

REPORT

A

P

P

2013 2014 2015

O

R

T

cnrs

UNIVERSITÉ
PERPIGNAN
VIA
DOMITIA

PROMES

LABORATOIRE
PROCÉDÉS MATÉRIAUX
et ÉNERGIE SOLAIRE

UPR 8521 du CNRS,
conventionnée avec
l'université de Perpignan

PROCESSES.MATERIALS
and SOLAR ENERGY
LABORATORY

SCIENTIFIQUE
SCIENTIFIC

PROMES-CNRS

Directeur : Gilles Flamant

► 7 rue du four solaire, ODEILLO - 66120 FONT-ROMEUE, France

Tél.: 33 (0) 468 307 700

► Rambla de la Thermodynamique. Tecnosud - 66100 PERPIGNAN, France

Tél.: 33 (0) 468 682 222

► www.promes.cnrs.fr

Introduction

Le laboratoire PROMES est une Unité Propre de Recherche du CNRS (UPR 8521) rattachée à l'Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes (INSIS) conventionnée avec l'université de Perpignan via Domitia (UPVD). Le laboratoire est localisé sur trois sites : Odeillo-Font Romeu (installations du Four solaire), Targasonne (Concentrateur à tour de Thémis) et Perpignan, site Tecnosud. Le CNRS et l'UPVD ont créé l'Unité Mixte de Service (UMS) IN'SOL (innovations solaires) adossée à PROMES sur le site de Tecnosud.

PROMES est dirigé par Gilles Flamant (directeur de recherche au CNRS), et Laurent Thomas (professeur UPVD) en est le directeur adjoint.

Le laboratoire rassemble 160 personnes environ (dont 90 permanents) du CNRS et de l'UPVD autour d'un sujet fédérateur, l'énergie solaire et sa valorisation. PROMES accueille en moyenne 45 doctorants, 15 post-docs et ingénieurs et 20 stagiaires de master ou équivalent par an.

PROMES est structuré en 7 équipes de recherche et 7 services dont 4 services techniques et scientifiques. Les deux grands domaines de recherche sont « matériaux et conditions extrêmes » et « conversion, stockage et transport de l'énergie », comme indiqué sur la Figure 1.

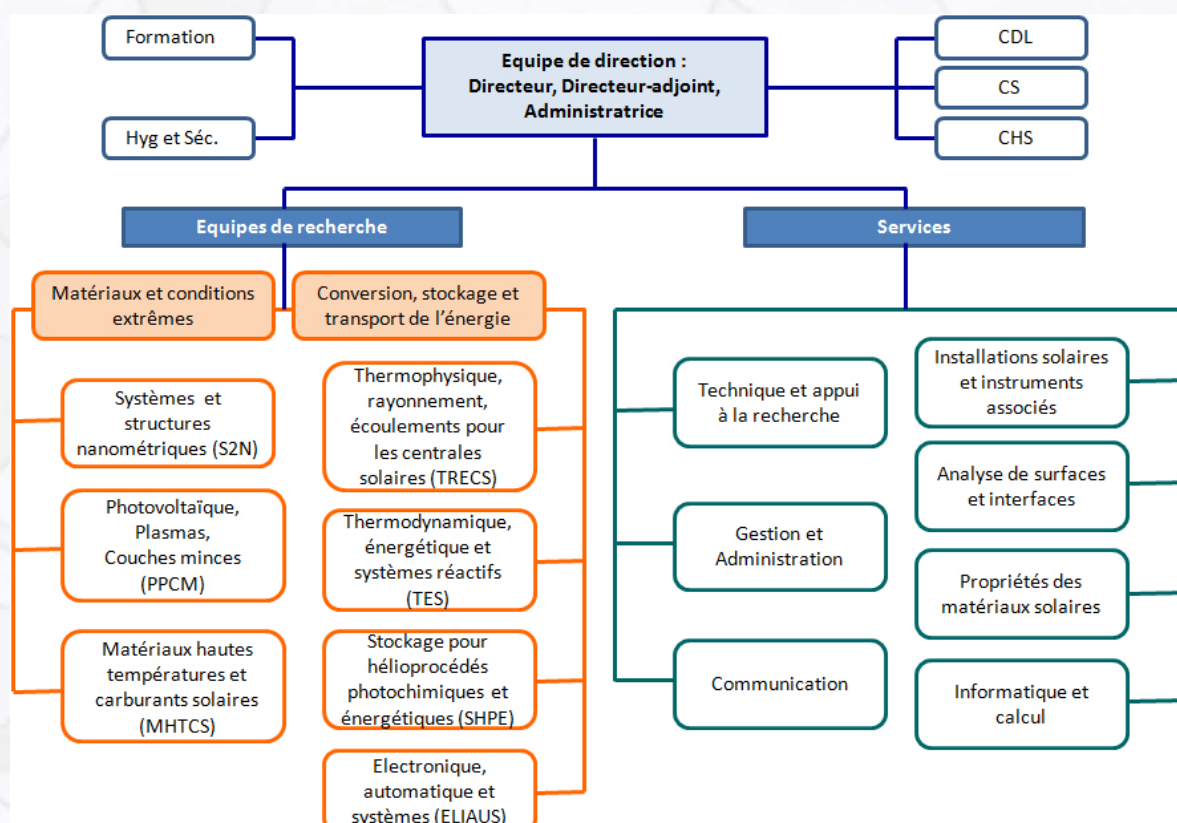


Figure 1 : Organigramme du laboratoire PROMES

PROMES anime le laboratoire d'excellence (Labex) SOLSTICE (*SOLaire : Sciences, Technologies, Innovations pour la Conversion d'Energie*) dont les partenaires sont l'UPVD, le CNRS, l'Université Montpellier 2 (IES) et l'Ecole des Mines d'Albi (RAPSODEE). Il est porteur de l'Equipex SOCRATE (*Solaire Concentré : Recherches Avancées et Technologies Energétiques*). SOCRATE a permis de mettre en place la plateforme nationale de recherche et développement sur le solaire à concentration qui comprend les installations solaires du Four solaire d'Odeillo-Font Romeu et la Tour solaire de Thémis. Cette grande infrastructure de recherche nommée FR-SOLARIS est le nœud français du projet européen EU-SOLARIS destiné à fédérer les infrastructures de recherche européenne sur le solaire à concentration dans le cadre de l'initiative ESFRI¹. Ainsi, une des missions originales de PROMES est de développer des recherches mettant en jeu les grandes installations françaises à concentration du CNRS à Font Romeu (Fours solaires en particulier) et du Conseil Départemental des Pyrénées Orientales à Targassonne (Tour solaire de Thémis). Ces recherches peuvent être conduites jusqu'au stade du démonstrateur de recherche comme pour le projet PEGASE en cours.

L'implication de PROMES au plan européen est remarquable. Le Laboratoire a ouvert ses équipements exceptionnels à la communauté de recherche européenne à travers le projet européen SFERA II (*Solar Facilities for the European Research Area, phase II*). Dans ce cadre PROMES accueille en moyenne 10 équipes de recherche européennes (soit environ 30 chercheurs) par an pour réaliser des expérimentations originales avec ses concentrateurs solaires. Le Laboratoire est également un acteur majeur du projet européen STAGE-STE (*Scientific and Technological Alliance for guaranteeing the European Excellence in Concentrating Solar Thermal Energy*) issu des travaux de l'EERA-CSP (*European Energy Research Alliance-Concentrated Solar Power*). PROMES représente la France au comité exécutif de SolarPACES (*Solar Power And Chemical Energy Systems*) une annexe de l'Agence Internationale de l'Energie. Enfin, le Laboratoire est impliqué dans cinq autres projets européens dont il en coordonne deux.

Informatique », « Solar Thermal Energy » (Master européen EUREC) et, au niveau ingénieur, du département EnR de Polytech Montpellier à Perpignan et, à partir de la rentrée 2016, de la nouvelle école d'ingénieurs de l'UPVD « SupEnR ».

Au plan régional, PROMES est le laboratoire phare du pôle de compétitivité DERBI (Développement des Energies Renouvelables dans le Bâtiment et l'Industrie) et contribue à son fonctionnement.

Vous trouverez dans ce rapport un résumé des principaux résultats obtenus par les équipes et services de recherche durant la période 2013-2015. Ces travaux ont généralement bénéficié d'un partenariat avec des agences (ADEME, ANR, CNES, NASA, etc), la Commission Européenne et des industriels qui sont cités pour chaque action référencée. Je tiens à remercier ces partenaires qui nous ont permis de progresser aux plans scientifique et technologique.

Gilles Flamant

Directeur de PROMES-CNRS

Les enseignants-chercheurs, chercheurs et ingénieurs de PROMES sont très impliqués dans les formations de l'Université de Perpignan via Domitia. En particulier, ils sont responsables de l'école doctorale « Energie et Environnement » (ED 305) et des formations au niveau Master « Energie Solaire », « Electronique, Automatique,

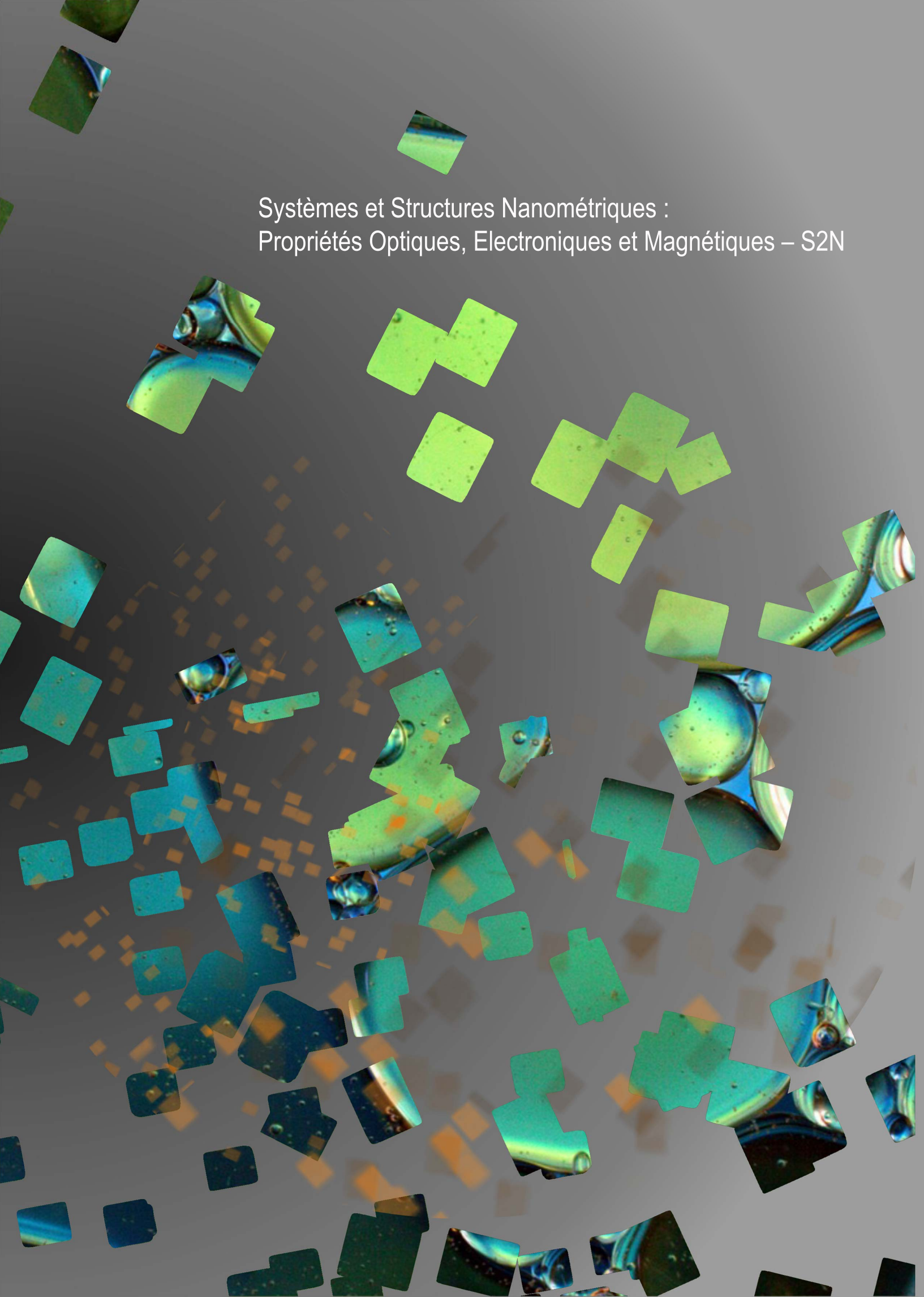
¹ ESFRI, the European Strategy Forum on Research Infrastructures

2015



Axe 1 : Matériaux et conditions extrêmes

Systèmes et Structures Nanométriques :
Propriétés Optiques, Electroniques et Magnétiques – S2N



Systèmes et Structures Nanométriques : Propriétés Optiques, Electroniques et Magnétiques – S2N

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s) : H. Kachkachi (PR UPVD)

Permanents : N. Barros (MCF UPVD), R. Bastardis (MCF UPVD), F. Vernay (MCF UPVD), D. Schmool (PR UPVD), J. L. Déjardin (PR Emérite UPVD).

Non permanents :

Doctorants :

(1) thèses soutenues : Z. Sabsabi (date soutenance : 13/12/2013)

(2) thèses en cours : E. Nadal (date début : 01/10/2014).

Mots clés

Nanostructures, nanomagnétisme, électrodynamique, phénomènes de transport, conversion de l'énergie

Les thèmes

Interaction lumière – matière nanostructurée, rôle du magnétisme

Phénomènes de transport, conversion et transfert d'énergie

Les collaborations

Nationales

- J. Laverdant (ILM, Lyon), M. Respaud (LPCNO, INSA, Toulouse), I. Lisiecki (MONARIS, UPMC, Paris), Ph. Ben-Abdallah (Lab. Charles Fabry, Institut d'Optique, Paris), N. Guihéry (LCPS, Toulouse), G. de Loubens (IRAMIS, CEA, Saclay), S. Bégin-Colin, B. Pichon (IPCMS, Strasbourg), Ph. Cristol, Y. Cuminal (IES, Montpellier), N. Keller (GEMAC, Univ. de Versailles).

Internationales

- D. Garanin (Lehman College, New York, USA), G. Singh (Dept. Materials Science and Engineering, NTNU, Trondheim, Norvège), Th. Deveraux (SIMES, Stanford, USA), H. Crespo (Dept. de Physique, Univ. Porto, Portugal), R. Stamps (School of Physics and Astronomy, Glasgow, Ecosse), A. Garcia-Martin (Instituto de Microelectrónica de Madrid, CSIC, Madrid, Espagne), O. Chubykalo-Fesenko (ICMM, CSIC, Madrid, Espagne), K. Trohidou (Institute of Materials Science, NCSR, Athènes, Grèce), O. Iglesias (Institut de Nanociencia i Nanotecnologia (I2N), Univ. Barcelone, Espagne), R. Cuadrado Del Burgo (Institut Catal de Nanociencia i Nanotecnologia, Barcelone, Espagne), J. Garitaonandia (Université du Pays Basque, Bilbao, Espagne)

Contrats

- MARVEL (ANR JC), fin novembre 2014, coordonné par G. de Loubens (CEA/Saclay)
- PTI2014 (PEPS CNRS), en collaboration avec M. Respaud (LPCNO, Toulouse)
- InPhyniti (PEPS CNRS), en collaboration avec J. Laverdant (ILM, Lyon)

Références

11, 24, 37, 40, 68, 99, 121, 126, 150, 202, 203, 204, 205, 211, 235, 236, 237, 259, 260, 271.

