualisation par l'utilisation d'une caméra infrarouge.



Figure 6 : (a) Visualisation du passage de bulles dans l'ensemble des canaux du capteur et (b) de la répartition homogène de la température dans la largeur du capteur.

Enfin, l'ensemble de l'instrumentation nous permet de quantifier le débit de production de vapeur, évalué à 0.24 kg/heure. Dans cet essai, le débit d'évaporation est mesuré par l'évolution de la masse d'eau dans la trompe à eau, et la pression au moment de l'évaporation est de 241 mbar avec une température d'évaporation de 53.5°C.

Figure 7 : Suivi du débit d'évaporation dans le système



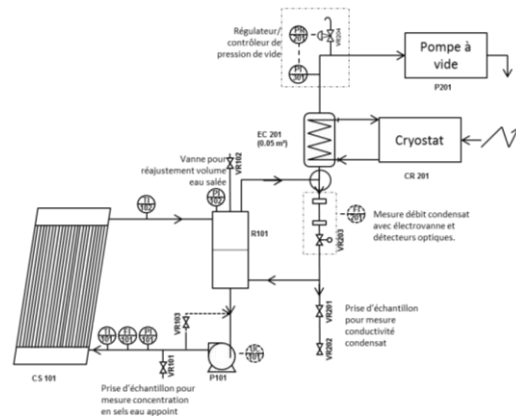
La troisième et dernière étape est la réalisation d'un prototype de capteur solaire dans le matériau polymère sélectionné puis sa validation sur banc de tests. Le capteur solaire est constitué d'un absorbeur en matériau polymère intégré dans un caisson vitré. Il sera testé sous banc d'ensoleillement artificiel dans des conditions contrôlées et répétables, puis en ensoleillement naturel en extérieur.



Le principe général du banc d'essais est légèrement modifié. La vapeur produite est condensée en sortie de réservoir séparateur par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur. Le débit d'eau douce, égal au débit de vapeur produite, est mesuré à l'aide de détecteurs optiques installés sur le tube de collecte des condensats. Une deuxième mesure de débit de vapeur produite est possible directement au niveau du réservoir séparateur, réalisé dans un matériau translucide pour permettre un suivi visuel de l'évolution du volume.

Afin de gérer la régulation du vide, un régulateur/contrôleur de pression de vide est installé en amont de la pompe à vide. Celle-ci étant installée en aval du condenseur, son fonctionnement est stable car non perturbé par les variations de températures du fluide et par sa variation en titre de vapeur. Les mesures de la température en entrée et sortie du capteur sont conservées. Le niveau de vide en entrée de capteur est suivi par une mesure de pression. Une deuxième mesure de pression est faite dans la partie vapeur du réservoir séparateur en sortie de capteur. Le débit d'eau dans le circuit est mesuré en entrée de capteur. Enfin, une collecte régulière d'échantillons de condensat pour des mesures de conductivité permet de valider la pureté de la vapeur produite et du condensat qui en résulte. De même, on contrôle la salinité de l'eau salée en entrée de capteur afin d'effectuer ajustement si besoin est.

Figure 8 : PID du banc deuxième banc d'essais pour prototype de capteur en PPS



Le matériau polymère retenu pour la réalisation de l'absorbeur est un polymère à hautes performances, le PPS (polysulfure de phénylène) chargé en fibres de verre. Ce matériau est de qualité alimentaire, nécessaire dans ce contexte. De plus, il a une très bonne résistance à l'hydrolyse, également nécessaire puisqu'il va être soumis durant toute sa durée de vie, au passage d'eau chaude et de vapeur. Il a une très bonne stabilité dimensionnelle ainsi qu'une très bonne conservation de ses propriétés mécaniques, qui demeurent pratiquement inchangées jusqu'à 200°C, ce qui est largement au-dessus de la température maximale que verra le capteur, même en période de stagnation. Enfin, il présente une excellente résistance chimique ; la compatibilité avec l'eau de mer est donc assurée.

En liaison avec le CRITT Matériaux Alsace, nous avons sélectionné une société qui extrude le PPS sous forme de plaques alvéolaires avec des dimensions correspondant exactement à notre besoin. Ce qui a permis d'éviter d'investir dans la réalisation d'une filière. Nous avons donc pu nous fournir en plaques, dans les dimensions de 2 m par 0.5 m, pour réaliser un capteur de référence de 1 m<sup>2</sup>. L'approvisionnement de ces plaques a montré que l'extrusion de ce matériau est un procédé délicat et encore mal maîtrisé. En effet, une première série de plaques présentait de nombreux défauts, visiblement dus à un problème matière lié au polymère lui-même. La deuxième série de plaques livrée présente également un certain nombre de défauts, pouvant être critiques vis-à-vis de l'application. En effet, on observe des défauts de type inclusions de contaminants (poussières, infondus...) mais aussi des trous débouchant dans les canaux dont on comprend aisément l'incompatibilité avec l'application.



Enfin, on observe une irrégularité d'épaisseur des parois peut être due à des défauts au niveau de l'outillage d'extrusion, et dont le motif se retrouve régulièrement le long des plaques. Ces variations d'épaisseur pourraient être préjudiciables à l'homogénéité de répartition du fluide dans les canaux, et surtout à la bonne tenue mécanique du capteur si cette épaisseur devient critique par endroits.

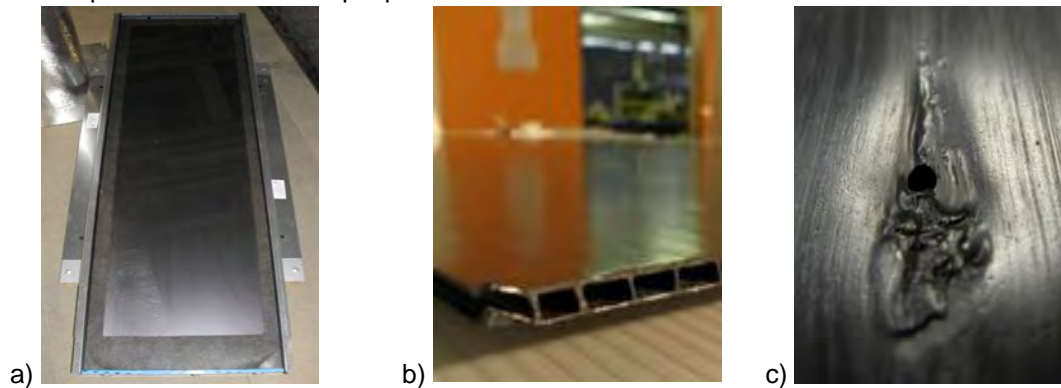


Figure 9 : a) vue générale d'une plaque extrudée en PPS, b) vue des canaux en coupe, c) vue d'un défaut avec trou débouchant.

Toutefois, à partir d'un lot de fabrication, il est possible de sélectionner des plaques ne présentant pas de défaut apparent. La question de la fabrication sans rebut pourra être réglée ultérieurement en étant extrêmement rigoureux sur la qualité matière, sur l'outillage utilisé et sur la maîtrise des paramètres d'extrusion. Ces problèmes peuvent être réglés en filtrant la matière en cours d'extrusion et en fabriquant une filière avec des tolérances compatibles avec la matière à extruder et les dimensions voulues.

Enfin, l'assemblage avec les tubes qui servent de collecteurs aux deux extrémités de la plaque est un point délicat lorsqu'on utilise du PPS en parois minces. En effet, il existe très peu de tubes extrudés en PPS disponibles dans le commerce, et encore moins dans le même grade de PPS que celui des plaques. L'assemblage du PPS peut difficilement se faire par soudure, à cause de la différence d'épaisseur entre les deux parties à assembler et les conditions de température pour la soudure du matériau peuvent entraîner des modifications irréversibles. Le surmoulage des collecteurs sur la plaque serait certainement une excellente solution mais sa mise au point et les investissements requis ne sont pas justifiés à ce stade de développement. Par conséquent, des solutions d'assemblage par collage sont en cours de définition avec des sociétés spécialistes du collage de polymères (sociétés Lepercq et Rescoll). Le retard accumulé dans la production des plaques alvéolaires en PPS et les problèmes rencontrés pour l'assemblage avec les tubes collecteurs font que la réalisation de l'ensemble absorbeur-collecteurs est en cours à la rédaction de ce bilan. L'ensemble des équipements nécessaires au banc de tests sous conditions d'ensoleillement et en continu ont par ailleurs été approvisionnés, de même que le caisson vitré et isolé, démontable pour l'intégration de l'absorbeur et la réalisation du capteur solaire complet.