Rapport scientifique

INTRODUCTION

Contexte national et international

Pour pouvoir contribuer efficacement au développement des nanosciences et des nanotechnologies, il faut bien définir ses objectifs scientifiques en fonction de ses compétences et de sa capacité d'exécution, en les complétant par des collaborations au sein de la communauté nationale et internationale. C'est dans cet esprit que notre équipe a construit son projet de recherche. L'équipe possède une expérience de plusieurs années et une expertise reconnue au niveau national et international dans le domaine de la dynamique des systèmes magnétiques, en particulier de taille nanométrique. Notre démarche générale procède par l'étude des différentes excitations élémentaires intervenant au niveau atomique et leurs interactions afin d'en déduire les propriétés macroscopiques observables par l'expérience. Cela nous permet d'étudier d'autres phénomènes physiques liés au confinement spatial des nanostructures, en particulier, l'interaction de la lumière avec la matière nanostructurée et ses applications, notamment dans le domaine de la conversion de l'énergie électromagnétique. Nous pensons pouvoir apporter une contribution significative dans l'étude du rôle du magnétisme dans l'optimisation des propriétés optiques des nanostructures hybrides.

Grâce à ses compétences et à ses objectifs scientifiques bien identifiés, l'équipe occupe une place reconnue par la communauté internationale. Elle a été ainsi amenée à participer et/ou à coordonner plusieurs projets de recherche collaboratifs nationaux et internationaux.

Enjeux et défis

Les nanostructures suscitent un intérêt grandissant et présentent d'énormes enjeux et défis à la fois pour la recherche fondamentale et pour les applications pratiques. La raison principale de cet engouement réside dans les propriétés originales liées à la petite taille des éléments conduisant à l'exaltation de toutes les propriétés physiques. En effet, la réduction de l'échelle de l'espace et par là celle du temps, confère à ces systèmes des propriétés extraordinaires en électronique, en magnétisme, en optique et en thermique, avec des possibilités d'applications qui se concrétisent dans divers domaines, comme la médecine, le stockage de l'information et l'imagerie magnétique, la conversion et le transfert de l'énergie, la catalyse, etc.

Dans le domaine du stockage de l'information, l'utilisation des nanostructures a pour avantage une grande capacité de stockage et des processus ultra-rapides de lecture/écriture. D'un autre côté, la petite taille constitue une difficulté majeure puisque la barrière d'énergie séparant les différents bits d'informations se réduit avec la taille, ce qui nuit à la stabilité thermique et donc la stabilité temporelle de l'information stockée, notamment à température ambiante. Pour utiliser des particules de très petites tailles tout en maintenant des barrières d'énergie élevées et des champs de retournement faibles, plusieurs voies sont explorées comme le retournement assisté par une impulsion laser ou par un champ micro-ondes, ou encore par des instabilités intrinsèques.

Dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire, la technologie des cellules photovoltaïques fabriquées aujourd'hui à base de silicium cristallin, appelle à de nouveaux défis pour surmonter les verrous liés d'une part au coût de production des cellules et, d'autre part, à la faible absorption des couches minces. Dans ce contexte, les nanostructures offrent une voie alternative très prometteuse. En effet, la nanostructuration des couches permet d'augmenter l'énergie électromagnétique absorbée par le milieu actif, ainsi que le chemin optique à l'intérieur de ce milieu. En outre, il a été montré que l'inclusion de nanoparticules peut permettre, grâce à la *down-* ou la *up-conversion*, d'élargir le spectre absorbé afin de convertir au mieux le rayonnement solaire. Par ailleurs, les nanostructures hybrides à base de métaux nobles (Au, Ag) offrent des améliorations très prometteuses grâce à leur fort pouvoir d'absorption dans le domaine du visible par l'intermédiaire des excitations plasmoniques résonantes. De plus, ces excitations se couplent à diverses particules (ou excitations), ce qui fournit divers canaux de conversion de l'énergie électromagnétique absorbée en une autre forme d'énergie (électrique, thermique, chimique). Ceci a ouvert la voie à de nouvelles recherches fondamentales et d'applications des phénomènes de transport et de transfert d'énergie à l'échelle nanométrique, ou à l'interface entre une structure nanométrique et son environnement.

Objectifs scientifiques

L'équipe S2N étudie des systèmes de nanoparticules déposées sur un substrat, noyées dans une matrice, ou suspendues dans un fluide. En particulier, nous étudions les propriétés magnétiques et optiques, et leurs influences mutuelles, dans des nanostructures hybrides (magnétiques et/ou métalliques), sous forme de nanoparticules (cœur-coquille) ou de couches minces superposées. Notre travail est focalisé sur les phénomènes suivants :

- couplage magnéto-plasmonique dans des nanostructures hybrides : magnéto-optique, diffusion inélastique de la lumière, résonance ferromagnétique,
- compétition entre les effets intrinsèques et collectifs dans une assemblée de nanoparticules magnétiques et/ou plasmoniques,
- mécanismes de conversion et de transfert d'énergie par des assemblées de nanoparticules dans leurs environnements : hyperthermie magnétique, photocatalyse plasmonique, couplage plasmons-excitons.

Nos objectifs principaux sont définis comme suit :

- Propriétés optiques et rôle du magnétisme : **proposer des théories, accompagnées de mesures expérimentales, permettant de comprendre au niveau microscopique l'influence du magnétisme sur les propriétés optiques des nanostructures.** En particulier, cela requiert une proposition vérifiable par l'expérience du **mécanisme de couplage entre la composante magnétique et la composante métallique** de la nanostructure (hybride).
- Conversion de l'énergie électromagnétique : **quantifier, par la théorie et l'expérience, le transfert d'énergie (électromagnétique → thermique, électromagnétique → électronique) à travers l'interface nanostructure / environnement.**

Nos activités de recherche s'inscrivent dans l'un des axes thématiques prioritaires du laboratoire PROMES, à savoir le « Développement de surfaces à propriétés optiques contrôlées », et l'axe de recherche de l'Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), «Energies renouvelables, Procédés, Matériaux associés ».

Sommaire

1. Interaction lumière – matière nanostructurée, rôle du magnétisme

1.1. Propriétés magnétiques des nanostructures

1.1.1. Propriétés de résonance ferromagnétiques : effets de forme et de couplage

1.1.2. Effets de surface dans les nanoparticules magnétiques

1.2. Interaction lumière – nanostructures : effet du couplage magnéto-plasmonique

1.2.1. Etudes expérimentales et applications

1.2.2. Développements théoriques : interaction magnons - plasmons

2. Phénomènes de transport, conversion et transfert d'énergie

2.1. Photocatalyse par les nanoparticules plasmoniques

2.2. Conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique

2.2.1. Conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique

2.2.2. Effet des interactions dipolaires en hyperthermie magnétique

1.1. Propriétés magnétiques des nanostructures

Dans l'objectif de comprendre l'influence mutuelle des propriétés optiques et magnétiques, il est nécessaire de bien caractériser les propriétés magnétiques en tenant compte de la forme et de l'environnement des nano-objets. Pour cela, des travaux sont menés sur les aspects purement magnétiques.

1.1.1. Propriétés de résonance ferromagnétiques : effets de forme et de couplage

Pour caractériser ces milieux, nous faisons l'étude de la résonance ferromagnétique d'un dimère magnétique couplé par des interactions dipolaires. Nous développons un formalisme général sur ce dimère formé de deux éléments magnétiques (en configuration horizontale ou verticale) en tenant compte de leurs tailles finies et du rapport d'aspect. Ainsi, nous étudions l'effet, dans diverses configurations, sur la fréquence de résonance (le champ de résonance) du champ magnétique appliqué (en amplitude et en direction), du couplage entre les éléments et de l'anisotropie uniaxiale. Différents régimes du couplage entre les couches magnétiques sont obtenus et exprimés pour la fréquence de résonance sous forme analytique. L'évolution du champ de résonance est établie de façon numérique pour chacun de ces régimes. Ces résultats théoriques fournissent un moyen utile de comparaison avec l'expérience de résonance ferromagnétique. Des données expérimentales de séparation de fréquence obtenues dans la littérature sur des nano-disques de FeV couplés ont permis d'aboutir au même comportement du paramètre caractérisant le couplage dipolaire.

Afin de traiter le problème des assemblées de nanoparticules, nous avons abordé l'étude de la résonance ferromagnétique d'un dimère magnétique composé de deux chaînes parallèles décalées (ou non) de nanoparticules de fer couplées par des interactions dipolaires. La physique utilisée va au-delà de la simple approximation du dipôle ponctuel en prenant en compte la taille finie et la forme quelconque des nano-éléments ainsi que leur séparation (couplage dipolaire). Des calculs analytiques et numériques conduisent aux variations de la fréquence de résonance en fonction du champ magnétique appliqué ainsi que celles du champ de résonance en fonction de la direction du champ magnétique, à la fois dans le plan des chaînes et perpendiculairement à celles-ci.

Le travail en cours concerne le calcul de la fréquence de résonance d'une assemblée 2D de particules magnétiques avec une anisotropie uniaxiale et un champ magnétique transverse en évaluant les sommes par paires sur le dimère horizontal, dans le cas d'interactions dipolaires faibles. Nous avons déjà pu établir une expression analytique approchée de la correction à apporter à la fréquence de résonance au second ordre du paramètre d'interaction dipolaire. Il est ainsi possible d'estimer la correction obtenue (de quelques centaines de MHz) et de comparer le résultat avec une assemblée sans interactions.

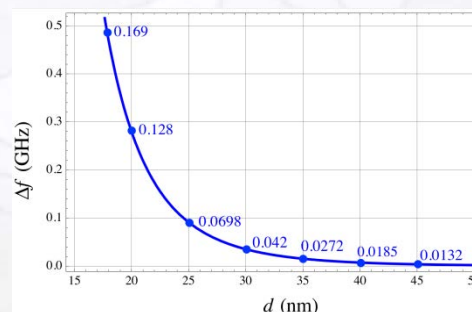


Figure 1 : variations de la correction de la fréquence de résonance en fonction de la distance entre axes de symétrie de 2 particules voisines.

1.1.2. Effets de surface dans les nanoparticules magnétiques

L'objectif de cette étude est de comprendre le rôle des interactions élémentaires (couplage magnétique, paramètres d'anisotropie), et tout particulièrement les effets de surface, intervenant dans la dynamique de l'aimantation d'une nanoparticule magnétique. Pour cela, nous adoptons une méthode multi-spins prenant en compte les effets de surface et du cœur.

Spectre d'excitations magnétiques d'une nanoparticule isolée

Dans un premier travail, nous avons étudié les effets de l'anisotropie de surface (anisotropie de Néel) sur le spectre d'excitation des ondes de spin pour une nanoparticule magnétique de forme cubique, sur un réseau cubique simple. Pour cela, nous avons développé un programme permettant de différencier les contributions des spins de surface et de cœur du spectre d'excitations magnétiques. Les valeurs propres (énergie des différents modes d'excitation) et les vecteurs propres obtenus permettent de calculer les poids statistiques relatifs des différentes contributions (cœur, surface) dans les fonctions d'onde correspondant aux modes du spectre d'excitations.

Sur la Figure 2 ci-contre, nous montrons la puissance absorbée en fonction des énergies des différents modes pour un champ AC appliqué suivant l'axe X et pour deux valeurs de l'anisotropie de surface de Néel (les spins de cœur ayant une anisotropie uniaxiale suivant l'axe Z) avec $D_s/J = 0,1$.

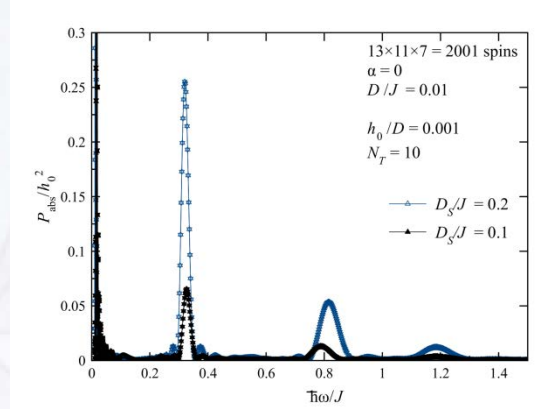


Figure 2 : puissance absorbée en fonction de l'énergie des modes d'ondes de spin pour un champ AC suivant l'axe X pour deux valeurs de l'anisotropie de surface.

Les résultats obtenus pour la composante X sont proportionnels à la puissance absorbée. Il est donc possible d'attribuer à chaque pic le poids relatif des différents spins. Nous remarquons que pour les modes de basses fréquences la contribution des spins de surface est prépondérante (à part le mode uniforme qui fait intervenir tous les spins de manière équiprobable). Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR Marvel en collaboration avec G. de Loubens (CEA/Saclay) et D. Garanin (Lehman College, New York).

Retournement de l'aimantation d'une nanoparticule

Dans un travail en cours, nous examinons les effets de surface d'une nanoparticule sur le retournement de l'aimantation, en présence d'un champ magnétique AC, en tenant compte de la taille, de la forme, des conditions aux bords et du réseau. Par résolution de l'équation de Landau-Lifshitz, nous calculons les diagrammes de phase des valeurs critiques du champ AC en fonction de la fréquence ω_{ac} , conduisant au retournement de l'aimantation. Les résultats des calculs en fonction de la polarisation montrent qu'un champ polarisé linéairement et appliqué perpendiculairement à l'axe facile de l'aimantation est le plus favorable au retournement (Figure 3). Par ailleurs, l'effet de la taille est significatif lorsque le nombre de spins de surface est prépondérant par rapport au cœur (taille de 5x5x7). Dans le cas contraire, la phase du retournement de l'aimantation devient constante. Nous avons aussi montré que l'anisotropie de Néel, comparée à une anisotropie uniaxiale (suivant z), permet d'avoir un retournement de l'aimantation pour des fréquences et des amplitudes du champ AC plus faibles, mais le domaine de retournement se réduit considérablement par rapport à celui d'une anisotropie uniaxiale.

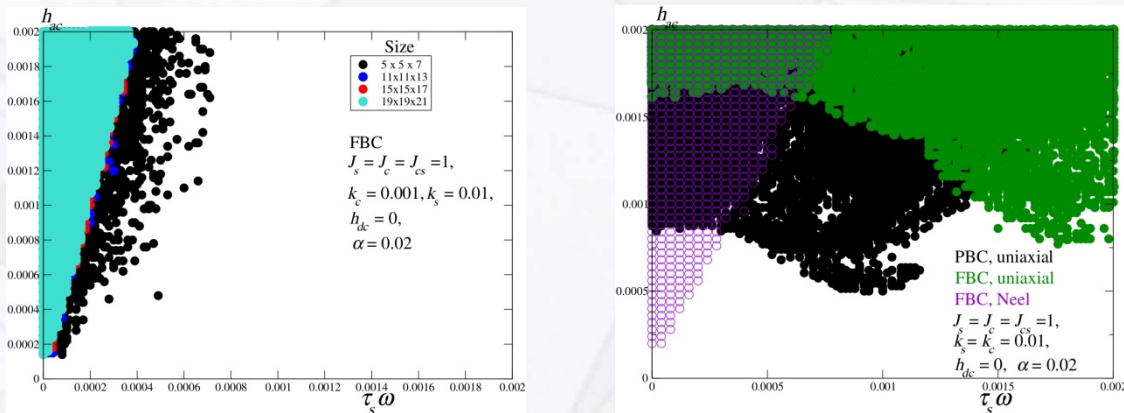


Figure 3 : diagrammes de phases des valeurs critiques du champ AC pour un retournement de l'aimantation. A gauche le retournement de l'aimantation est en fonction de la taille du système et à droite montre le retournement pour différentes conditions d'anisotropie et des conditions aux bords.

1.2. Interaction lumière – nanostructures : effet du couplage magnéto-plasmonique

Comme il a été souligné dans les axes de recherche de l'équipe, l'effet du magnétisme sur les propriétés optiques des nanostructures et son utilisation pour les optimiser occupe une place particulière dans nos activités. En effet, dans une structure hybride, cœur magnétique/coquille métallique, ou couche magnétique en contact avec une couche métallique, la composante magnétique peut être utilisée pour piloter/ajuster les propriétés optiques et magnéto-optiques de la nanostructure en l'excitant par un champ magnétique externe. En effet, il a déjà été démontré par plusieurs chercheurs que l'activité optique de diverses nanostructures dépend fortement du champ magnétique appliqué ou de la composante magnétique sous-jacente. A ce jour, ces résultats sont interprétés à l'aide de modèles macroscopiques basés sur la résolution des équations de Maxwell. Cependant, cela ne permet pas de comprendre les mécanismes de couplage entre les excitations magnétiques et plasmoniques, d'autant plus que les échelles d'énergies de ces deux types d'excitations ne seraient pas compatibles. Il est donc indispensable de développer des théories microscopiques et de proposer des pistes quant aux mécanismes microscopiques de couplage et de transport. Cela permettrait, entre autres, de mieux cibler les matériaux et d'optimiser leurs propriétés d'absorption et de transfert d'énergie.

Dans cette perspective, nous menons plusieurs études, théoriques et expérimentales, sur des structures hybrides, fabriquées par notre équipe ou par des collaborateurs. Les modèles que nous développons sont à la fois macroscopiques et microscopiques. Les premiers emploient des approches numériques capables de traiter une assemblée de nano-objets déposés sur un substrat ou noyés dans une matrice. Le deuxième type de modèle emploie des approches microscopiques de la matière condensée et fait appel à des hamiltoniens de couplage entre électrons, magnons et phonons.

Pour soutenir ces efforts, nous avons participé ou coordonné le montage de plusieurs projets nationaux (PEPS, ANR) et internationaux (projets de réseau ANR PRCI), en collaboration avec plusieurs équipes spécialistes du domaine.

1.2.1. Etudes expérimentales et applications

En 2013, l'équipe a entamé le développement d'un volet expérimental en mettant en place des moyens de fabrication, de caractérisation et surtout de mesures (optiques et magnétiques) de nanostructures à base de nanoparticules bien adaptées. Comme il a été souligné précédemment, ce projet est bien ancré dans les axes thématiques prioritaires à la fois du laboratoire PROMES et de l'université UPVD. Il a reçu le soutien à la fois du laboratoire à travers une Action Incitative et celui de l'UPVD à travers un projet PEPS et deux BQR.

Ces financements nous ont permis de réaliser ce qui suit :

- des montages expérimentaux, qui sont opérationnels aujourd'hui, permettant la fabrication et la caractérisation optique de couches minces nanocomposites comprenant des nanoparticules d'or ou d'argent dans du PMMA,
- la caractérisation magnéto-optique (effet Faraday), optique sous champ et des mesures de spectroscopie sous champ magnétique, nécessaire à l'étude de l'interdépendance entre les propriétés optiques et magnétiques de nanostructures hybrides. Une source de lumière blanche très stable en puissance et émettant de l'UV à l'IR vient compléter l'étude,
- mesures de spectroscopie (absorption, réflexion), en l'absence de champ magnétique, sont aussi réalisées (en collaboration avec l'équipe PPCM à l'aide d'un réflectomètre).

Fabrication et caractérisation d'assemblées de nanoparticules métalliques

L'originalité de la fabrication d'assemblées de nanoparticules que nous proposons réside dans l'utilisation de polymères photosensibles, qui ont la possibilité de migrer spontanément de manière à former des réseaux à relief de surface (SRG : *Surface Relief Gratings*) lorsqu'ils sont illuminés par une lumière cohérente appropriée. Cela permet, entre autres, d'organiser et d'orienter des nanoparticules, métalliques (Au, Ag) et/ou magnétiques, dans des films minces de polymère, ce qui leur confère des propriétés optiques très originales. En particulier, cela permet de mieux contrôler les propriétés plasmoniques (et/ou magnéto-plasmoniques) des nanostructures pour optimiser l'absorption de l'énergie solaire. La thèse d'Elie Nadal (bourse MESR de l'école doctorale E2) fait partie de ce projet.

Après plusieurs études, effectuées en collaboration avec des collègues chimistes de l'UPVD et physiciens du laboratoire LPCNO (INSA-Toulouse), un ajustement de la méthode de fabrication s'est avéré nécessaire. A cet effet nous préparons une solution contenant le polymère et un précurseur métallique sous forme ionique. Nous fabriquons ensuite une couche mince de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur de ce polymère dopé par la méthode du spin-coating. Enfin, les nanoparticules sont formées *in-situ* à partir des précurseurs grâce à une séquence d'irradiation et de recuit. Les nanocomposites obtenus sont caractérisés du point de vue des propriétés optique et structurales.

Les dispositifs expérimentaux suivants ont été réalisés :

- Mise en place du *spin-coater* : dépôt de couches minces,
- Montage d'interférométrie laser pour effectuer les irradiations,
- Montage de spectroscopie : mesures d'absorbance et transmittance,
- Développement d'un mode de mesure AFM spécifique appelé AFAM (*Acoustic Atomic Force Microscopy*), pour visualiser les nanoparticules en surface mais aussi dans le volume de la couche.

Etude du couplage magnéto-plasmonique dans des structures hybrides

Il s'agit ici d'étudier des nanoparticules hybrides qui présentent une partie métallique et une partie magnétique. Ces nanoparticules qui sont des nano-bâtonnets de cobalt greffés ou non de nanosphères d'or à leurs extrémités sont fabriquées par nos collègues du LPCNO. Des nanocomposites à base de telles nanoparticules insérées dans une matrice de polymère transparente sont de bons candidats pour un matériau possédant des propriétés magnéto-optiques originales. En effet, la rotation Faraday (*i.e.* la rotation du plan de polarisation de la lumière sous champ magnétique) de ces matériaux pourrait présenter une résonance (amplification du phénomène à une longueur d'onde donnée) induite par la présence des nanosphères d'or et de leur activité plasmonique.

Montage expérimental : l'échantillon (polymère solide ou liquide contenant les nano-bâtonnets de Cobalt) est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant. On mesure ensuite la dépendance en longueur d'onde de la rotation de la polarisation d'un faisceau de lumière ayant traversé cet échantillon en présence d'un champ magnétique. On compare l'amplitude de cette rotation pour des nano-bâtonnets avec ou sans nanoparticules d'or greffées.

Etude par analyseur de réseau du couplage magnéto-plasmonique

Dans un projet ANR (MagPlas, soumis en 2015) collaboratif avec Taiwan, nous visons une étude approfondie de l'interdépendance des propriétés magnétiques et optiques dans des nanostructures hybrides (métallique/magnétique) bien caractérisées. En particulier, nous voulons réaliser des mesures optiques et magnétiques à travers des résonances plasmoniques et ferromagnétiques pour sonder l'influence des excitations optiques sur les résonances ferromagnétiques, et vice versa. Les mesures de résonance ferromagnétique seront effectuées grâce à la technique de l'analyseur de réseau vectoriel à fréquence et champ variables, qui permet l'observation des résonances ferromagnétique sur une ligne de transmission permettant ainsi d'illuminer l'échantillon pendant les mesures optiques d'absorption (ou de dispersion). Des échantillons nanostructurés de Co/Ag seront élaborés par lithographie à l'Université Nationale Chung Hsing de Taiwan. Les mesures expérimentales d'absorption et de résonance ferromagnétique seront effectuées au Laboratoire PROMES. En parallèle, une étude théorique sera menée aussi au Laboratoire PROMES pour accompagner ce travail expérimental.

Cellules solaires : chaînes de nanoparticules d'or à la place des grilles de contact

L'objectif est d'utiliser des nanoparticules afin d'améliorer l'absorption optique de cellules solaires. L'idée principale consiste à remplacer les grilles de contact de la cellule par des chaînes de nanoparticules d'or. Ainsi, l'absorption peut être augmentée en excitant des plasmons dans les nanoparticules et en éliminant l'ombre qui est habituellement provoquée par les contacts électriques. Cela est possible à l'aide d'un couplage de champ proche entre les nanoparticules et le semi-conducteur, où les nanoparticules agissent comme des nano-antennes. La fabrication des chaînes de nanoparticules d'or est à la charge du laboratoire IPCMS (Strasbourg), celle des cellules incombe à l'IES (Montpellier) et les mesures optiques et les calculs théoriques à PROMES (Perpignan).

Pour tous les aspects magnétiques des différents projets, une caractérisation magnétique supplémentaire est réalisée par résonance ferromagnétique à l'université du pays Basque (Bilbao) et à l'université de Glasgow où l'on dispose d'un matériel sophistiqué, notamment un analyseur de réseau, permettant des études de la résonance ferromagnétique à fréquence et champ magnétique DC variables. De plus, grâce à une collaboration avec l'université de Porto, il est possible de disposer d'un montage optique pour des mesures de la dynamique magnétique ultra-rapide dans des couches minces ferromagnétiques. Ce système est unique de par sa résolution temporelle de moins de 8 femto-secondes. Le spectromètre pompe-sonde a été caractérisé en utilisant une nouvelle méthode (appelée d-scan) optique qui peut reconstruire la forme (amplitude et phase) de la lumière incidente. Cette technique pompe-sonde a été employée pour étudier une couche mince ferromagnétique (GdFeCo).

1.2.2. Développements théoriques : interaction magnons – plasmons

Dans un souci de compréhension des phénomènes physiques fondamentaux liés au confinement spatial et mis en évidence par l'interaction entre la lumière et la matière à l'échelle nanométrique, nous pensons qu'il est indispensable de développer des modèles adéquats, prenant en compte les divers aspects de ces systèmes nanométriques, comme la taille, la forme, les interactions (intra- et inter-objets) et l'environnement. Notre priorité est donnée aux modèles microscopiques capables d'expliquer les interactions élémentaires et les mécanismes par lesquels une nanostructure peut absorber de l'énergie, la convertir et la transférer à son environnement.

1.2.2.1. Approches macroscopiques

Avant de commencer à développer nos propres modèles microscopiques, nous avons consacré un certain temps à l'étude des différentes méthodes existantes pour le traitement des propriétés optiques de nanomatériaux purement métalliques ou hybrides. Le stage de master M2 d'Elie Nadal pendant 2014 a été consacré à cette tâche avec l'objectif d'identifier les méthodes capables de traiter des problèmes d'assemblées de nanoparticules. Nous avons ainsi étudié l'effet de séparation spatiale et d'orientation sur l'absorption de nanoparticules allongées. Aujourd'hui, nous menons un travail théorique à la fois analytique et numérique pour construire des modèles capables d'interpréter nos résultats expérimentaux dans une approche macroscopique.

Cela comprend les calculs suivants :

- Etude analytique du couplage entre la polarisation de la composante métallique et l'aimantation de la composante magnétique. Cela concerne le cas particulier de nano-bâtonnets de cobalt avec des extrémités en or. Le but est d'obtenir l'expression de l'angle de rotation de Faraday en fonction de l'aimantation, en prenant en compte l'effet des plasmons excités dans les nanoparticules d'or.
- Etude numérique du couplage plasmonique entre particules d'or anisotropes (ellipsoïdes) à partir de deux méthodes : Boundary Element Method (BEM) et Discrete Dipole Approximation (DDA). Ici, il s'agit d'étudier soit une assemblée de nanoparticules déposées sur une couche magnétique ou une couche métallique (or, argent) sur une autre couche magnétique.

De manière plus générale, cette dernière étude vise à comprendre le couplage des dipôles magnétiques et électriques et son effet sur les propriétés de diffusion et d'absorption d'ondes électromagnétiques. La méthode DDA consiste à subdiviser le système en de multiples dipôles électriques et magnétiques couplés, sur un réseau périodique, et à calculer la diffusion et l'absorption d'ondes électromagnétiques par le système.

1.2.2.2. Approches microscopiques

Contrôle de la résonance plasmon par les nanostructures (PEPS CNRS, InPhyniti)

Dans ce contexte, les nanostructures métalliques offrent la possibilité, grâce aux plasmons de surface, de contrôler localement les champs électromagnétiques. Si les résonances plasmons sont comprises individuellement, ce n'est que récemment que les propriétés collectives ont été étudiées dans des assemblées, souvent à l'échelle macroscopique. En collaboration avec l'Institut Lumière Matière de Lyon, nous travaillons, via une approche de théorie du solide, à une modélisation à l'échelle atomique pour étudier les effets collectifs en vue d'un contrôle de ces résonances. De nos jours, de nombreuses applications potentielles concernant la conversion d'énergie électromagnétique font appel à la résonance plasmon de surface et aux nanostructures. L'intérêt pour l'utilisation de ces dernières réside dans le fait que les propriétés plasmoniques des matériaux peuvent être ainsi contrôlées, voire exaltées.

Considérons un super-réseau carré 2D composé de nano-objets en métal noble (par exemple argent) et essayons de déterminer le rôle de la nanostructure sur la résonance plasmon. Prise individuellement, la résonance plasmon associée à un de ces nano-objets unique et isolé peut être calculée et il est bien connu que les propriétés plasmoniques dépendent alors de la taille et également de la forme de l'objet considéré. Dans le cas de géométries simples (disques, sphères, ...), le calcul est analytique, mais on doit recourir à des résolutions numériques pour des géométries quelconques. Pour le cas de géométries simples; il s'agit alors d'analyser la modification des propriétés plasmoniques lorsque les nano-objets sont organisés en super-réseau et de comprendre comment les propriétés à l'échelle individuelle sont affectées par les interactions dans l'assemblée. Nous travaillons à une approche microscopique, décrivant les excitations électroniques par des techniques de calculs à N-corps, et une étude de systématique de l'effet de l'assemblée sur des réseaux bidimensionnels simples. Les propriétés électroniques que nous analysons sont essentiellement liées à la fonction de réponse densité-densité décrivant la réponse du système à un potentiel extérieur variable dont la présence induit une

variation de la densité d'électrons ; ceci est lié à la fonction diélectrique $\epsilon(q, \omega)$. A titre d'exemple, pour un gaz d'électrons libres. Le calcul de la fonction diélectrique de la nanostructure ou le spectre d'excitations électroniques permet de simuler les spectres optiques de réflectivité et Raman attendus pour ce type de système. Pour le cas spécifique de la diffusion inélastique de la lumière, il peut être montré que la section efficace est donnée par $d^2 \sigma / (d\omega d\Omega) \propto \Im(-1/\epsilon(q, \omega))$. L'effet des interactions est alors identifié en prenant les paramètres de maille du super-réseau comme paramètres ajustables, en plus de la taille et de la forme des objets.

Contrôle de la résonance plasmon par le magnétisme

Les plasmons sont considérés comme une des voies possibles pour contribuer à l'amélioration de l'absorption dans les cellules solaires. Cependant, pour exploiter une part plus importante du spectre solaire, il est nécessaire d'avoir un moyen de contrôler finement la résonance plasmon. L'un de ces moyens peut éventuellement passer par le magnétisme : cela a été montré dans la gamme THz lorsque le graphène est soumis à un champ magnétique extérieur. Pour les longueurs d'ondes visibles, afin d'améliorer l'absorption des cellules solaires, il faut plutôt se tourner vers les métaux nobles. Cependant, les échelles d'énergies typiques des plasmons dans ces métaux (de 1.5 eV à 2.5 eV) font qu'il est très difficile d'avoir un couplage avec le magnétisme car les excitations magnétiques ont des énergies beaucoup plus basses. Une façon de contrôler la résonance plasmon doit donc passer par l'utilisation de matériaux aux propriétés magnétiques particulières.

Nous travaillons à l'étude de matériaux bi-couches or/ oxyde de métal de transition (TMO) dans ce cadre. L'idée principale est la suivante : le TMO est un matériau antiferromagnétique isolant dont les excitations de basse énergie (magnons) sont de l'ordre de quelques centaines de meV, le couplage magnon-plasmon demeure donc *a priori* problématique. Toutefois, une excitation magnétique dans ce type de matériau doit passer par la transition vers un état virtuel pour lequel une énergie de transfert de charge U d'environ 2eV intervient. La connexion entre l'échelle d'énergie basse des magnons et l'échelle d'énergie haute des plasmons est donc assurée par l'énergie de transfert de charge comme schématisé sur la Figure 4 ci-dessous.