Figure 10 : Caisson pour capteur solaire  
(avec plaque alvéolaire installée à l'intérieur)



Dès la solution de collage finalisée et mise en œuvre, les essais pourront être réalisés afin de valider définitivement le concept GVSol.

### BILAN DE VALORISATION

Le projet GVSol est un projet exploratoire destiné à apporter une preuve de concept à une technologie de générateur de vapeur pour le dessalement d'eau de mer. A ce stade, et compte tenu du retard du projet par rapport au planning initial, il est trop tôt pour établir un bilan de valorisation. Néanmoins, les tests menés sur la première maquette ont montré que la faible densité de flux thermique qui caractérise un capteur solaire plan permet de générer de la vapeur in situ. Ce résultat montre qu'il n'y a pas d'obstacle physique au concept proposé.

### SUITE DU PROJET :

Des essais sur la version solaire du capteur en PPS permettront de valider définitivement le concept et de déposer un brevet GVSol. A l'issue de cette phase, un projet de développement sera une étape indispensable pour obtenir des plaques parfaites dans des conditions de réalisation capables de produire de grandes quantités. Ce projet portera également sur la réalisation des collecteurs par surmoulage.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Le projet GVSol est un élément d'une activité plus large sur l'utilisation des matériaux polymères pour le dessalement d'eau de mer. Cette activité concerne la source chaude (projet GVSol) mais également le cœur du procédé de dessalement (projet ANR SoIMED) et la source froide du système (condenseur final). Ces trois axes qui progressent en parallèle sont à des états de maturité différents. L'objectif à terme est de les faire converger vers un système 100% polymères.



PROJETS 2012-2013

# EVER

ELECTRIC VEHICLE ENERGY RECOVERY

AUTEUR : F. Grangette

RELECTEUR : M. Desbois-renaudin

- Bilan à Décembre 2013, état final
- Référence projet : I7
- Laboratoires impliqués : Liten/DEHT
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Janvier 2012

# BILAN

## RAPPEL DES OBJECTIFS

L'autonomie des véhicules électriques est aujourd'hui limitée par l'énergie transportable dans les batteries. Pour augmenter l'autonomie, il est possible de travailler sur des technologies de batteries de plus grande densité énergétique ou d'optimiser la gestion de l'énergie à bord du véhicule. L'amélioration des systèmes de récupération au freinage constitue une voie de recherche prometteuse. D'autre part, les systèmes de freinage des véhicules actuels sont constitués de technologies héritées de l'histoire de l'automobile. L'électrification grandissante de l'automobile offre aujourd'hui des nouvelles perspectives. L'enjeu du projet est donc de repenser le système de freinage du véhicule électrique et hybride.

Le projet EVER s'articule autour de deux grands axes : il convient dans un premier temps de coupler physiquement (sans microcontrôleur) le freinage hydraulique et le freinage électrique selon le principe du brevet CEA-Liten déposé en 2009, puis dans un second temps de reconcevoir un système d'assistance au freinage pensé pour le véhicule électrique.

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

L'objet de l'invention est d'effectuer une régulation du couplage entre les différents systèmes de freinage par une méthode physique ne nécessitant pas de calculateur. Le principe est de créer une image physique du courant dans l'induit du système de freinage électromagnétique, afin de modifier le couple de freinage exercé par le système de freinage hydraulique. Le couplage entre les deux systèmes de freinage peut se faire de différentes façons, notamment par une action directe sur la pédale pour diminuer l'effort « vu » par le système de freinage ou une action sur des organes du système hydraulique (maître-cylindre, correcteur de freinage). Il paraît néanmoins plus intéressant d'agir sur les organes hydrauliques afin d'adapter la pression de freinage sur les seules roues concernées par le freinage électromagnétique.

Un travail bibliographique et de recherche d'antériorité a préalablement été réalisé afin de faire l'état de l'art dans le domaine. Cette démarche nous a permis de comprendre d'une part le fonctionnement des systèmes de freinage hydrauliques « classiques », d'autre part celui des systèmes de récupération d'énergie présents dans les véhicules électriques actuels.

Un premier rapport technique faisant état de ces recherches et exposant de façon plus détaillée les principes décrits dans le brevet a été rédigé.

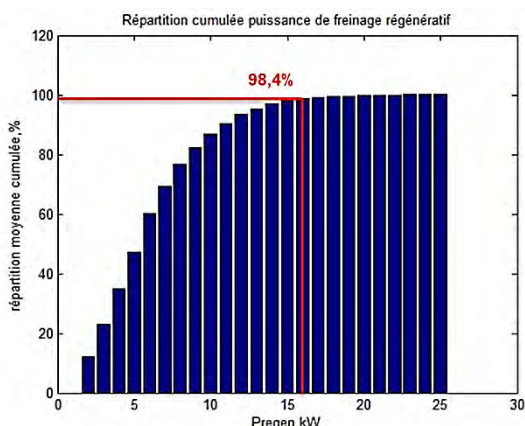
Le principal verrou du projet est la démonstration de sa faisabilité avec des composants technologiquement raisonnables. Une étude du fonctionnement au cas par cas des différents éléments constituant les systèmes de freinage existants a donc été entreprise. Ainsi pédale de frein, assistance au freinage, maître-cylindre tandem, correcteur de freinage et freins à disques ont été minutieusement analysés en vue de modéliser la chaîne hydraulique la plus proche de la réalité possible.

Parallèlement, différentes études portant sur le potentiel de récupération et la répartition de l'énergie de freinage régénératif ont été menées grâce à VEHLib (outil IFSTTAR développé sous Matlab/Simulink® pour simuler les véhicules électriques et hybrides). Ces études soulignent la quantité importante d'énergie qu'il est possible de récupérer en phase de régénération. Elles mettent également en évidence l'influence de la vitesse du véhicule et de la puissance de freinage sur la répartition de cette énergie. A titre d'exemple, la **figure 1**, qui présente une moyenne de la répartition d'énergie réalisée sur les cinq cycles, montre que plus de 98% de la régénération est effectuée pour les gammes de puissance inférieures à



16kW. Nous pouvons donc nous poser la question de l'utilité de régénérer dans les gammes de puissances supérieures.

Figure 1 : Répartition cumulée de l'énergie de freinage en fonction de la puissance de freinage (moyenne sur cinq cycles)

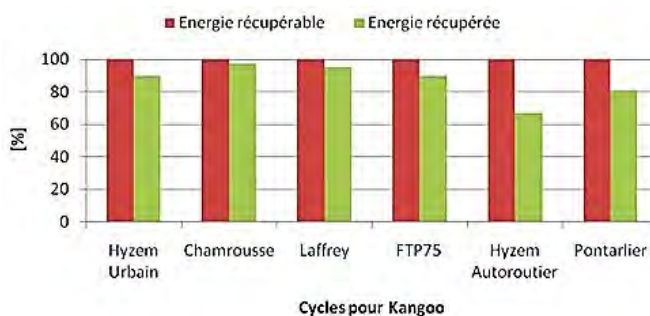


De plus, un premier modèle statique réalisé sous Simscape nous a fourni les ordres de grandeurs physiques pour le dimensionnement des composants. Même si une modélisation plus fine du système est nécessaire sous AMESim (logiciel dédié à la modélisation et l'analyse de systèmes multi-domaines), nous sommes arrivés à la conclusion que notre invention semblait tout à fait réalisable du point de vue technique.

Outre le fait de ne pas utiliser de calculateur et donc d'améliorer la fiabilité du système, il nous appartenait ensuite de vérifier si une telle invention apportait un réel intérêt en termes de gain d'énergie. C'est pourquoi une estimation du gain potentiel par rapport aux systèmes de récupération d'énergie existants a constitué la seconde étape de notre projet.

L'étude énergétique montre que les systèmes de freinage existants permettent de récupérer environ 89% de l'énergie récupérable (voir **figure 2**) – cette dernière étant obtenue en soustrayant les différentes pertes (résistances aérodynamique et de roulement, rendements des organes de la chaîne de transmission – réducteur, moteur électrique, énergie consommée par les accessoires) à l'énergie totale du véhicule. Il reste donc un gain potentiel maximal pour notre invention de 11%.