Nous venons de commencer notre activité sur ce sujet et débutons les calculs visant à démontrer l'existence du couplage magnon-plasmon via le transfert de charge.

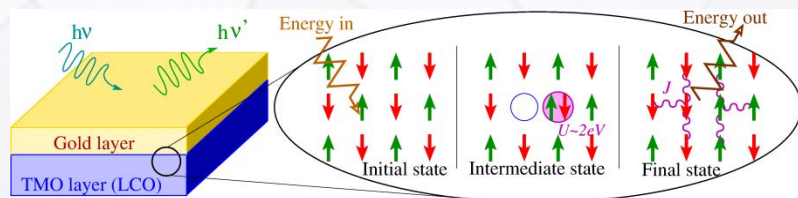


Figure 4 : Schéma d'une excitation magnétique passant par une transition vers un état virtuel avec une énergie de transfert de charge U d'environ 2eV.

Réponse de la charge et du spin à la lumière dans une nanostructure hybride

Une autre configuration permettant d'étudier, de manière relativement simple, le couplage entre les degrés de liberté de charge et de spin, consiste en une assemblée de nanoparticules métalliques (Au, Ag) déposées sur un substrat bien choisi, à savoir un semi-conducteur ferromagnétique (FMS). L'idée ici est d'étudier la possibilité d'ajuster les propriétés optiques de la structure entière en agissant sur les degrés de liberté de spin qui sont couplés aux porteurs de charge (tous les deux appartenant au FMS). Ces porteurs sont à leur tour couplés aux plasmons des nanoparticules métalliques. Par une action d'un champ magnétique externe sur les degrés de liberté de spin, il serait possible d'ajuster les propriétés optiques. Cette voie a pour avantage de palier le problème de différence d'échelle d'énergie entre les magnons et les plasmons. De plus, il est plus facile de mettre en évidence ces mécanismes par la technique très courante et simple d'utilisation qu'est la résonance ferromagnétique à champ magnétique et fréquence variable. En effet, si l'effet des plasmons est ressenti au niveau des excitations magnétiques, la modification du spectre de ces derniers devrait être détectée par cette technique.

2.1. Photocatalyse par les nanoparticules plasmoniques

Dans le domaine du traitement de l'eau, un cadre réglementaire européen mis en place depuis une dizaine d'années indique de manière qualitative et quantitative les critères à respecter au niveau de la qualité de l'eau. Ces directives insistent sur la nécessité de développer de nouveaux traitements pour prévenir les risques environnementaux liés à la présence de micro-polluants organiques dans les eaux résiduaires industrielles ou urbaines. C'est dans ce contexte que les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont étudiés et développés. Leur principe de fonctionnement repose sur la production d'espèces radicalaires fortement oxydantes qui assurent, via l'attaque des liaisons chimiques, la minéralisation des polluants organiques.

Parmi les POAs, l'un des plus étudiés est la photocatalyse par des nanoparticules semi-conductrices. Sous l'effet d'un rayonnement d'énergie adaptée, des paires électron-trou sont générées et réagissent avec l'eau ou le dioxygène dissout pour former les espèces radicalaires réactives. Cependant, ce procédé nécessite l'utilisation de rayonnements ultraviolets de haute énergie. Pour une meilleure efficacité photocatalytique, il est donc nécessaire de concevoir des photocatalyseurs permettant d'utiliser le rayonnement visible.

Pour cela, nous proposons l'emploi de nanoparticules métalliques qui possèdent la propriété d'absorber des rayonnements lumineux de façon résonante pour générer des plasmons de surface localisés. Ces plasmons peuvent ensuite relaxer en générant des électrons excités, appelés « électrons chauds », qui migrent à la surface des nanoparticules et peuvent réagir avec des molécules adsorbées. Ainsi, il a été montré récemment que de petites nanoparticules d'or ou d'argent, supportées sur des surfaces d'oxyde inertes, peuvent être utilisées comme photocatalyseurs pour la dégradation en milieu aqueux de plusieurs polluants organiques. Cependant, les mécanismes régissant la photocatalyse sont complexes et peu étudiés.

L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes régissant la photocatalyse afin de concevoir et fabriquer des systèmes composites incluant des nanoparticules métalliques, pouvant photocatalyser la dégradation de micro-polluants par irradiation visible. Ce projet comporte un volet théorique et un volet expérimental, qui est effectué en collaboration avec l'équipe SHPE du laboratoire PROMES.

Partie théorique

a) Génération d'électrons chauds

Afin de pouvoir être transférées à des molécules adsorbées, les électrons chauds générés doivent avoir une énergie élevée (supérieure à 2 eV) et être proches de la surface de la nanoparticule. Le premier objectif de notre étude théorique est donc de calculer, pour une nanoparticule de forme et de taille donnée, dans une matrice donnée, le profil énergétique des électrons chauds générés (taux de génération et localisation en fonction de l'énergie). Ceci peut être effectué à l'aide d'un modèle semi-classique basé sur la règle d'or de Fermi, qui nécessite deux ingrédients : (i) les fonctions d'onde et énergies de la nanoparticule au repos et (ii) le potentiel électrostatique induits à l'intérieur et au voisinage de la nanoparticule par la résonance plasmon. Dans un premier temps, nous avons calculé ce profil pour des nanoparticules sphériques, pour lesquelles les fonctions d'onde et le potentiel peuvent être calculés de façon semi-analytique. Ce calcul sera ensuite étendu à des nanoparticules de forme quelconque, pour lesquelles les fonctions d'onde et/ou le potentiel doivent être calculées numériquement. Nous utiliserons pour cela le logiciel de chimie quantique OCTOPUS, ainsi que le logiciel de simulation de nanoparticules métalliques MNPBEM. Cela nous permettra de déterminer le matériau nanostructuré idéal (forme et taille des nanoparticules, matrice) conduisant à une génération optimale d'électrons chauds.

b) Transfert aux molécules adsorbées

Pour déterminer la possibilité d'un transfert d'électrons chauds à des molécules adsorbées, il est nécessaire de calculer les surfaces d'énergie potentielles de molécules adsorbées à la surface d'une nanoparticule. Pour cela, nous simulerons la nanoparticule par une surface métallique infinie et utiliserons un logiciel de DFT périodique du type GPAW. Nous nous intéressons à plusieurs molécules cibles, qui peuvent intervenir dans le mécanisme : l'eau, le dioxygène dissout, ainsi qu'à des molécules-cibles comme le phénol ou l'azobenzène. Nous en déduirons les énergies nécessaires au transfert des électrons chauds et la possibilité d'une dissociation.

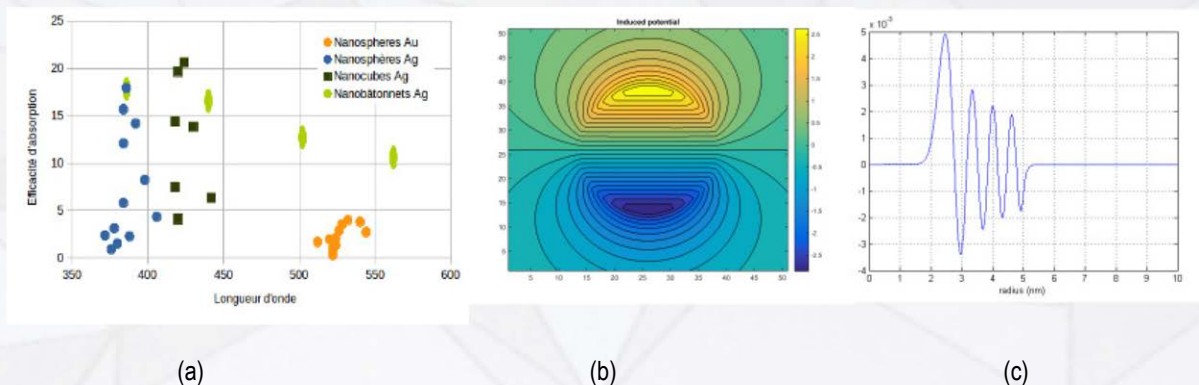


Figure 5 : Exemples de résultats théoriques obtenus dans le cadre du projet :

- (a) Efficacité d'absorption pour diverses NPs dans l'eau
- (b) Potentiel plasmon induit par une excitation à 360 nm pour une NP sphérique d'argent de 10 nm
- (c) Fonction d'onde pour une NP sphérique d'argent de 10 nm

Partie expérimentale

a) Préparation des films

Dans le cadre du projet, l'objectif est de synthétiser des films nanostructurés ayant une forte absorption dans le visible, qui pourrait conduire à une génération d'électrons chauds d'énergie élevée requis pour la photocatalyse. Nous avons donc opté pour la préparation de films de polymères incluant des nanoparticules d'or ou d'argent, selon une méthode étudiée dans le cadre de la thèse d'E. Nadal. Les films obtenus sont ensuite caractérisés par microscopie à force atomique (AFM), et leurs propriétés d'absorption déterminées par des mesures spectroscopiques. Cette méthode, très versatile, permet d'obtenir des films incluant des nanoparticules à des concentrations élevées, de différentes tailles et de différentes formes. En étudiant l'effet des différents paramètres, nous cherchons à nous rapprocher du matériau nanostructuré idéal obtenu théoriquement.

b) Tests de photocatalyse

Après obtention de films nanostructurés présentant les propriétés requises, des tests de photocatalyse seront effectués. Les échantillons seront introduits dans des solutions comportant différents composés organiques colorés (méthylorange, sulforhodamine B), et irradiés par une lampe solaire ou un laser visible. La dégradation des composés organiques sera étudiée par spectroscopie UV-visible. En fonction des résultats obtenus, des études cinétiques et mécanistiques pourront être envisagées dans l'objectif final de comprendre les mécanismes impliqués et de transférer le procédé à plus grande échelle. Cette étude sera effectuée en collaboration avec l'équipe SHPE du laboratoire.

2.2. Conversion de l'énergie électromagnétique

Nous nous intéressons ici aux possibilités de convertir l'énergie électromagnétique injectée dans le système par l'intermédiaire d'un champ dépendant du temps afin de comprendre les mécanismes et le taux de conversion d'un point de vue microscopique, en fonction des paramètres du système et des conditions externes.

2.2.1. Conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique

Dans un projet ANR, faisant suite au projet PEPS PTI2014, coordonné par le laboratoire LPCNO (INSA-Toulouse), nous avons proposé une étude expérimentale et théorique, de la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique à l'aide de nanoparticules magnétiques.

Hydrogéner le CO ou le CO₂ permet de combiner stockage d'énergies intermittentes et production verte d'hydrocarbures. Une méthode a été brevetée sur la possibilité de catalyser ces réactions à l'aide de nanoparticules (NPs) chauffées par induction. Ce procédé présente de nombreux avantages, tant en terme de rendement que de temps de réponse aux variations de production énergétique. Néanmoins, le lien entre propriétés intrinsèques des NPs, température et activité catalytique n'est à ce jour pas compris. La température de surface des NPs y joue un rôle particulier. Notre projet vise à répondre aux questions fondamentales liées à ce nouveau procédé, en combinant approche expérimentale et théorique. Cette meilleure compréhension de base nous permettra de synthétiser des nanoparticules optimisant ce procédé.

Le travail théorique proposé par notre équipe dans le cadre de ce projet, concerne, dans un premier temps, une nanoparticule magnétique isolée représentée comme un système de spins atomiques sur un réseau cristallin. Cette approche fait intervenir les magnons comme excitations du spin atomique et leurs interactions avec les phonons, comme excitations du réseau sous-jacent. Si cela est bien connu pour les massifs, l'application à l'échelle nanométrique reste à développer. Ce travail a donc comme objectifs principaux de :

- comprendre et décrire (microscopiquement) les mécanismes par lesquels une excitation magnétique provoquée par un champ magnétique dépendant du temps induit une élévation de température,
- estimer les taux de ce transfert d'énergie et l'élévation de température correspondante, en fonction du champ alternatif et des propriétés de la nanoparticule (taille, forme, matériau sous-jacent).

2.2.2. Rôle des interactions dipolaires en hyperthermie magnétique

L'hyperthermie magnétique apparaît peu à peu dans le traitement de certains cancers, elle demeure toutefois un traitement en cours de validation car nombre de ses aspects sont encore à l'étude tant du point de vue de la physiologie que du point de vue de la physique. Essentiellement, l'hyperthermie consiste à injecter une solution contenant des nanoparticules magnétiques (NP) dans des tumeurs et à les soumettre à un champ magnétique extérieur AC. L'excitation magnétique qui en résulte est alors transformée en élévation de température de quelques degrés, ce qui permet la destruction des cellules ciblées. Il a été montré que le débit d'absorption spécifique (DAS), qui permet de mesurer l'efficacité du processus, est proportionnel à l'aire du cycle d'hystérésis de l'échantillon magnétique. Aussi, ce cycle dépend de différents paramètres intrinsèques et extrinsèques : composé utilisé, taille et forme des nanoparticules, forme de l'échantillon, densité de NP. Il est donc essentiel de comprendre le rôle de chacun de ces paramètres en vue d'une optimisation du procédé.

Nos recherches sur ce sujet se placent dans ce contexte général et visent une compréhension fondamentale de la physique mise en jeu. Les propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'une nanoparticule magnétique isolée sont souvent étudiées grâce à des modèles représentant la particule par un seul moment magnétique global qui prend en compte des paramètres physiques intrinsèques à la nanoparticule comme, par exemple, l'anisotropie magnétique. Pour autant, on peut montrer que pour des particules très petites (de 2 à 10nm), les modèles à un seul moment magnétique ne sont pas adaptés. En effet, l'aspect multi-spins au sein d'une même nanoparticule, qui est lié à la prépondérance des effets de surface, doit être pris en considération. On utilise alors un modèle à un spin où les effets de surface se traduisent par la présence d'une anisotropie effective qui est calculable. De plus, les résultats expérimentaux étant obtenus sur des particules en assemblées, les interactions dipolaires entre les nanoparticules jouent un rôle important.

La prise en compte des interactions dipolaires est donc essentielle, au même titre que les effets de surface. Nous avons montré que les deux effets peuvent parfois rentrer en compétition et s'écranter mutuellement, ce qui peut être vu sur des observables statiques telles que les courbes d'aimantation. Les propriétés dynamiques, comme la susceptibilité AC, peuvent quant à elles être obtenues dans le formalisme de Debye, grâce auquel il devient possible, avec notre modèle, de donner un sens microscopique à des paramètres phénoménologiques comme la température de Vogel-Fulcher. De la même façon, le DAS peut être obtenu grâce à l'expression de la susceptibilité AC, et il est ainsi possible de déterminer analytiquement l'effet d'un champ magnétique statique et de la concentration sur le DAS comme indiqué sur la Figure 6 ci-contre.