Figure 2 : Répartition de l'énergie récupérée par rapport à l'énergie récupérable en phase de régénération pour différents profils de vitesses

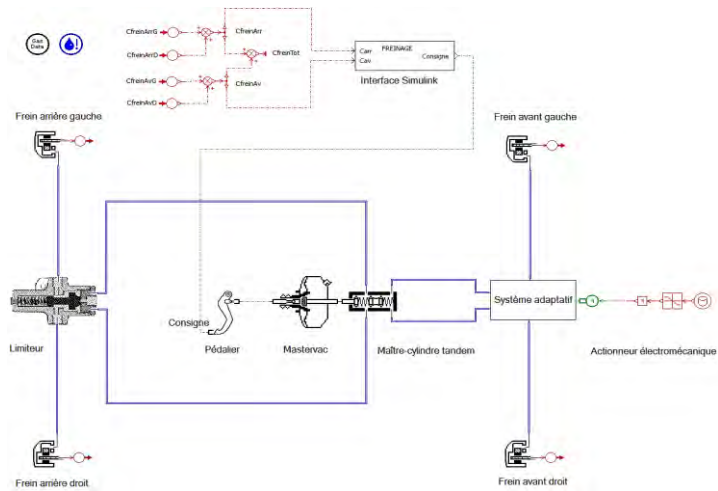


En outre, une modélisation précise du système réalisée sous AMESim permet de vérifier de façon plus détaillée les principes exposés dans le brevet. Une interface permettant d'intégrer le modèle de freinage AMESim dans le modèle véhicule de la bibliothèque VEHLib est également mise en place. Ceci permet d'observer l'évolution des variables physiques du système de freinage, tout en gardant les fonctionnalités de VEHLib (modélisation véhicule complet, traitement des données). Une vue d'ensemble du modèle AMESim intégré dans VEHLib ainsi que son interface est présentée sur la **figure 3**.





Figure 3 : Vue d'ensemble du modèle de système de freinage sous AMESim avec intégration de l'interface Simulink



La **figure 4** présente l'action du système adaptatif sur l'évolution de la pression dans le circuit le circuit hydraulique avant. Nous voyons que le système joue son rôle de limitation de pression et donc de couple de freinage avant. La réalisation du couplage physique entre freinage régénératif et hydraulique a donc bien été réalisée.

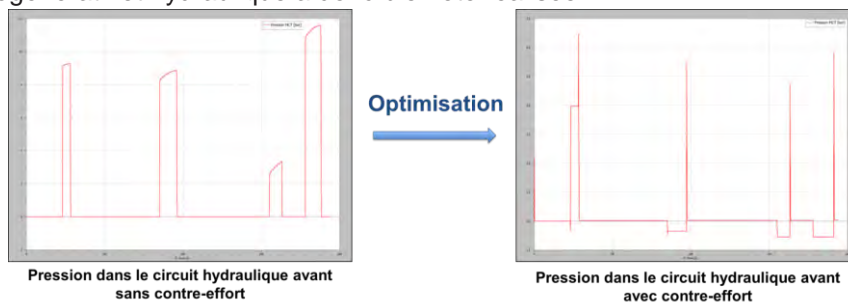
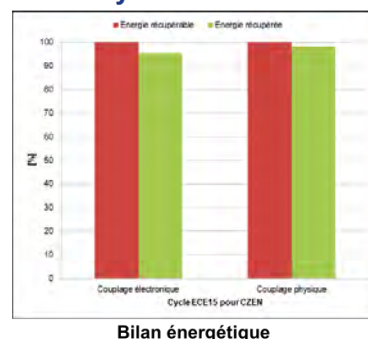


Figure 4 : Évolution de la pression dans le circuit hydraulique avant avec et sans contre effort

La **figure 5** représente la proportion d'énergie récupérée par rapport à la quantité d'énergie récupérable pour le cycle ECE15 (partie urbaine du cycle normalisé européen). Elle passe de 95.53% sans effet de l'actionneur à 98.40%. Notre invention a donc permis de gagner quelques pourcents en termes de gain d'énergie.

### Gain énergétique de 3 pts par rapport aux systèmes existants

Figure 5 : Évolution de la proportion d'énergie récupérée en phase de régénération pour les deux types de couplage (electronique/physique)



Cependant, il est nécessaire d'adapter la pression de limitation pour chaque profil de vitesse pour obtenir un gain. En effet, l'invention doit pouvoir exercer un contre-effort représentatif du freinage régénératif quelle que soit la consigne de freinage. L'invention actuelle ne permet



pas une telle adaptation. Si la limitation est trop haute, le contre-effort appliqué sur le limiteur n'a aucun effet sur les faibles couples de freinage. Au contraire, une limitation trop basse entraînerait une réduction du couple de freinage mécanique non désirée – par exemple lorsqu'il n'y a aucun freinage régénératif mis en jeu. Ce système adaptatif seul ne suffit donc pas. Le développement d'une structure « by-pass » en parallèle peut néanmoins constituer une source d'amélioration. En conclusion, le gain énergétique de l'invention du brevet de 2009 (n° 09 55243) paraît faible aux vues des dispositions qu'il faut mettre en œuvre. En effet, le développement d'un dispositif permettant d'adapter le système est nécessaire.

Dans une logique de passer au véhicule tout électrique, le projet s'est orienté vers un nouveau système d'assistance au freinage électrique, le but étant de remplacer l'ensemble Mastervac (voir **figure 3**) et pompe à vide par un actionneur électrique. Un système d'assistance électromécanique fait actuellement l'objet d'un dépôt de brevet. Parallèlement, un second brevet portant sur une nouvelle stratégie de commande moteur lors de la récupération au freinage est en cours de rédaction.

## BILAN DE VALORISATION

Un brevet intitulé « système de freinage hybride pour véhicule automobile à répartition de freinage améliorée » a déjà été déposé en 2009. Ce brevet présente un couplage physique entre les deux systèmes de freinage de telle sorte que la présence d'un freinage électrique diminue proportionnellement le freinage hydraulique demandé par le conducteur, de façon transparente pour ce dernier. Un second brevet concernant une assistance au freinage électromécanique est déposé.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Dans une logique de passer au véhicule tout électrique, le projet va s'orienter vers un nouveau système d'assistance au freinage électrique, le but étant de remplacer l'ensemble Mastervac et pompe à vide par un actionneur électrique. La réalisation d'un démonstrateur à partir des éléments d'un système de freinage hydraulique complet (de la pédale de frein aux freins à disques) est envisagée. Cela permettra d'une part de confronter les résultats théoriques des simulations aux mesures expérimentales, d'autre part de comparer les performances du nouveau système à celui utilisé actuellement.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Des collaborations sont pressenties, notamment avec la société Courb de la région lyonnaise. En effet, des tests sur un système freinage complet de la CZEN, un véhicule électrique conçu par cette société, sont envisagés. A l'issue du projet, si la faisabilité technologique du nouveau système est prouvée grâce au prototype de démonstration, des clients comme Renault, Irisbus, pourraient être intéressés par la présente invention.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Un brevet portant sur une nouvelle assistance au freinage électromécanique est déposé. Un second brevet portant sur une nouvelle stratégie de commande du moteur lors de la régénération est également en cours de rédaction.



PROJETS 2012-2013

# TMS2020

## TOITURE MULTIFONCTIONNELLE SOLAIRE

AUTEUR : B. BOILLOT

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : I8
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LEB, LETH, LMPV
- Typologie de projet : maturation
- Date de démarrage du projet : Juillet 2012

## BILAN

### RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

Les objectifs du Grenelle de l'environnement, pour le secteur bâtiment, sont ambitieux pour 2020 : réduire de 38% la consommation d'énergie et de 50% les gaz à effet de serre. Pour atteindre ces objectifs, de nouveaux concepts en rupture avec la construction traditionnelle sont nécessaires. La fonction principale d'une toiture est d'assurer la protection vis-à-vis des éléments extérieurs. Ces dernières années, des installations solaires en toiture ont vu le jour, mais restent onéreuses, et présentent des qualités de mise en œuvre très diverses. Deux types de toiture « active » émergent actuellement sur le marché européen :

- Une toiture active semi-intégrée comme celle proposée par SYSTOVI (Fr) : elle est constituée (voir **figure 1**) de panneaux PV, d'un récupérateur d'air chaud et/ou de panneaux de solaire thermique pour alimenter l'ECS. L'installation doit être faite de façon traditionnelle en l'insérant dans la Toiture.



Figure 1 : Exemple de toiture active semi-intégrée – Documentation SYSTOVI (Fr)

- Une Toiture photovoltaïque intégrée de BROLLO SOLAR (It) ou ISOLPACK (It) : elle est constituée (voir **figure 2**) de caissons autoportants intégrant des panneaux PV, d'une couverture et d'une isolation. Simple de construction, elle n'est pas suffisante pour les futures réglementations notamment RT2020 et est dédiée à la production d'électricité PV sur des toitures tertiaires aux pays où le tarif de rachat le justifie financièrement (France par exemple).

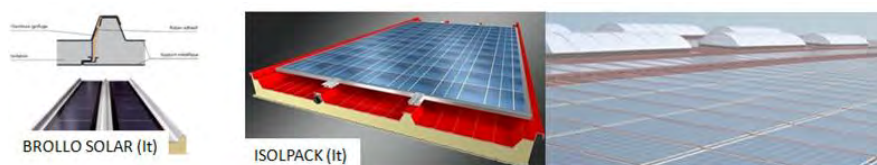


Figure 2 : Exemples de toiture photovoltaïque intégrée –

Documentations PGB TD3 de BROLLO SOLAR (It) et ERIT de ISOLPACK (It)

Ce projet propose de réaliser un démonstrateur de toiture multifonctionnelle solaire constitué de caissons préfabriqués. Ce prototype de toiture d'une surface d'environ 36 m<sup>2</sup> assurera des fonctions comme le chauffage solaire et le rafraîchissement, la ventilation, la production d'eau chaude ou la production d'électricité photovoltaïque.

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

#### CONCEPTION

Le prototype sera constitué de 4 caissons de 1,8 m de largeur sur 5 m de long assurant une couverture totale de 36 m<sup>2</sup>. Ces 4 caissons assurent les fonctions suivantes :

- Caisson 1 : préchauffage de l'air insufflé dans le bâtiment avec modules factices
- Caisson 2 : préchauffage de l'air, ventilation et production d'électricité
- Caisson 3 : production d'eau chaude



- Caisson 4 : préchauffage de l'air insufflé dans le bâtiment avec rendement élevé

Ces 4 caissons ont une base structurelle commune. Cette base est composée d'une structure avec des poutres en I afin de gagner en rigidité et en légèreté. Une plaque d'OSB située en partie basse assure le contreventement. Le caisson est fermé sur sa partie haute par des panneaux d'isolant rigide faisant office de pare pluie. Ce caisson est rempli de laine de bois afin d'avoir une bonne inertie thermique pour le confort d'été du bâtiment. Trois chevrons de section 100 x 70 mm sont montés sur les caissons pour la fixation des modules.

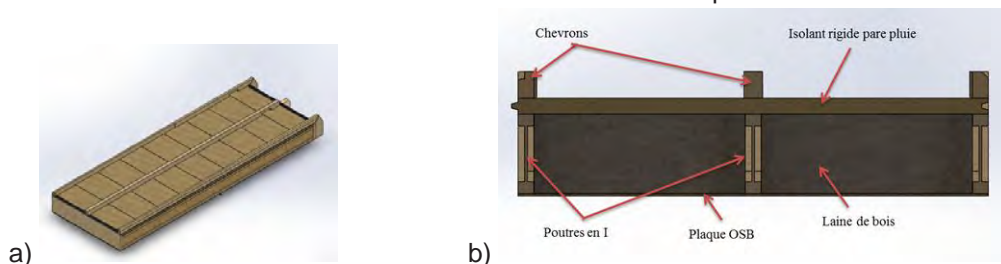


Figure 3 : Base commune d'un caisson de 5 x 1.80 m – (a) Vue en perspective ; (b) Coupe transversale.

La partie supérieure du caisson sera constituée en fonction des besoins par des modules PV, des modules factices ou des modules en verre dont les cadres et le montage sur la structure seront identiques. Ces cadres de 1.8 m x 1.1 m en aluminium (voir **figure 4**) seront positionnés sur chaque caisson en assurant un recouvrement des modules de 10 cm pour l'étanchéité à l'eau (voir **figure 5**).

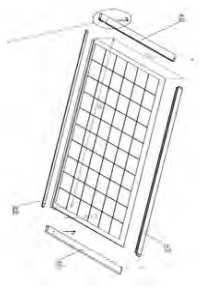


Figure 4 : Cadre en aluminium des modules PV, modules factices ou modules en verre



Figure 5 : Positionnement des modules sur la structure

**Caisson 1** : Ce caisson est constitué avec des modules factices fabriqués de la même façon que les modules PV mais sans les cellules photovoltaïques. Le module est constitué d'un verre, d'une couche d'EVA et d'un tedlar noir en face arrière. Ce choix a été pris afin de garder un aspect esthétique à l'ensemble de la toiture.

**Caisson 2** : Ce caisson est constitué de modules PV. Ceux-ci ont été conçus, fabriqués et testés par le laboratoire LMPV. Un module PV est constitué de la façon suivante : verre de 3 mm texturé + couche EVA + cellules PV + couche EVA + feuille de backsheet noire. L'ensemble constitue un module d'une épaisseur approximative de 4.5 mm. Chaque module comprend un ensemble de 6 chaînes de 10 cellules photovoltaïques monocristallines soit 60 cellules par module au total. La puissance totale du caisson (5 modules PV) est d'environ 1250 Wc. D'autre part, ce caisson contient le système de ventilation du bâtiment assuré par une ventilation mécanique à insufflation (VMI®) de la société VENTILAIRSEC et un réseau de conduit assurant notamment un by-pass de l'air circulant sous les modules.





Figure 6 : coupes et vue de dessous du caisson 2 avec modules PV et système de ventilation

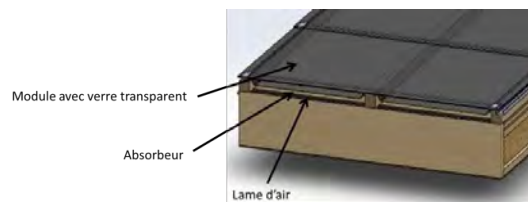
Caisson 3 : Ce caisson (voir **figure 7**) est composé de modules en verre solaire situés au-dessus de l'absorbeur de chaleur constitué d'un réseau de tubes de cuivre et d'ailettes absorbantes de la société CLIPSOL assurant la production d'eau chaude. Un stockage d'eau chaude est positionné dans le caisson sur la partie haute afin d'assurer une production d'eau chaude solaire par thermosiphon. On évite ainsi une pompe. Dans le stockage, un échangeur de chaleur permet la production d'eau chaude sanitaire.



Figure 7 : coupe du caisson 3 et vue 3D de l'échangeur

Caisson 4 : Ce caisson est constitué de modules en verre solaire situés au-dessus d'une plaque absorbante (peinture absorbante noire). L'effet de serre ainsi créé permet la production d'air chaud avec un rendement plus élevé que pour les caissons 1 ou 2.

Figure 8 : vue 3D du bas du caisson 4



## MODELISATION

Plusieurs travaux de modélisation ont également été effectués poursuivant plusieurs objectifs :

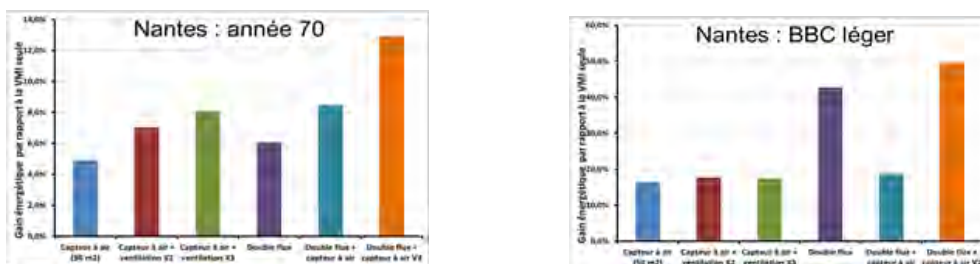


Figure 9 : Gain énergétique de différentes solutions de Toiture Multifonctionnelle Solaire



### Evaluation de l'efficacité du système

Cette étude paramétrique a été réalisée à l'aide d'un modèle thermique du capteur à air (caissons 1, 2 ou 4) développé à l'aide du logiciel de Simulation Thermique Dynamique de bâtiment TRNSYS. Les paramètres sont la position géographique, le type de bâtiment (isolation, structure), les systèmes de ventilation utilisés. Le graphique ci-contre montre l'intérêt d'une toiture multifonctionnelle par rapport à une solution classique. En BBC, l'utilisation d'un système double flux s'avère plus avantageux, l'idéal étant alors d'intégrer le double flux dans la toiture multifonctionnelle.