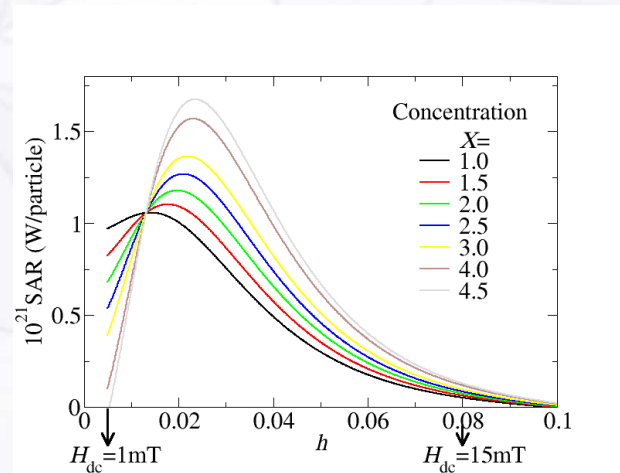
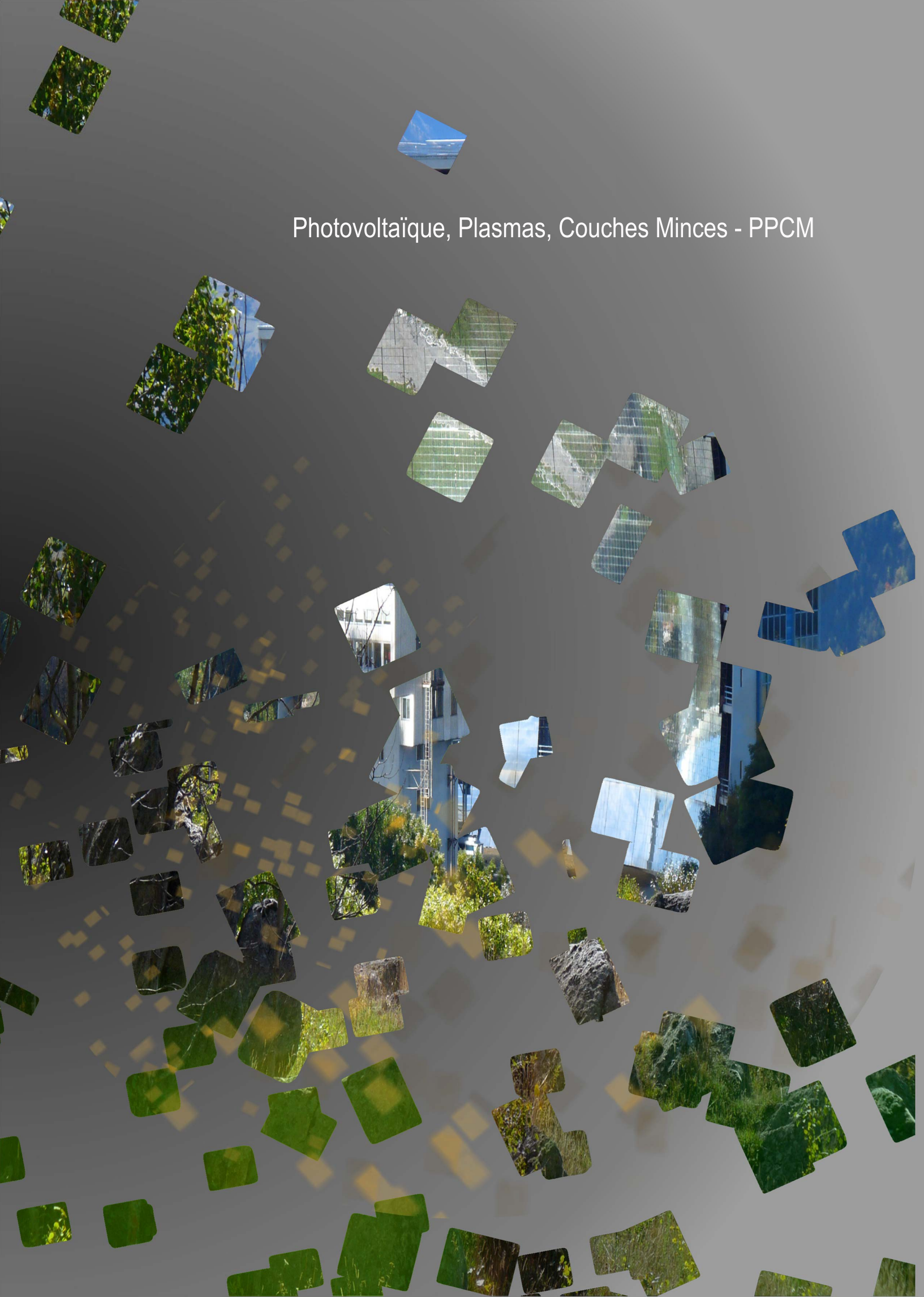


Figure 6 : débit d'absorption spécifique en fonction du champ DC pour différentes concentrations de l'assemblée

Photovoltaïque, Plasmas, Couches Minces - PPCM



Photovoltaïque, Plasmas, Couches Minces - PPCM

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s) : F. Massines (DR CNRS)

Permanents : M. A. Courty (DR CNRS), K. Djessas (PR UPVD), A. Dollet (DR CNRS), H. Glénat (AI CNRS), S. Grillo (MCF UPVD), E. Hernandez (IE UPVD), J.M. Martinez (MCF UPVD), F. Massines (DR CNRS), A. Perona (MCF UPVD), S. Quoizola (MCF UPVD), L. Thomas (PR UPVD), A. Vossier (CR CNRS)

Non permanents :

Post doctorants : H. Nizart (10/2011-9/2013), J.F. Lelièvre (9/2015-8/2017), I. Tsanakas (9/2013-9/2014)

Doctorants :

(1) thèses soutenues : J. Vallade (28/10/2013), I. Bousquet (11/07/2014), K. Medjnoun (07/09/2015), H. Mahdhi (22/12/2014), ABOUNACHIT (22/02/2014).

(2) thèses en cours : S. Boisvert (09/2012), P. Brunet (09/2012), L. Gaudy (10/2013), J.P. Hoang Hoa Dung (02/2014), L. Di Giacomo (10/2014), B. Plujat (10/2013), M. Belaiziz (09/2015), A. Rosset (09/2013), S. Hamrit (09/2013), A. Sagna (09/2013), R. Mendil (10/2012), A. Ben Marai (12/2012), E. Giudicelli (10/2012, codirection IES Montpellier), C. Carrière (01/01/2014), J. Zeitouny (01/10/2015)

CDD recherche : R. Bazinette (5/2009-4/2014), J. F. Lelièvre (9/2015-8/2017) D. Jaffré (7/2012-12/2013), R. El Ouamari (1/2013-12/2014), M. Sicre (1/2013-12/2014)

Mots clés

Nanomatériaux, procédés de dépôt, Photovoltaïque sous concentration, cellules CIGS, couches optiques pour le solaire

Les thèmes

Photovoltaïque sous forte concentration

Cellules photovoltaïques CIGS et CZTS : nano- micro- structurées

Solutions plasma pour le photovoltaïque : couches antireflet et passivantes

Nanocomposites produits par plasmas

Les collaborations

Nationales

- N. Sadeghi (LiPhys, Grenoble) ; N. Gherardi, N. Naudé (LAPLACE, Toulouse) ; J. Paillol (SIAME, Pau) ; M. Lemiti (Leom Lyon) ; L. Dubost (HEF-IREIS Saint-Etienne), J. Stolarz (SMS Mines Saint-Etienne), Y. Jourlin (LaHC Saint-Etienne) ; E.Tomasella, A.Bousquet (ICCF Clermont-Ferrand), A.Goullet, A.Granier, Ch.Cardinaud (IMN Nantes), M.Belmahi, R.Hugon (IJL Nancy) ; Ph.Mulcey, P.Martin (HELIOPROCESS- Lyon) ; J.L.Gauffier (INSA, Toulouse) ; M. Amara (CETHIL Villeurbanne) ; S. Collin (LPN Marcoussis) ; Y. Cuminal (IES Montpellier) ; O. Briot (Laboratoire Charles Coulomb, U. de Montpellier II, Montpellier) ; P. André, LAEPT EA 4646, Université Blaise Pascal, Aubière ; S. Bonnamy, CRMD, Univ. Orléans, Orléans ; E. Boëda, Univ. Paris X, Nanterre ; E. Coqueugniot, CNRS-UMR 5133 Archéorient, Lyon ; X. Crosta, CNRS-UMR 5805 EPOC. Univ. Bordeaux, Pessac ; C. Gaillard, HNHP CNRS-UMR 7194, Paris ; T. Gé, INRAP-GSO, Bègues ; I. Géraud-Grenier, GREMI, UMR 7344 CNRS - Univ. Orléans, Bourges ; D. Hebert, Cesta, DAM CES, Le Barp ; V. Massereau-Guilbaud, GREMI, UMR 7344 CNRS - Univ. Orléans, Bourges ; M.-H. Moncel, HNHP CNRS-UMR 7194, Paris ; Th. Perrin, UMR 5608 TRACES, CNRS - Univ. Toulouse, Toulouse ; R. Piccoli, Lab. de Recherche sur la Foudre, Champs-sur-Tarentaine ; J.-B. Renard, LPC2E UMR 7328 CNRS-Univ. Orléans, Orléans ; V. Roux, Lab. de Technologie Préhistorique, UMR 7055, CNRS-Univ. Nanterre, Nanterre ; P.Wassmer, UMR 8591, CNRS-Univ. Paris I., Meudon.

Internationales

- L. Stafford (Université de Montréal, Canada) ; E. Katz (Université Ben Gurion, Israël) ; D. Chemisana (Université de Lleida, Espagne) ; V. Aimez (Université de Sherbrooke, Canada) ; A. Von Keudell (Unviersité de Bochum, Allemagne) ; J. Margot (Université de Montréal, Canada) ; F. Fanelli (Université de Bari, Italie) ; M. Chaker (INRS, Varesnes, Canada) ; G. Laroche (Université Laval, Québec, Canada) ; E. Broitman (IFM, Linköping, Suède) ; A. Solhy (Université Mohammed VI Polytechnique, Office Chérifien du Phosphate, Ben Guerir, Maroc) ; A. Solhy (MAScIR Foundation, Rabat, Maroc) ; S. Alaya (King Faisal University, Arabie Saoudite) ; L. El Mir (IMSIU, Riyadh, Arabie Saoudite) ; H. Chehouani (Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences et Techniques Guéliz, LPEM, Marrakech, Maroc) ; A. Zegadi, A. Bouloufa, A. Messous (Université Ferhat Abbas-Sétif, L.C.C.N.S, Algérie) ; Z. Ben Ayadi, K. Khirouni (Université de

Gabès, LaPhyMNE, Gabès, Tunisie) ; M. S. Belkaid (Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Laboratoire des Techniques Avancées de Génie Electrique, Algérie) ; E. Allué, IPHES & Univ. Rovira i Virgili, Tarragone, Espagne ; R.I. Macphail, Univ. College London, Royaume-Uni; R. G. Sonnenfeld, Langmuir Laboratory for Atmospheric Research, New Mexico, USA; J.-M. Le Tensorer, Institute for Prehistory and Archaeological Science (IPAS) University of Basel, Bâle, Suisse; J. Vallverdu-Poch IPHES & Univ. Rovira i Virgili, Tarragone, Espagne; M. Yanagisawa, University of Electro-Communications, Chofu-shi, Tokyo, Japan.

Contrats

- Convention CIFRE HELIOPROCESS/PROMES (2014-2017)
- Contrat ANR HD-Plasm-A-SiNOCH, coordinateur (2013-2017)
- Contrat ANR ASTORIX, partenaire (2014-2018)
- Projet AMI Photovoltaïque ADEME (Programme Investissements d'Avenir), "HCPV 1024 Soleils : Filière française du photovoltaïque à concentration" (2012-2015), partenaire
- Contrat d'étude de faisabilité "Caractérisation & Optimisation du récepteur hybride Idhelio (10-2012 au 8-2013)"
- Projet exploratoire de la cellule Energie du CNRS EMISOL, coordinateur (2013-2014)
- Projet exploratoire de la cellule Energie du CNRS CAPSOL, partenaire (2014-2015)
- Projet recherche et développement OCP Maroc, partenaire
- Projet de recherche des centres d'études doctorales (CEDOC) de coopération Maroc-Française, partenaire
- Projet Hubert-Curien (PHC Tassili), N°13MDU896, coordinateur
- Projet de recherche CNRS France-CNRST Maroc (EDC 25570), coordinateur
- Projet Programme National de Recherche Algérien (PNR), « Etude des cellules solaires Tandem à hétérojonctions et à couches minces en vue d'optimiser leurs performances. (ECST) », responsable scientifique
- OSEO FUI BATIR, N° 080773, partenaire
- Convention de bourse ADEME cofinancée par Air Liquide
- Projet ANR blanc ANR-09-blanc-0043, coordonnateur
- Projet SOLAR ERANET APPI "Atmospheric pressure processing for industrial solar cells", partenaire
- ANR internationale Franco-canadienne
- Partenariat stratégique en matière d'enseignement et de recherche entre l'Université Laval Québec, l'Université de Perpignan Via Domitia, (CFQCU)- CT 082237, partenaire
- projet IMHOTEP
- Projet Européen ITN Marie Curie, (2014-2018), partenaire
- LIA STEP : Science et Technology des Plasmas, Laboratoire international Franco - Canadien

Références

2, 13, 18, 22, 23, 39, 47, 51, 52, 54, 55, 56, 65, 80, 81, 97, 98, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 123, 125, 129, 133, 136, 137, 138, 139, 141, 146, 151, 154, 155, 162, 165, 168, 179, 190, 199, 200, 210, 216, 223, 224, 238, 242, 243, 244, 267, 270, 272, 273, 275.

Rapport scientifique

INTRODUCTION

Aujourd'hui, les problématiques traitées dans l'équipe PPCM vont des couches minces, aux cellules et aux systèmes photovoltaïques en incluant le développement de nouveaux procédés de dépôt. L'ensemble de ces travaux exploite des moyens ou des compétences très spécifiques du laboratoire qui rendent les travaux uniques. Elles relèvent de trois filières : le photovoltaïque sous concentration, la filière films minces CIGS (Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium) et CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) et la filière silicium cristallin. En accord avec la dynamique internationale, les travaux s'orientent vers les matériaux nanostructurés cherchant à comprendre ou développer des procédés de dépôt pour contrôler les propriétés des matériaux.

Les installations solaires de PROMES sont utilisées pour étudier les cellules multi-jonctions à base de semi-conducteurs III-V sous très forte concentration ($\gg 1000$ soleils) en cherchant notamment à lever les verrous liés au système cellule/dissipateur thermique et à optimiser l'ensemble concentrateur/cellule. Une étude théorique a été entreprise pour trouver de nouvelles solutions pour repousser la limite de Shockley-Queisser et de façon plus large accroître le rendement des cellules sous très forte concentration. L'objectif visé pour les cellules CIGS est l'étude et la synthèse de couches minces micro et/ou nano-structurées en configuration superstrat par des procédés bas coût dont le laboratoire a une excellente maîtrise. Cette démarche permet notamment d'exclure la couche tampon polluante CdS. Pour les cellules en silicium cristallin, l'équipe met à profit sa forte expérience des procédés de dépôt de couches minces par plasmas froids (PECVD) acquise lors de l'étude des matériaux d'intérêt pour la thermomécanique ou de procédés de PECVD à la pression atmosphérique, pour trouver de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés plasma adaptés à la filière silicium cristallin.

Les ruptures technologiques de demain viendront de nanomatériaux multifonctionnels à propriétés parfaitement maîtrisées, s'appuyant sur les propriétés émergentes des matériaux à dimensionnalité réduite. La condition sine qua non est de maîtriser la mise en œuvre de ces matériaux. En s'appuyant sur les multiples compétences de l'équipe, de nouveaux procédés de dépôt de couches minces nanostructurées sont étudiés et développés. Basés sur des plasmas, ils couplent, soit la pulvérisation et la polymérisation, soit des aérosols ou des nanoparticules et un plasma dans l'atmosphère ou au laboratoire, à basse pression ou à pression atmosphérique. Que l'objectif final soit le photovoltaïque, les absorbeurs thermiques ou le cycle du carbone, l'approche scientifique consiste à étudier le procédé dans son ensemble, des précurseurs au matériau. Des analyses multi échelles sont réalisées pour relier les propriétés locales aux propriétés finales de la couche mince dans le dispositif. Une attention particulière est apportée à l'étude et au rôle des interfaces et le système est aussi considéré dans son ensemble.