### Evaluation de l'efficacité d'un stockage thermique

A l'aide du logiciel de thermo aéraulique FLUENT, nous avons modélisé un stockage dans la partie haute de la toiture. Les simulations réalisées en régime transitoire montrent l'intérêt d'un tel stockage qui permet notamment de décaler le pic de production d'air chaud en fin de journée sans grande perte de gain (voir **figure 10**)

Figure 10 : Évolution de la température de l'air en sortie de stockage et sans stockage



### Étude du rafraîchissement de l'air

Une dernière étude réalisée avec le logiciel FLUENT a permis d'évaluer le potentiel de rafraîchissement de l'air en période estivale pendant la nuit en bénéficiant du rayonnement de la voute céleste. Les résultats reportés dans le tableau 1 montrent qu'il faut augmenter le débit afin de récupérer plus de fraîcheur même si les puissances récupérées sont faibles au regard des puissances de chauffage dues au soleil.

Débit (m3/h)	T° air sortie (°C)	Refroidissement (°C)	P récupérée (W)
200	26,4	3,6	234
400	27,1	2,9	377

Tableau 1 : Potentiel de rafraîchissement lié au capteur à air

### Prototype

Sur la base des dessins de conception, nous avons réalisé les prototypes de caissons multifonctionnels dans un atelier de l'INES (**figure 11a**). Nous avons ensuite installé ces caissons sur un banc BIPV d'INES (**figure 11b**). Le prototype de toiture de 36 m2 permet d'assurer les fonctions de production d'air chaud et frais, d'eau chaude et d'électricité à partir de l'énergie solaire (**figure 11c**).



Figure 11a : Fabrication

Figure 11b : Installation

Figure 11c : Prototype complet



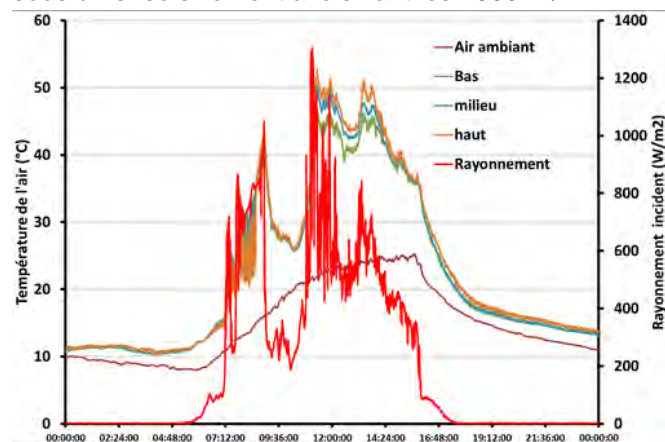
Une instrumentation spécifique du prototype a été réalisée afin de mesurer :

- la production électrique du champ photovoltaïque : puissance, tension, intensité
- la production thermique de l'eau chaude sanitaire : températures avant et après le capteur thermique, débit généré par le thermosiphon , température au niveau de l'échangeur
- la production d'énergie thermique pour l'air : température d'air dans les différents caissons, au niveau de la VMI, vitesse d'air dans les lames d'air.

## ESSAIS

Les premiers résultats d'essais montrent que l'on a bien l'air qui s'échauffe dans le capteur (caisson type 2) jusqu'à plus de 25°C sous un ensoleillement avoisinant les 1000 W/m<sup>2</sup>.

Figure 12 : Évolution des températures d'air au sein du prototype pour une journée de fin d'été



## BILAN DE VALORISATION

Le principal livrable du projet à savoir le prototype de toiture multifonctionnelle a été réalisé. Pour le moment aucun brevet et aucune publication n'ont été réalisés autour de ce projet. Un brevet sur la distribution de l'air est en cours d'étude.

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Les travaux à réaliser pendant le premier semestre 2014 sont l'exploitation des résultats de mesure pour la période estivale de 2013 et la période hivernale de 2014. Ces résultats seront comparés aux résultats de simulation.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

A ce jour, il est envisagé de trouver un partenaire industriel pour continuer le développement d'un tel concept.

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Des brevets sont envisagés et sont en cours d'étude sur ce concept de toiture.





PROJETS 2012-2013

# SSORC

## SYSTEM OF SUPERCRITICAL ORGANIC RANKINE CYCLE

AUTEURS : S. Colasson, N. Tauveron, J. Bentivoglio

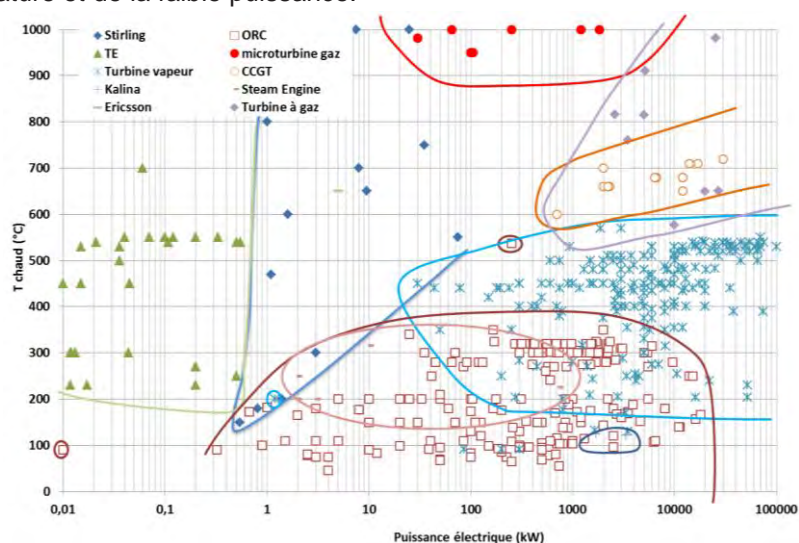
- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : I9
- Laboratoires impliqués : Liten/DTS/LETH
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Septembre 2012

# 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 (**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 CEA-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 aussi 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 mettant en œuvre un cycle de Rankine au 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 de l'intérêt de cette technologie comme solution de production électrique sur les rejets thermiques à basse température.



## DESCRIPTION DE L'ETAT 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 est le suivant (**figure 2**) :

- Évaporation d'un fluide de travail à haute pression (amont turbine) et 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.

Dans le cas spécifique d'un ORC transcritique, on substitue l'évaporateur par un générateur de gaz chaud en fonctionnant au-delà du point critique.

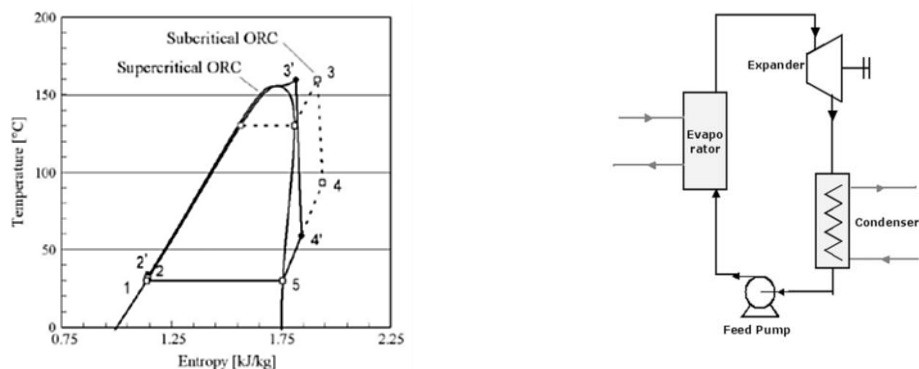


Figure 2 : Cycles organiques de Rankine sous-critiques et super-critiques

La démarche mise en œuvre pour la conception est basée sur une approche multi-échelle (composant/système) et multi-critère (science, technologie, coût).

Echelle système :

- Modèles généraux des cycles thermodynamiques permettant de situer l'objectif à atteindre en terme de performance (voir **figure 2**).
- Conception générale basée sur les performances du cycle en effectuant des études d'optimisation de différents paramètres (rendement thermodynamique en **figure 3**, rendement du système, la puissance générée). En effet, le rendement thermodynamique accessible étant intrinsèquement faible, il est primordial de mettre en œuvre des systèmes de conversion optimisés, épuisant le maximum de chaleur possible.
- Mise en évidence du rôle particulier de certaines caractéristiques des composants, (par exemple la consommation électrique de la pompe via le critère BWR (Back Work Ratio) en **figure 3**, ou le taux de détente de l'expandeur).



Figure 3 : Évolution du rendement de conversion chaleur-électricité en fonction de la puissance délivrée pour les différentes technologies

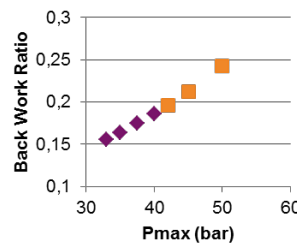
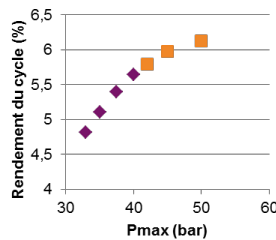
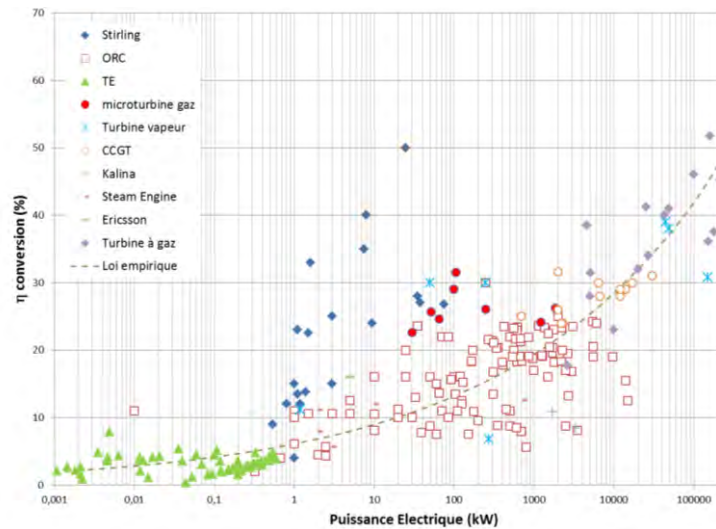


Figure 4 : Influence de la pression sur le rendement du cycle et du BWR en regimes sous-critique et super-critique

Echelle composant :

- Identification des verrous technologiques et screening des technologies possibles pour chaque composant,
- Mise au point et conception à partir d'éléments standards, à « bas » coût, utilisés pour d'autres applications industrielles et adaptés.
- Cette démarche a été appliquée à chaque fonction-composant : échangeur de chaleur, organe de compression, organe de détente, génératrice. Les difficultés les plus importantes ont été rencontrées pour la turbine. En effet, 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 organe de compression de l'industrie frigorifique transformé par nos collègues de l'Université de Liège, dans le cadre d'une collaboration.

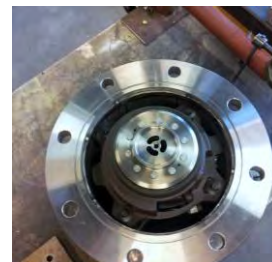


Figure 5 – Transformation d'un compresseur spirale (gauche) en turbine (droite)



La réalisation générale est visible sur la **figure 6** et montre qu'il reste à monter l'expandeur et à raccorder le banc CORSERE aux sources chaude et froide de l'installation OSCAR.

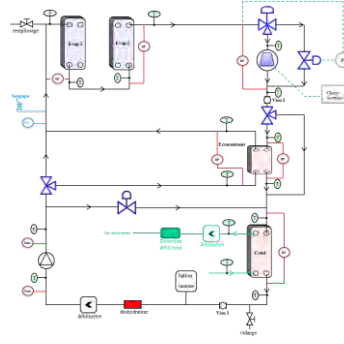


Figure 6 : montage du banc corsere

### 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. L'étape ultérieure consistera à confronter les résultats des modèles et les résultats expérimentaux obtenus.

Echelle composant :

- Développement de modèles physiques pour chaque composant

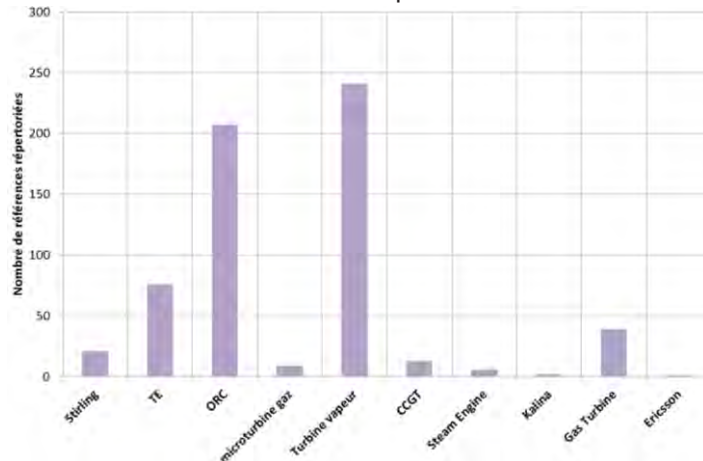
Echelle système :

- Développement et validation d'un modèle prédictif d'une machine ORC transcritique
- Réflexion sur le contrôle-commande et le pilotage

### BILAN DE VALORISATION

Le principal livrable de cette période est 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. La revue comporte plus de 600 références issues d'articles de recherche, de catalogues de constructeur de toutes les technologies mises en œuvre (voir **figure 7**). Des tendances générales ont pu être dégagées, apportant une vision stratégique de développement basée sur des considérations technico-scientifiques.

Figure 7 : Références pour les différentes technologies de conversion chaleur-électricité



# PERSPECTIVES

## SUITE DU PROJET

L'action principale qui reste à réaliser est la mise en œuvre du prototype CORSERE sur la boucle OSCAR dans la configuration initialement prévue (température chaude de 150°C, production électrique de 7kW).

L'objectif technologique central est la réalisation d'un programme d'essais, qui déborderont 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

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.

## ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Les actions de valorisation identifiées sont les suivantes :

- 1 brevet potentiel 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,
- 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 2012-2013

# NANOTHERMA

## THERMAL MANAGEMENT OF TRANSIENT AND INTERMITTENT HEAT SOURCES

AUTEURS : E. Ollier, J. Tillier, J. Jaramillo, W. Kassem,  
H. Szabolics, V. Remondière, N. Dunoyer

- Bilan à Décembre 2013, état intermédiaire
- Référence projet : I10
- Laboratoires impliqués : L2CE
- Typologie de projet : ressourcement
- Date de démarrage du projet : Juin 2012

# BILAN

## RAPPEL DU CONTEXTE ET DES OBJECTIFS DU PROJET

### Etat de l'art

Il existe peu de solutions intégrées permettant le contrôle des flux thermiques en amont et aval de matériaux ou de systèmes. Pourtant cette problématique est au cœur de nombreux systèmes et applications dans des domaines très variés. Les systèmes rencontrés sont généralement de deux types. Ceux-ci sont décrits à travers quelques exemples.

Systèmes « passifs » sans contrôle des flux thermiques.

C'est par exemple le cas du couplage entre un module PCM (Phase Change Material) chauffé par les gaz d'échappement d'un véhicule qui restitue de façon passive son énergie à un module de catalyse pour améliorer l'efficacité de celui-ci. Cette solution permet de lisser la température du module de catalyse mais ne permet pas par exemple de libérer de la chaleur à la demande. Il serait très efficace de pouvoir libérer et router le flux de chaleur du PCM vers le module de catalyse pour augmenter sa température lorsque cela est nécessaire et de le bloquer pour conserver la chaleur lorsque le module de catalyse fonctionne dans ses conditions optimales. Ainsi l'efficacité de dépollution pourrait être améliorée.

Systèmes « actifs » complexes et encombrants.

Un premier exemple est le cas d'une centrale solaire thermodynamique dans laquelle l'énergie thermique est stockée dans un milieu solide ou liquide. La circulation d'un liquide caloporteur permet de contrôler le stockage et déstockage de cette énergie, mais au prix d'un système complexe intégrant boucles de circulation, pompes, échangeurs...