Au cours des 2 dernières années, les activités de l'équipe se sont divisées en 4 grands thèmes :

- Photovoltaïque sous concentration (CPV)
- Cellules photovoltaïques CIGS et CZTS : nano- micro- structurées
- Cellules photovoltaïques silicium cristallin : nouvelles solutions plasma
- Nanocomposites produits par plasmas

Sommaire

1. Photovoltaïque sous forte concentration

2. Cellules photovoltaïques CIGS et CZTS : nano- micro- structurées

- 2.1. Alternatives aux composés CdS et ZnO dopés Al dans les structures à base de CIGS*
- 2.2. Synthèse et élaboration de nanoparticules et films de CIGS ultraminces nanostructurés*
- 2.3. Réalisation et étude des OTC ZnO dopés Al en couche ultramince sur substrat souple*
- 2.4. Etude et optimisation des dépôts microstructurés de CZTS*

3. Cellule photovoltaïque silicium cristallin : nouvelles solutions plasma

- 3.1. Solutions plasma sans silane et à haute vitesse*
- 3.2. Plasmas à pression atmosphérique pour le dépôt de couche mince en continu*

4. Nanocomposites produits par plasmas

- 4.1. De la mécanique au solaire*
- 4.2. Nanocomposites synthétisés par plasmas, produits, procédés, durabilité : des plasmas de laboratoire aux plasmas de l'atmosphère*
- 4.3. Multicouches optiquement sélectives*
- 4.4. Nanoparticules précurseur de dépôt nanocomposite dans un plasma à pression atmosphérique*

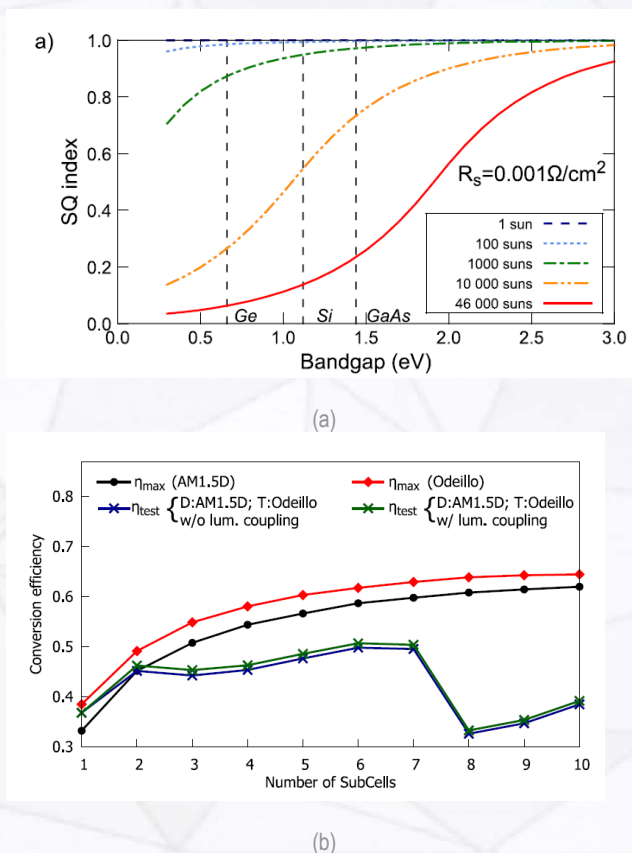
1. PHOTOVOLTAÏQUE SOUS FORTE CONCENTRATION

Avec un rendement de conversion solaire → électrique record de 46% mesuré sur une cellule quadruple-jonction soumise à une concentration de 508 soleils, la conversion photovoltaïque sous concentration (CPV) surpasse les technologies photovoltaïques conventionnelles (filère Si notamment) en termes de performances. Elle est indéniablement l'une des filières solaires les plus prometteuses, mais son déploiement industriel est aujourd'hui encore relativement modeste en raison d'un coût qui reste un peu trop élevé.

Les activités de recherche menées au sein de l'équipe couvrent un large spectre de problématiques, et visent essentiellement à : 1) comprendre sur le plan théorique les limitations des technologies de cellules actuelles et proposer des pistes d'améliorations; 2) caractériser les propriétés électriques de cellules PV sous concentration du flux solaire; 3) étudier la durabilité des performances des cellules et modules CPV soumis au rayonnement solaire concentré, éventuellement en accélérant le vieillissement des composants. L'originalité de nos recherches tient notamment au niveau très élevé de concentration auquel nous nous intéressons.

Les technologies de cellules solaire dites "multi-jonction" (MJ) qui équipent la grande majorité des modules photovoltaïques à concentration, s'avèrent être particulièrement sensibles aux conditions opératoires. Un premier volet de nos travaux vise à quantifier l'influence de ces conditions opératoires sur les performances de cellules à concentration. Dans le cas des cellules solaires à concentration, les mécanismes limitant les plus critiques sont : 1) les pertes résistives, qui varient comme le carré du courant généré par les cellules solaires, 2) la température de fonctionnement de la cellule, susceptible d'atteindre des valeurs sensiblement supérieures à la température ambiante, 3) le contenu spectral de la lumière absorbée. Nous avons notamment démontré que l'amplitude avec laquelle chacun de ces mécanismes est susceptible d'affecter les performances des cellules, dépend largement des propriétés de ces dernières (largeur de bande interdite des matériaux, nombre de jonctions dans l'empilement dans le cas des cellules MJ), ainsi que de la densité de puissance solaire absorbée.

Figure 1: Effet de la résistance série sur les performances électriques de cellules PV sous concentration en fonction de la largeur de bande interdite du matériau semi-conducteur utilisé (a). Rendement de conversion maximal atteignable avec des cellules solaires MJ pour différents spectres lumineux, et en fonction du nombre de sous-cellules compris dans l'empilement (b).



Nos travaux récents suggèrent que le contenu spectral de la lumière absorbée par les cellules constitue l'un des paramètres les plus critiques : nous avons notamment quantifié ces pertes dans le cas de cellules MJ comprenant jusqu'à 10 jonctions (sous-cellules), en cherchant en particulier à évaluer la capacité de ces cellules à produire efficacement de l'électricité solaire sur une gamme de spectres solaires représentative des conditions réelles d'opération.

Les cellules solaires soumises à de fortes densités de puissance lumineuse subissent également des pertes résistives importantes, dont l'amplitude varie comme le carré du courant électrique généré par la cellule. La minimisation de ces pertes constitue donc une condition *sine qua non* au bon fonctionnement des cellules PV sous fortes concentrations du flux solaires. Dans ce but, nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure un agencement de jonctions *pn* favorisant une minimisation des pertes résistives permet d'augmenter l'efficacité de conversion des cellules PV. En privilégiant des matériaux semi-conducteurs caractérisés par des largeurs de bande-interdites élevées, nous avons démontré qu'il est théoriquement possible de repousser le facteur de concentration "pic" au-delà duquel les effets préjudiciables des pertes résistives deviennent significatifs.

Grâce aux équipements solaires du laboratoire PROMES, des tests sous concentration ont permis de caractériser en conditions réelles des cellules solaires à base d'antimoniures réalisées par l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES) de Montpellier (thèse Labex SOLSTICE). L'intérêt de ces cellules tient à la possibilité de modulation du gap d'alliages quaternaires à base d'antimoniures de 0,72 eV (gap du GaSb) jusqu'à 1,6 eV (gap du AlxGa1-xAsSb) en jouant sur la quantité d'aluminium, tout en restant en accord de maille sur le GaSb. Ainsi la croissance par épitaxie par jets moléculaires sur GaSb peut se faire en une seule opération limitant le nombre d'étapes technologiques et donc le coût de fabrication. Trois diodes distinctes ont d'abord été réalisées par l'IES: une diode GaSb/GaSb pour la cellule "bottom", et deux diodes en AlxGa1-xAsSb avec deux compositions différentes pour les cellules "middle" et "top" respectivement. Les performances mesurées en conditions réelles à un soleil (1000 W/m²) sont identiques à celles mesurées à l'aide d'un simulateur, avec des rendements compris entre 3,2 et 4,2 %. Sous un facteur de concentration de 100 soleils, les rendements mesurés sur ces structures en AlxGa1-xAsSb atteignent 6,5 %, ce qui constitue un (modeste) record pour ces cellules qui demandent encore à être optimisées en termes de design et de contacts électriques.

En parallèle avec ce travail de caractérisation de performances photovoltaïques, un banc de mesure de durée de vie de porteurs minoritaires a été développé (financement action incitative PROMES). La technique choisie de l'OCVD (Open Circuit Voltage Decay) est tout électrique et de mise en œuvre très simple: elle consiste à mesurer la chute de tension aux bornes de la diode à caractériser après arrêt soudain de son alimentation. La chute de tension présente une partie linéaire dont dépend la durée de vie. Le travail consiste en premier lieu à adapter cette technique historiquement dédiée à la mesure de durées de vie de l'ordre de la μ s, à la mesure de durées de vie des matériaux III/V qui est de l'ordre de la ns. Des résultats encourageants ont été obtenus puisque nous avons pu mesurer des durées de vie d'électrons minoritaires de quelques ns dans du GaAs dopé p à $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Récemment des durées de vie d'électrons minoritaires dans du GaSb dopé p à $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ont pu être mesurées entre 8 et 100 ns suivant la valeur de l'injection électrique. L'équipe travaille actuellement à l'optimisation du banc de mesure afin de supprimer des signaux parasites apparaissant à fortes injections électriques ($> 10 \text{ A/cm}^2$). Une déclaration d'invention sur l'adaptation de cette technique aux courtes durées de vie a été déposée.

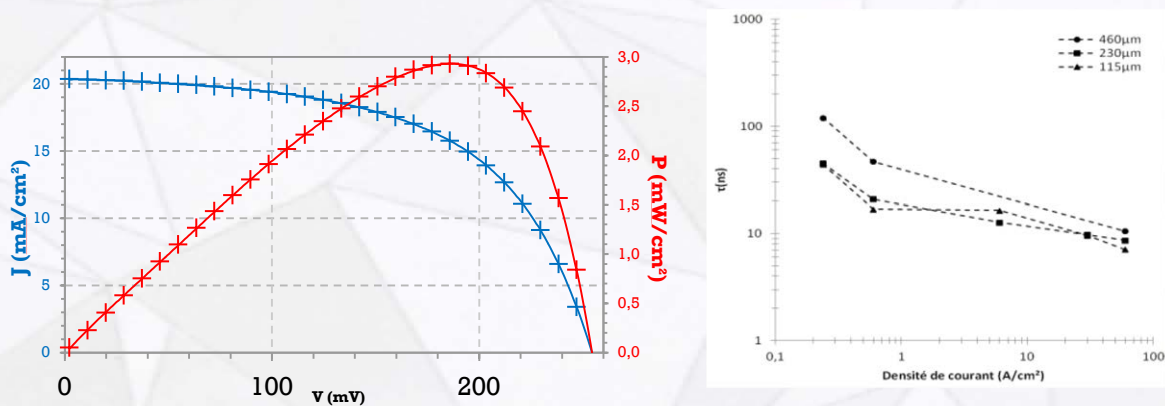


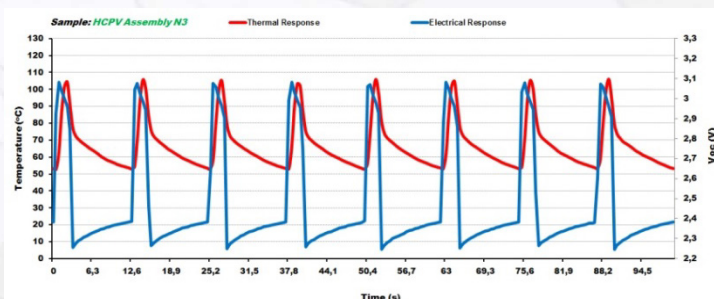
Figure 2 : a) caractéristiques courant-tension (bleu) et puissance tension (rouge) d'une cellule solaire à base d'antimoniures à un soleil, b) durée de vie d'électrons minoritaires mesurée dans du GaSb p ($5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) en fonction du taux d'injection.

L'étude du vieillissement et de la durée de vie des composants (cellules, modules...) est très importante pour le CPV car la fiabilité de cette filière récemment apparue sur le marché n'a pu encore être démontrée en conditions réelles sur des durées de 25 à 30 ans. Cette problématique revêt une importance particulière dans le cas des recherches que nous menons au laboratoire (thèse labex SOLSTICE), compte tenu des niveaux très élevés de concentration auxquels nous nous intéressons (>1000 soleils) et des variations brutales d'intensité de courant et de température qui résultent des intermittences puisque seul le rayonnement solaire direct est concentré.

Dans le cadre du projet "HCPV 1024" financé par l'ADEME à travers le programme "AMI Solaire" du PIA, nous avons caractérisé les performances de modules CPV développés par la PME Heliotrop, qui développe des systèmes CPV opérants sous concentration de 1000x. Nous avons en particulier étudié l'évolution dans le temps des performances des modules et de leurs composants (optiques, cellules...) en conditions d'ensoleillement réelles. Un système d'acquisition en continu des paramètres météorologiques et des caractéristiques des cellules a été développé et a permis d'étudier précisément l'évolution des performances de plusieurs générations de modules sur des durées de plusieurs mois. Pour étudier le comportement spécifique des récepteurs solaires (cellule + substrat assurant la protection électrique et la diffusion de la chaleur), nous avons développé une procédure expérimentale de test qui permet de caractériser beaucoup plus rapidement, et en conditions réelles d'illumination, le vieillissement de ces composants. Les tests standards de vieillissement utilisés actuellement pour qualifier les récepteurs CPV sont réalisés en chambre climatique et nécessitent typiquement 1 à 2 mois pour réaliser 500 à 1000 cycles thermiques. Nous avons développé une procédure expérimentale qui permet de moduler très rapidement le flux solaire tout en mesurant in situ les caractéristiques électriques et la température de la cellule. La réalisation d'un millier de cycles thermiques ne nécessite que quelques heures avec cette procédure. Des caractérisations complémentaires de la brasure de la cellule, qui constitue généralement le talon d'Achille du récepteur, ont également été réalisées avant puis après cyclage par inspection RX et microscopie acoustique pour étudier les mécanismes de dégradation, en particulier la formation de microvides et la propagation de microfissures.



Figure 3 : Modules CPV en cours de caractérisation en conditions réelles (à gauche). Dessous : Réponses électrique (Voc) et thermique d'un récepteur solaire CPV soumis à un cycle d'irradiations brèves et répétitives au foyer d'un concentrateur parabolique (concentration > 1000x)



2. CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES CIGS ET CZTS : NANO- MICRO- STRUCTUREES

Parmi les futures énergies, le solaire PV est considéré comme l'une des voies les plus prometteuses. Plusieurs facteurs indiquent que la recherche publique comme privée est très active dans ce domaine, et se penche plus particulièrement sur l'amélioration des performances des photopiles en réduisant leur coût de fabrication mais sans se soucier ou en partie de la pollution engendrée par les matériaux et les procédés associés à leurs élaborations.

A l'heure actuelle, le marché mondial du photovoltaïque est dominé par la technologie silicium cristallin. En effet, les cellules affichent de très bons rendements de conversion, mais encore très coûteux. Ce qui freine vraiment leur développement est l'utilisation d'un substrat Wafer de silicium de haute pureté. De plus, leur faible coefficient d'absorption optique exige une épaisseur importante supérieure à 160 μm , engendrant ainsi un coût élevé de la matière première. Pour lever ces verrous, d'autres matériaux en couches minces à forts coefficients d'absorption sont étudiés, en particulier les matériaux associés aux filières à base de composés telles les chalcopyrites $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), le CdTe , le silicium amorphe et le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Parmi les trois premières filières commercialisées, sauf pour le silicium amorphe, même si les rendements affichés sont bons la réduction de matière n'a pas suffi à faire baisser les coûts de production. En effet, elles nécessitent un équipement lourd et ne respectent pas les normes environnementales du fait de la présence du Cadmium. De plus qu'une éventuelle raréfaction des éléments employés n'est pas exclue.