La réfrigération magnétique est un deuxième exemple. La succession des cycles requiert le transfert et le blocage de chaleur répétés entre sources froide et chaude et matériau magnéto-calorique. Les systèmes actuels doivent donc mettre des pièces en mouvement. Ceci limite considérablement l'accès de cette technologie aux domaines imposant compacité et réduction de poids, comme par exemple la climatisation des véhicules électriques. Il serait très efficace de disposer ici de systèmes de gestion des flux thermiques en milieu solide, permettant des gains de compacité et de robustesse.

Par ailleurs, il existe aujourd'hui un développement important des technologies destinées à récupérer et convertir l'énergie thermique. C'est en particulier le cas de la thermoélectricité. L'une des difficultés rencontrées est que le système de conversion subit les variations de températures et de flux de chaleur aux niveaux des sources chaudes et froides. La possibilité d'intégrer une solution compacte de stockage actif avec interrupteurs thermiques aux niveaux des deux sources permettrait de contrôler le moment et les conditions thermiques dans lesquelles se fait la conversion en électricité et donc d'améliorer son rendement.

Positionnement du projet

Le projet NanoTherma adresse les champs d'applications liées à l'interaction rayonnement / matériaux nano-structurés et liés à la modulation temporelle du couplage thermique entre deux matériaux par des milieux appelés « switchs thermiques ».

L'objectif du projet est d'apporter des concepts permettant de réaliser une fonction de management thermique des systèmes en modulant le transfert du flux thermique les traversant.

Verrous

Les verrous à lever au cours du projet sont principalement les suivants:





- Moduler le couplage rayonnement / matériaux par une texturation de surface permettant de réaliser des absorbeurs sélectifs adaptables
- Moduler les transferts thermiques au travers de matériaux ou interfaces à résistance thermique variable et pilotable.

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

### Démarche et moyens développés

Deux thèmes principaux sont développés dans le cadre du projet.

#### 1- Modulation des transferts par rayonnement par structuration d'une surface

Le laboratoire développe des cristaux photoniques avec des moyens technologiques compatibles grandes surfaces. Il met en particulier ses capacités de dépôts de micro masques constitués de billes auto-organisées en monocouches, de dépôts de couches minces, de machines et procédés de gravure par plasma permettant de structurer des surfaces, notamment métalliques.

#### 2- Modulation des transferts par diffusion, convection, émissivité IR

Le projet aborde la modulation de la résistance thermique par plusieurs voies :

- Switch thermique à Gap solide (transfert conductif variable)
- Switch thermique à Gap liquide (transfert conductif variable)
- Switch thermique radiatif (transfert radiatif variable)

Le Laboratoire met pour cela 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'infra-rouge), ainsi que ses moyens de simulation numérique en thermique et en optique (simulations électromagnétiques).

### Résultats

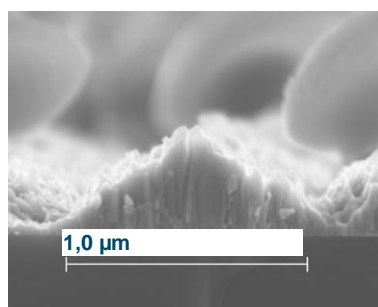
Cette partie résume assez brièvement les principales avancées sur 4 sujets du projet. Il est à noter que le développement de l'option des switch à dendrites a été stoppé, non par manque de perspectives, mais pour des raisons de non disponibilité des moyens de réalisation et pour limiter le nombre d'options étudiées.

Modulation de l'absorption de rayonnement solaire.

Le projet a permis de développer un nouveau procédé original de réalisation de structures optiques sur un substrat métallique en vue d'absorber le rayonnement solaire.

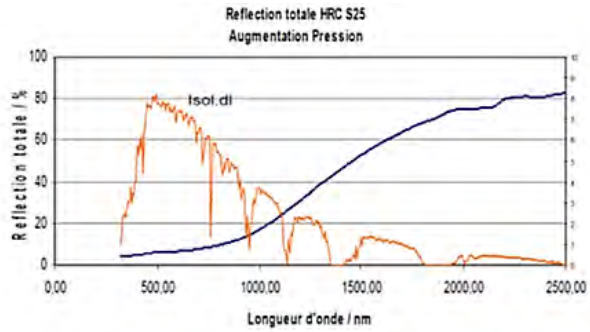
La **Figure 1** montre un exemple de réalisation de pyramides à l'échelle micrométrique réalisées sur un matériau métallique réfractaire. Elles ont été réalisées par un procédé en quatre étapes comprenant une étape de micromasquage et une étape de retrait de matière par gravure plasma.

Figure 1 : Structure optique réalisée sur matériau réfractaire.



La **Figure 2** montre un exemple de propriétés optiques obtenues par ce procédé qui permet de réaliser une très forte absorption du rayonnement solaire dans le domaine du visible (faible réflectivité) et une faible émissivité dans le domaine de l'infrarouge (forte réflectivité). Bien que cette structure ne soit pas pour l'instant pilotable, elle ouvre la voie à une nouvelle famille d'absorbeurs sélectifs pour le solaire. Elle a fait l'objet d'un brevet. La tenue en température et au vieillissement de ces couches sera réalisée en année 3 du projet.

Figure 2 : Réflectivité de couches métalliques structurées présentant une forte absorption dans le domaine visible du rayonnement solaire

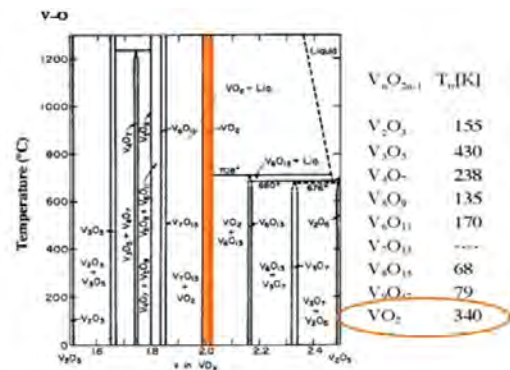


Switch thermique radiatif (transfert radiatif variable)

Cette fonction a été réalisée à partir de l'utilisation d'un matériau thermochrome. Le dioxyde de vanadium  $VO_2$  présente sept variétés polymorphiques :  $VO_2(M)$  ou pseudo-rutile,  $VO_2(R)$  ou rutile,  $VO_2(A)$ ,  $VO_2(B)$ ,  $VO_2(C)$ ,  $VO_2(M1)$  et  $VO_2(M2)$ . Seules les deux premières sont stables dans les conditions standards, les deux dernières sont des variétés hautes pressions tandis que les phases (A), (B) et (C) sont métastables et souvent présentes comme phases intermédiaires lors de la synthèse de la phase  $VO_2(M)$ . Cette dernière variété est dite thermochrome car sa transition semi-conducteur / métal s'accompagne d'un changement important de sa structure électronique et, par conséquent, de ses propriétés optiques.

Le diagramme V-O comporte de nombreux composés définis avec une stœchiométrie très proche du dioxyde de vanadium  $VO_2$  (**Figure 3**). Il est en conséquence relativement difficile d'obtenir un film monophasique de  $VO_2$ .

Figure 3 : Diagramme de phase du système V-O : zoom entre les composés  $V_2O_3$  et  $V_2O_5$ .



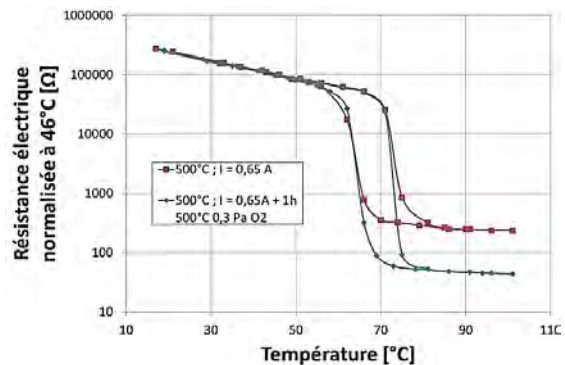
De nombreux procédés permettent la synthèse de films  $VO_x$  thermochromes. La voie choisie au sein du laboratoire a été la pulvérisation cathodique magnétron réactive. Cette technique permet d'obtenir des films  $VO_2$  polycristallins de haute qualité qui ne présentent pas de phases parasites. La cible utilisée est une cible en vanadium métal, l'utilisation d'une atmosphère réactive  $Ar + O_2$  permet la synthèse de films d'oxydes de vanadium.

Le Laboratoire a développé un procédé optimisé de dépôt de matériau  $VO_2$ . Afin d'améliorer la cristallinité des films, de compléter les lacunes d'oxygène et ainsi de maximiser le saut de résistance électrique à la transition de Mott, des recuits post-dépôt in situ ont aussi été réalisés sous atmosphère oxygène. L'étude a montré qu'un recuit in situ permet d'obtenir un



saut de résistance électrique similaire aux meilleurs films polycristallins de la littérature, proche de  $10^3 \Omega$ , comme le montre la **Figure 4**.

Figure 4 : Influence d'un recuit sous atmosphère  $O_2$  sur la dépendance en température de la résistivité électrique de films  $VO_2$



Les constantes optiques ont ensuite été caractérisées. La **figure 5** montre les variations des constantes optiques liées à la transformation de phase semi-conducteur / métal.

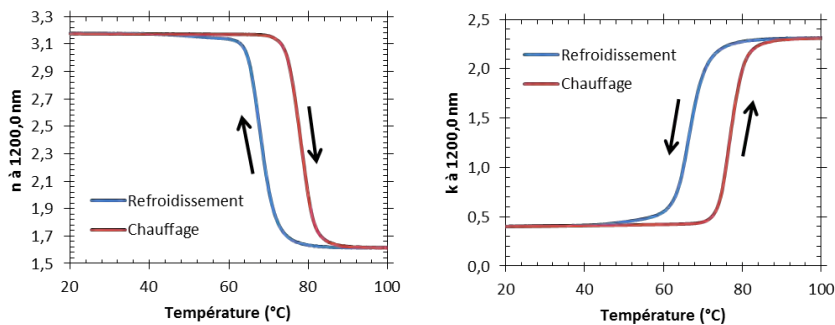


Figure 5 : Dépendances en température de  $n$  et  $k$  à 1200nm lors du chauffage et du refroidissement

Sur la base des lois optiques déterminées expérimentalement, plusieurs empilements ont été simulés et réalisés. La **figure 6** montre qu'il est ainsi possible de réaliser des surfaces dont l'émission radiative bascule rapidement (fonction de switch) lors d'une augmentation de température, ce qui ouvre la voie à des traitements sélectifs autoadaptables. Le vieillissement de ces structures sera évalué en année 3 du projet.

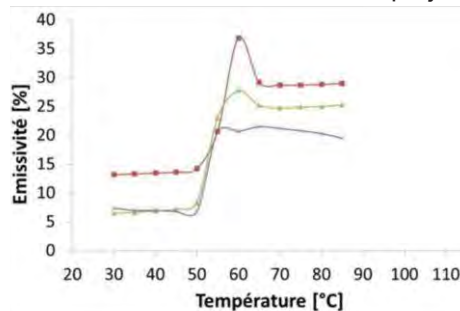


Figure 6 : Dépendances en température de l'émissivité de trois échantillons  $VO_2/Al$  avec différentes épaisseurs d'oxyde thermochrome

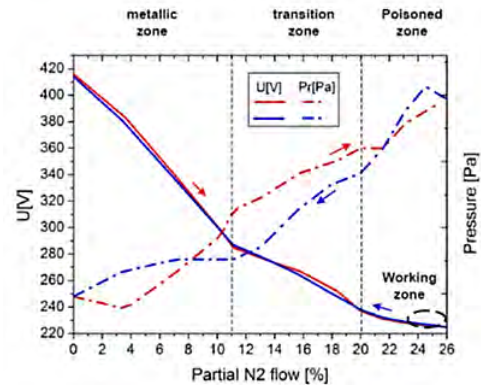
« Switch thermique » à base de structures piézoélectriques

Le principe 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. La variation sera obtenue sous l'effet de la contrainte mécanique engendrée par la polarisation des matériaux piézoélectriques.



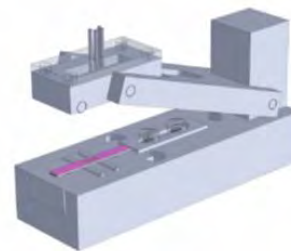
Cette deuxième année de projet a vu la mise au point des paramètres des procédés de dépôt des matériaux piézoélectriques PZT et AlN. Les paramètres machines et procédés ont été étudiés et optimisés et ont abouti principalement à la mise au point d'un dépôt d'AlN très fortement texturé, ce qui est indispensable à l'obtention de bonnes propriétés piézoélectriques. La **Figure 7** illustre l'étude de la nitruration des couches d'AlN lors de la croissance du dépôt. Elle a permis de réaliser des dépôts fortement texturés dont la désorientation autour de l'axe préférentiel de croissance est inférieure à 5° de largeur à mi-hauteur.

Figure 7 : Tension de cible en fonction du flux d'azote lors du procédé de dépôt de couches d'AlN



Par ailleurs, ces structures devant être testées thermiquement sous contrainte pour évaluer la modulation de la conductivité thermique, un banc expérimental spécifique a dû être désigné (**Figure 8**). Il est en cours de réalisation.

Figure 8 : Principe du banc expérimental de mesure de conductivité thermique sous contrainte

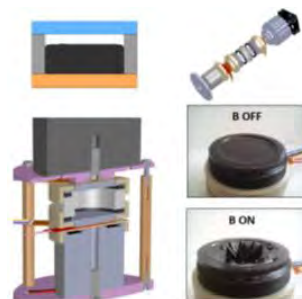


Switch thermique à Gap liquide (transfert conductif variable)

Il s'agit ici de varier la conductivité d'un gap rempli d'un milieu liquide métallique conducteur. Le principe choisi a été d'utiliser un fluide ferromagnétique dont la surface est apte à être déformée pour entrer en contact ou non avec la face supérieure (**Figure 9**). Au cours de cette deuxième année de projet, plusieurs fluides ont été sélectionnés. En parallèle, un dispositif expérimental complet comprenant source de chaleur, capteurs de flux, gap, évacuation de chaleur a été réalisé (**Figure 9**). Enfin, le principe du switch à gap liquide a été montré avec un ratio ON/OFF en flux thermiques d'environ 2. Ce ratio sera amélioré en année 3 grâce à l'optimisation du gap, des isolants adjacents et surtout de la conduction au travers du liquide et à l'interface ferrofluide / métal.



Figure 9 : Switch à gap liquide



## BILAN DE VALORISATION

Un brevet a été déposé sur le sujet du sorbeur solaire à émissivité variable  
Publications et participation à des congrès : W.Kassem MRS 2013, J.Jaramillo MRS Fall Dec 2013

## PERSPECTIVES

### SUITE DU PROJET

Plusieurs sujets ont nécessité le développement de nouveaux dispositifs et bancs expérimentaux qui seront utilisés pour caractériser finement les switches thermiques. Les options de switches présentées dans ce rapport seront aussi améliorées.

L'accent sera mis en particulier sur les points suivants :

- Tenue au vieillissement des micro-nanostructures d'absorption solaire
- Stabilité des structures adaptatives à base de  $\text{VO}_2$
- Mesures d'émissivité en température des structures à base de  $\text{VO}_2$
- Mesure de la modulation de conductivité des structures piézoélectriques
- Amélioration des performances thermiques des gaps magnétiques.

### NOUVELLES COLLABORATIONS

Les switches radiatifs ainsi que les capacités de structuration pour applications optiques ont été présentés à des partenaires potentiels et ont retenu l'attention de deux industriels avec qui des discussions sont en cours pour des collaborations, l'une dans le cadre d'un projet européen, l'autre dans le cadre d'un accord bilatéral.

Les développements réalisés dans le cadre de ce projet serviront aussi de base pour des contributions techniques dans des projets collaboratifs, en particulier sur le management thermique et les matériaux autoadaptables (Europe H2020 2014 et 2015).

### ACTIONS DE VALORISATION A VENIR

Deux brevets potentiels

Quatre publications et congrès à venir :

- Simulations switches solides (W.Kassem)
- Absorbeurs structurés (E.Ollier)
- Empilement émissivité adaptable (J.Tillier/ E.Ollier)
- Switch multicouches piezo (J.Jaramillo)