Dans ce contexte, nos activités de recherche se sont focalisées sur la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux semiconducteurs inorganiques innovants adaptés à la réalisation des éléments constitutifs d'hétérojonctions destinées à des applications optoélectroniques, et en particulier photovoltaïques. Le but recherché est la mise en forme, à partir de procédés simples, de matériaux non polluants en couches minces micro et/ou nanostructurées sur substrats bon marché rigides (verre) ou flexible (polymères). Nous nous sommes intéressés essentiellement à l'élaboration et la caractérisation de films minces (< quelques μm) et ultraminces (quelques centaines de nanomètres) d'absorbeurs photosensibles CIGS et CZTS, ainsi qu'aux couches alternatives tampons et fenêtres optiques à base d'oxydes de Zinc alliés à divers métaux de transition. Les matériaux employés (matière première), massifs polycristallins et poudres nano et micro cristallines, ont été synthétisés à partir de procédés de synthèses utilisant respectivement les principes du refroidissement lent programmé du bain fondu et de la chimie douce sol gel, hydrothermale et solvothermale. Pour les caractériser, des techniques d'analyses morphologiques, structurales, électriques et optiques ont été mise en œuvre (MEB, AFM, EDX, DRX, Raman, Effet Hall, spectroscopie infrarouge, cathodo et photo luminescence etc...). Par ailleurs, dans le cadre d'une thèse financée par le labex SOLSTICE, nous avons développé et élaboré un grand nombre de composés nanocatalyseurs photosensibles dans l'UV et le visible dédiés à la dépollution de l'eau par photocatalyse solaire (Activité développée dans le rapport associé à l'équipe SHPE : Stockage pour Hélioprocédés Photochimique et Energétique). Nos investigations ont porté essentiellement autour de quatre thèmes associés aux couches minces contenues dans les photopiles à base de CIGS et CZTS

2.1. Alternatives aux composés CdS et ZnO dopés Al dans les structures à base de CIGS

Les photopiles en couches minces à base de CIGS sont de type: $(\text{Al}, \text{Ni})/\text{n}^+\text{ZnO}:\text{Al} / \text{i-ZnO}/\text{n-CdS}/\text{p-CIGS}/\text{Mo}/\text{verre}$. Malheureusement, ces résultats sont obtenus d'une part en employant plusieurs procédés de dépôt, dont certains sont sophistiqués, et d'autre part avec une contrainte importante due à la toxicité et à la pollution engendrée par la présence du sulfure de cadmium (CdS) comme couche tampon, et surtout avec l'instabilité chimique et thermique observée au niveau de l'Oxyde Transparent et Conducteur (OTC) : ZnO dopé aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$) utilisé en couche fenêtre. En revanche, l'arrivée des nanomatériaux semiconducteurs abondants, stables et non toxiques fait que cette technologie est de nouveau en pleine mutation pour faire face à ces verrous.

Pour ces raisons, nous nous sommes intéressés à l'étude et l'optimisation de nouveaux nanomatériaux semiconducteurs transparents d'alliages $\text{Zn}_x\text{OV}_{1-x}$ (Oxyde de Zinc et de Vanadium) en films ultraminces nanostructurés, destinés à la conception d'une nouvelle architecture de cellules PV à hétérojonction innovante à base de CIGS. L'objectif principal recherché est de mettre en œuvre, dans un premier temps, pour de fortes concentrations en Vanadium, des couches tampons nanostructurées (Buffer) comme alternatives au Sulfure de Cadmium (CdS) présent dans les structures classiques à base de CIGS et par la suite des Oxydes Transparents et Conducteurs (OTC) pour de faibles concentrations.

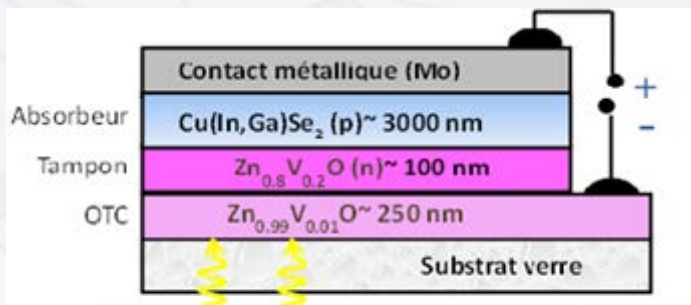


Figure 4 : Hétérostructure étudiée de type
SLG/(n+)Zn_{0.99}V_{0.01}O(n)Zn_{0.80}V_{0.20}O/(p)Cu(In,Ga)Se₂/Mo

L'originalité de notre travail était de réaliser à partir du même procédé de dépôt, deux éléments de la cellule en employant la technique PVD rf-magnétron sputtering dont les cibles de pulvérisation sont constituées de poudres nanocristallines Zn_xOV_{1-x} préalablement synthétisées par voie sol-gel. Ce protocole d'élaboration engendre une diminution conséquente du coût de production. Pour se faire, dans un premier temps des caractérisations structurales, optiques et électriques des films minces obtenus ont été menées et leurs paramètres intrinsèques et extrinsèques ont été mesurés pour déterminer les conditions optimales de dépôt des couches souhaitées.

Les résultats obtenus ont montré que des concentrations en Vanadium respectivement de 20% et de 1% sont adéquates pour la réalisation des couches tampons et des OTC envisagés. En fin, pour prévoir et améliorer les paramètres photovoltaïques, une structure de type Verre/Mo/CIGS/ Zn_{0.80}V_{0.20}O / Zn_{0.99}V_{0.01}O/Au (Figure 4) a été définie et modélisée par simulation en utilisant les résultats expérimentaux déjà obtenus. Ces travaux ont permis de définir les critères auxquels doit répondre l'absorbeur CIGS et de déterminer le rendement théorique maximal de conversion de la cellule proposée (de l'ordre de 20 %). Ces derniers résultats ont été publiés dans un journal international, voir CV). Ces travaux ont été réalisés en partie avec les collaborations de l'INSA de Toulouse et les universités de Sétif et Tizi-Ouzou- Algérie.

2.2. Synthèse et élaboration de nanoparticules et films de CIGS ultraminces nanostructurés

La réduction de la quantité de matière servant à la fabrication des photopiles est l'une des solutions envisagées pour la diminution du coût par watt d'électricité produite. La génération de photopiles en couches ultraminces nanostructurées à base de composés CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ à structure chalcopyrite est fortement recommandée pour répondre à cette exigence. Pour cela, nous avons réalisé et optimisé des dépôts ultraminces nanostructurés obtenus par pulvérisation cathodique. Tous les films ont été élaborés à partir d'une seule cible constituée de grains nanométriques de CIGS synthétisés par voie solvothermale.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet des différents paramètres de synthèse sur les propriétés des nanoparticules CIGS (température et durée de synthèse, traitements thermiques et la composition x en gallium). Les mécanismes réactionnels mis en jeu ont été aussi étudiés. Les conditions optimales de synthèse ont été définies pour une température de 220 °C et une durée de synthèse de 24 heures. Après un traitement thermique, les nanoparticules de CIGS cristallisent dans une structure chalcopyrite avec l'absence de phases secondaires. Les tailles de grains varient entre 15 et 30 nm.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des couches absorbantes ternaire et quaternaire de type CIS et CIGS (x = 0 et x = 0.3) obtenues en variant la puissance de pulvérisation (Tableau 1). Toutes les couches présentent une phase unique, celle de la chalcopyrite. La taille moyenne des grains est du même ordre de grandeur que les poudres initiales. Les échantillons sont généralement de type p avec de valeurs de résistivités faibles. Leurs coefficients d'absorption sont de l'ordre de 10⁵ cm⁻¹ dans la gamme du visible et proche infra-rouge. Pour une composition en gallium x=0.3, les valeurs d'énergie de gap optique obtenues sont très proches de l'optimum pour la conversion photovoltaïque. Ces travaux ont été réalisés en partie avec les collaborations de l'INSA de Toulouse et l'université de Gabès-Tunisie.

Puissance pulv. (W)	Dépôts de CIS			Dépôts de CIGS		
	60	80	100	60	80	100
Cu-K	29.11	26.38	25.55	30.23	25.88	25.06
In-L	22.41	22.95	23.59	15.26	16.92	17.19
Ga-K	---	---	---	6.16	6.66	6.94
Se-K	48.48	50.67	50.86	48.45	50.51	50.81

Tableau 1 : Compositions chimiques des éléments des couches CIS et CIGS déposées par rf-sputtering pour différentes puissances de pulvérisation.

2.3. Réalisation et étude des OTC ZnO dopés Al en couche ultramince sur substrat souple

Dans cette étude, nous avons utilisé le polyéthylène naphtalate (PEN) comme substrat souple pour y déposer l'oxyde transparent conducteur (OTC), ZnO dopé Al (AZO), en films minces par rf- magnétron sputtering. Le substrat étant soumis à des températures inférieures à 70°C. Les cibles de pulvérisation sont constituées de nanopoudres AZO synthétisées par voie sol-gel à différentes concentrations de dopage. Les caractérisations menées révèlent que les nanopoudres obtenues présentent des grains de bonne qualité cristalline, avec des tailles de l'ordre de 20-30 nm. Elles cristallisent dans la structure wurtzite hexagonale et aucune phase secondaire n'a été détectée. Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces AZO de 300 nm d'épaisseur ont été étudiées. La structure cristallographique est identique à celle de la cible avec une orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculaire au substrat et les éléments Zn, Al et O sont présents dans les films minces élaborés.

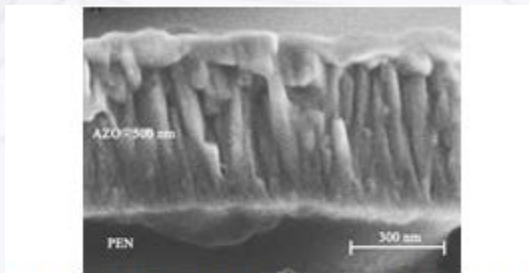


Figure 5 : Photo MEB en tranche de AZO en couche mince déposée sur substrat souple PEN par rf-magnétron sputtering

Les meilleures cristallisations avec de faibles résistivités ont été observées sur des films préparés à 2 at.% de concentration en Al. D'autre part, l'effet de l'épaisseur des films sur les propriétés physico chimiques a été examiné pour les couches minces AZO dopées Al à 2 at.%. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une épaisseur optimale de 500 nm (Figure 5). Dans ce cas, les films ont présenté une faible résistivité électrique de $4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, une mobilité de $22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ et une transmittance de 85% dans le visible. Les valeurs des grandeurs physiques obtenues répondent bien aux exigences des électrodes transparentes. Ces travaux ont été réalisés en partie avec les collaborations de l'INSA de Toulouse et l'université de M'Sila, Algérie.

2.4. Etude et optimisation des dépôts microstructurés de CZTS

Le CZTS est l'un des candidats absorbeurs photovoltaïques le plus prometteurs pour la conversion PV du fait de l'abondance et de la non toxicité de ses éléments constitutifs d'une part, et de ses propriétés optoélectroniques remarquables d'autre part. De ce fait, on s'est intéressé à la synthèse de ce composé d'abord massif obtenu par refroidissement lent programmé du bain fondu et aux couches minces microstructurées déposées à partir d'un procédé d'élaboration simple utilisant le principe du transport chimique en phase vapeur. La technique choisie est originale et à faible coût, à savoir la CSVT (Close Spaced Vapor Transport) avec l'iode solide comme agent de transport, déjà utilisée au laboratoire CNRS-PROMES pour développer d'autres matériaux tels que CuInSe_2 ou Cu(In,Ga)Se_2 . Pour réduire le nombre d'essais et de prédire les conditions expérimentales favorables pour l'obtention de couches minces CZTS stœchiométriques et dépourvues de phases secondaires, nous avons effectué une simulation numérique sur la thermochimie du système basée sur la minimisation de l'énergie de GIBBS. Cette étude nous a permis de définir des possibilités d'obtention de CZTS pour une température de substrat comprise entre 400 et 540 °C et une pression d'iode de 0.02 à 0.30 atm, avec une forte probabilité de présence de CZTS sans phase secondaire à faible température. En tenant compte des résultats de simulation, une série de dépôts a été réalisée en variant la température du substrat et la pression d'iode dans le réacteur CSVT. Les couches minces CZTS élaborées à T_s égale à 460 °C et 500 °C répondent parfaitement aux critères d'un absorbeur destiné à la conversion photovoltaïque. Ces travaux ont été réalisés en partie avec les collaborations de l'université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, l'INSA de Toulouse et l'université de Cheikh Anta Diop de Dakar Sénégal.

La finalité de ces travaux de recherches nous conduira dans un futur proche à la réalisation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de CIGS OU CZTS sur substrat souple polymère de type : $\text{PEN}/(n+)\text{Zn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}/(n)\text{Zn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}/(p)\text{CIGS ou CZTS}/\text{Ag}$.

3. CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE SILICIUM CRISTALLIN : NOUVELLES SOLUTIONS PLASMA

Les prévisions mondiales d'augmentation de la production d'électricité photovoltaïque via les cellules à base de silicium cristallin ne pourront être atteintes que grâce à l'émergence de nouvelles solutions technologiques couplée à la réduction des coûts. Issue de la microélectronique, cette filière utilise largement la PECVD sous vide et le silane comme gaz précurseur des dépôts contenant du silicium. Sur la base de l'expérience de l'équipe en PECVD, nous cherchons à éliminer ces 2 éléments pour réaliser des couches minces pour le photovoltaïque en continu, ou à partir d'organosiliciés à une vitesse supérieure au nm/s.

La couche étudiée est la couche antireflet et passivante déposée à la surface des cellules silicium, juste avant le dépôt des contacts. Cette couche a été choisie pour démontrer l'intérêt des procédés étudiés pour le photovoltaïque parce qu'elle peut être déposée en différé sur des cellules réalisées par ailleurs (INES, Air Liquide, Fraunhofer ISE). Ainsi, des résultats cellules sont obtenus sans qu'il soit nécessaire d'avoir la maîtrise de toutes les étapes de fabrication.

3.1. Solutions plasma sans silane et à haute vitesse

Au niveau mondial, les couches minces SiN:H, antireflet et passivante pour le photovoltaïque à base de silicium mono et polycristallin, sont industriellement déposées à faible vitesse de dépôt par plasma basse- ou radio- fréquence à basse pression à partir du SiH₄, gaz pyrophorique. Or, les plasmas microonde haute densité conduisent à de fortes vitesses de croissance ($>>1\text{nm/s}$).

L'objectif de nos études est de montrer que le couple plasma haute densité/précurseurs liquides non dangereux peut être utilisé dans le domaine du photovoltaïque pour la croissance de films antireflet et passivant du silicium, de type carbure, nitrure, oxycarbure, et oxynitrure de silicium. Les dépôts obtenus par plasma microonde que nous avons développés au laboratoire (Figure 6 : fréquence d'excitation = 2.45 GHz, 4 sources coaxiales, porte-échantillon chauffable [$T_{\text{substrat}} < 600^\circ\text{C}$] et polarisable) et plasma basse fréquence (référence industrielle 50-500 kHz pulsé) ont été comparés. Des films de la famille SINOCH ont été réalisés à partir de différents mélanges de précurseurs (Ar/NH₃/TMS=tetramethylsilane ou TMCTS=tetramethyl-tetracyclosiloxane) afin d'obtenir un large spectre de compositions (d'oxydes à nitrures et carbures) et d'indices optiques. À titre d'exemple, pour le cas des mélanges Ar/NH₃/TMS nous avons montré que l'on pouvait faire varier la composition des films de couches minces à caractère "nitrure" (C/N faible) jusqu'à des compositions de type "carbure" (C/N élevé) permettant de contrôler l'indice optique dans la gamme nécessaire à la propriété antireflet pour le silicium.

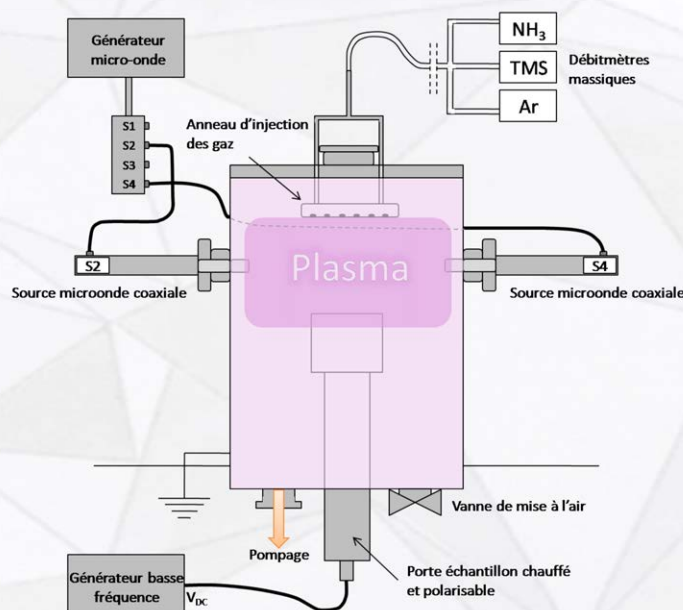


Figure 6 : Schéma du réacteur de dépôt MicroPol#2.

Du fait de la méconnaissance de la chimie des précurseurs organosiliciés en plasma haute densité, les natures et quantités des liaisons présentes dans la couche ont été reliées au diagnostic par spectroscopie d'émission du plasma en fonction des paramètres du procédé.

En microonde, des indices allant jusqu'à 2,3 ont été obtenus en polarisant la surface en croissance à fort rapport TMS/NH₃ (films "carbure"), alors que la majorité des films déposés en plasma basse fréquence sont de type « nitrure » : $1,95 < n < 2,24$.

Les fortes densités électroniques mesurées en décharge microonde ($10^{10}\text{-}10^{11}\text{ cm}^{-3}$) conduisent à de fortes vitesses de dépôt qui atteignent 4,8 nm/s ce qui est 5 à 10 fois supérieur au procédé standard basse fréquence (50-500 kHz) ce qui le rend concurrentiel pour abaisser les coûts de production

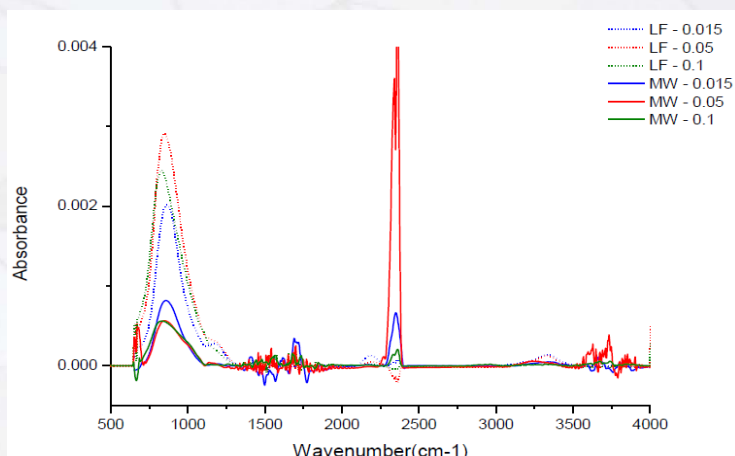


Figure 7 : Spectres FTIR basse fréquence et microonde.

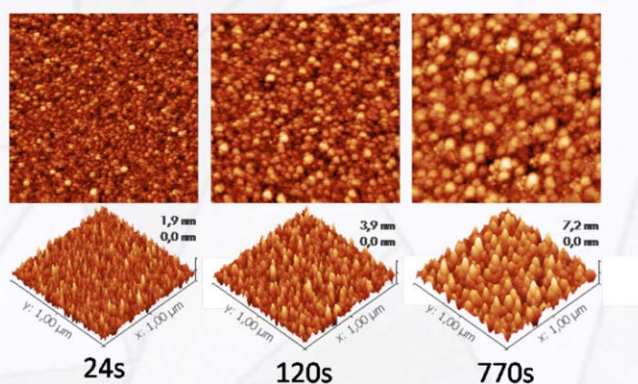


Figure 8 : Images AFM obtenues à différents temps de croissance pour un rapport de 0,09.

En revanche pour la passivation, des durées de vie des porteurs minoritaires de 400 μ s sont mesurées sur substrats monocristallins FZ de type p (1 à 10 Ω .cm) après dépôt de a-SiCN:H par plasma basse fréquence Ar/TMS/ NH_3 . Ces valeurs doivent être comparées à celles encore faibles obtenues par procédé microonde (10-20 μ s). Nos études attribuent cela à deux aspects :

- la différence structurale entre films basse fréquence et microonde tient dans une inversion entre quantité de liaisons SiH (majoritaires en basse fréquence) et CH (majoritaires en microonde) porteuses de défauts de spins utiles à la passivation observée en FTIR et RPE couplées (Figure 7).
- le second aspect correspond à la formation de défauts induits par le mode de croissance des films en excitation microonde. L'analyse couplée en AFM, MEB, FTIR et XPS des premières étapes de croissance des films montre que les couches se développent suivant deux modes alternés (croissance de grains nanométriques, remplissage des zones intergrains) (Figure 8)

La solution envisagée actuellement est l'emploi d'une excitation microonde pulsée afin de changer la chimie de production des espèces donnant lieu aux dépôts à partir du mélange Ar/ NH_3 /TMS et d'obtenir des compositions de films antireflet similaires, mais à forte vitesse de dépôt, à celles obtenues en mode basse fréquence.

Ces études liées aux interactions [plasma haute densité/couche en croissance] et [dépôt/substrat] font l'objet du projet multipartenaires "HD-Plasm-A-SiNOCH" (PROMES/ICCF/IMN/IJL), soutenu par l'ANR (PRC : 2013-2017) qui utilise des outils spécifiques à cette problématique, dont la plateforme OPTIMIST du réseau "plasmas froids" du CNRS (IMNantes) et celle RPE de l'ICClermont-Ferrand. Il a de plus pour objet de comparer les technologies à haute densité de plasma, PACVD d'organosiliciés et PVD réactive, pour des applications énergétiques en général (PV, solaire thermodynamique, thermomécanique).

3.2. Plasmas à pression atmosphérique pour le dépôt de couche mince en continu

Le dépôt de couches minces par plasma froid à la pression atmosphérique (PA-PECVD) est un sujet qui s'est beaucoup développé ces dernières années. Cette alternative à la PECVD basse pression présente un important potentiel pour le photovoltaïque qui utilise largement les procédés plasma pour les cellules silicium de 2^{ème} et 3^{ème} génération. L'intérêt de la PA-PECVD est de fonctionner en continu. C'est une solution pour accroître la cadence de production tout en augmentant la surface traitée et en limitant la manipulation et donc la casse des cellules. A ce jour, ce domaine d'application a essentiellement été investigué par l'équipe de H. Kakiuchi avec des plasmas très haute fréquence. Or d'autres sources plasmas sont envisageables en autant que le verrou de la puissance et de l'homogénéité des plasmas froids à la pression atmosphérique soit levé.

Dans cet objectif, nous avons développé et étudié des plasmas homogènes fonctionnant entre 50kHz et 9 MHz et commencé à envisager une excitation nanoimpulsionnelle (ANR PREPA, FUI BATIR). Ainsi, dans une même configuration (Figure 9), des décharges contrôlées par barrière diélectrique homogènes ayant des densités et une énergie des électrons très différentes ont été obtenues. Ces décharges froides sont réalisées dans un gaz vecteur (argon) qui contient de faibles quantités de précurseurs du dépôt (typiquement 200ppm). Ainsi, le plasma transfère essentiellement l'énergie électrique au gaz vecteur créant des électrons et des ions, mais aussi des états excités à longue durée de vie (métastable) qui participent largement à la chimie dont la première étape est la dissociation des précurseurs. La mesure de ces états excités réalisée en collaboration avec Nader Sadegui (LiPhys – Grenoble) a montré une variation de 2 ordres de grandeur en fonction du régime de décharge. Les conséquences sur la façon dont les précurseurs sont dissociés ont été étudiées par des mesures en fonction du temps de séjour des réactifs dans le plasma.

En collaboration avec Gaétan Laroche (Université Laval, Canada) nous avons été les premiers au monde à adapter un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier pour mesurer l'absorption infrarouge du gaz avec une résolution spatiale de 2mm dans ce type de décharge. La limite de détection est de 42 ppm pour NH_3 et 2 ppm pour SiH_4 . Dans le cas du silane, ces mesures ont montré que la modulation du plasma permet de maintenir une chimie contrôlée par les précurseurs injectés ce qui explique la parfaite uniformité des dépôts en continu. Dans le cas de précurseur liquide constitué de plus grosses molécules, présentant de multiples absorptions infrarouges, l'effet du régime de décharge sur la cinétique de dissociation tout comme sur la façon dont la chimie est initiée a été mis en évidence et expliqué.

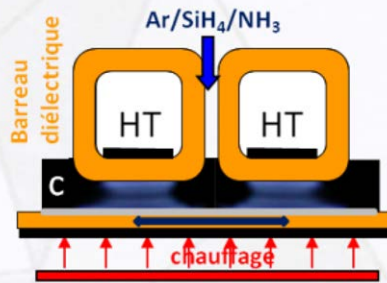


Figure 9 : Configuration du réacteur PA-PECVD et photographie (c) d'une des sources plasmas à la pression atmosphérique étudiées pour développer un procédé de dépôt en ligne pour les cellules photovoltaïques. La dimension du dépôt est définie par la longueur des barreaux et le déplacement du porte-substrat



Figure 10 : Cellule photo-voltaïque avec une couches anti-reflet et passivante déposée par PA-PECVD à partir d'Ar/NH₃/SiH₄

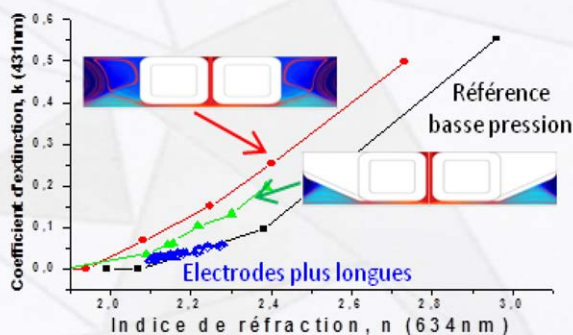


Figure 11 : Absorption des couches de a-SiNx:H en fonction de l'indice de réfraction pour des dépôts basse pression (référence) et à pression atmosphérique pour différentes configurations du réacteur : ● avec des recirculations du gaz en sortie de barreau montrées par le champ de vitesse du gaz issu de la simulation numérique ▲ avec des déflecteurs supprimant les recirculations ▲ avec des plasmas plus larges

Cette compréhension du procédé a permis d'obtenir des couches de nitrure de silicium hydrogéné antireflet et passivantes de cellules photovoltaïques en silicium cristallin (Figure 10). La comparaison de la structure, de la chimie et des propriétés finales des SiN : H déposés à basse pression et à pression atmosphérique a permis de comprendre pourquoi les couches minces faites par PA-PECVD n'étaient, initialement, pas de qualité suffisante (ADEME Air-Liquide). De cette compréhension sont ressorties des solutions pour améliorer la source plasma, le réacteur et les paramètres du procédé (Figure 11). Un des points à maîtriser est le gradient de chimie en fonction du temps de résidence du gaz dans le plasma qui se transforme en un gradient de chimie dans l'épaisseur de la couche déposée sur un substrat en déplacement.

C'est l'analyse de la décomposition des précurseurs du dépôt dans le plasma par infrarouge à transformée de Fourier qui a permis de trouver la meilleure solution pour maintenir la chimie constante sans diminuer la vitesse de dépôt. Ainsi, nous avons réussi à déposer par PA-PECVD du SiN:H ayant l'indice de réfraction recherché ($n=2.1$) sans absorption ($k=0$) et réduisant les défauts (passivant) de la surface du silicium jusqu'à mesurer des durées de vie de porteurs photo-générés de 1ms sur du Si CZ. Les mêmes rendements de cellules ont été obtenus avec une couche antireflet et passivante faite à la pression atmosphérique et une couche faite par le procédé basse pression optimisé chez Air Liquide. La modulation du plasma en évitant la formation de cluster dans la phase gaz, accroît la vitesse de dépôt d'un facteur 2. Des couches de qualité sont déposées avec une vitesse de 1 nm/s.

4. NANOCOMPOSITES PRODUITS PAR PLASMAS

Au cours des trois dernières années, les travaux de l'ensemble de l'équipe sur les nanomatériaux se sont intensifiés jusqu'à faire de la mise en œuvre et de la caractérisation de ce type de matériaux un axe fédérateur de l'équipe. La recherche de matériaux multifonctionnels pour les applications solaires nous a conduits à appliquer l'expérience acquise sur les matériaux et les méthodes de caractérisation mécanique au domaine du photovoltaïque. L'observation de polymères nanostructurés résultant de l'interaction d'aérosol avec les plasmas dans l'atmosphère nous a incités à mieux utiliser nos compétences en plasma pour déposer des nanocomposites. Le domaine le plus prometteur à court terme est celui du solaire thermique sous concentration c'est donc celui des couches optiquement sélectives qui constitue le principal domaine d'application. Côté procédé, une alternative originale basée sur l'utilisation de nanoparticules comme précurseur du dépôt est étudiée.

4.1. De la mécanique au solaire

Ce travail porte sur la synthèse, la mise en forme et la caractérisation de couches minces multifonctionnelles destinées à des applications dans les domaines photovoltaïque et tribologique.

Un premier projet porte sur deux familles de disulfures: le MoS₂ et le WS₂. Ces matériaux présentent un intérêt considérable dans le domaine photovoltaïque pour l'amélioration des performances des hétérojonctions en couches minces, essentiellement à l'interface entre le contact métallique type Mo (Molybdène) et l'absorbeur Cu(In,Ga)Se₂. Ils sont également connus dans la tribologie pour leur capacité de minimiser les pertes énergétiques, grâce à leur structure nanolamellaire qui leur confère des propriétés de super-lubrification, aboutissant à des coefficients de frottement parmi les plus faibles connus à cette date. L'originalité dans le procédé de synthèse est de réaliser ces dépôts nanostructurés par rf-magnétron sputtering à partir d'une cible unique. Les échantillons obtenus sont caractérisés à partir d'analyses morphologiques, microstructurales, optiques, électriques dans le but d'optimiser leurs propriétés à la fois pour des applications photovoltaïques et tribologiques.

Un deuxième projet porte sur l'étude nano- et macro-tribologique de couches à base de CN élaborées à l'Université de Linköping (Suède) par High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), ainsi que de couches WCCoCr élaborées par High Velocity Oxy Fuel (HVOF). L'originalité de ces recherches repose sur l'approche multi-échelle dans l'étude des propriétés tribologiques. Ce travail permet de comparer le comportement tribologique aux 2 échelles en travaillant sous les mêmes conditions de pressions de Hertz, et de mettre en relief les mécanismes qui opèrent aux deux échelles, ainsi que ceux qui apparaissent uniquement à l'échelle macroscopique. L'approche nanotribologique se révèle en outre fructueuse dans l'étude de matériaux composés car elle permet de mesurer la contribution tribologique de chaque domaine. Ces études ont donné des résultats surprenants, en révélant en particulier des mécanismes d'usure négative dans des domaines des composites étudiés, qui sont explicables en termes d'une transformation de phase sous haute pression.

4.2. Nanocomposites synthétisés par plasmas, produits, procédés, durabilité : des plasmas de laboratoire aux plasmas de l'atmosphère

Contexte national et international

Les recherches exploratoires conduites au sein de l'équipe PPCM sur les nanocomposites naturels produits par plasmas dans l'atmosphère constituent une thématique novatrice tant au plan national qu'international. Ces matériaux se présentent sous la forme de films et filaments nanostructurés comprenant une matrice polymère à base d'alcanes et des nanoparticules : métaux purs, oxydes métalliques, composés réfractaires (phosphates, sulfures, carbonates). Identifiés dans des dépôts de poussières actuelles et anciennes (Figure 12. a, b, c), l'hypothèse de leur synthèse dans l'atmosphère à partir d'aérosols terrestres sous l'effet de différents phénomènes entraînant la production de nanoparticules fortement ionisées a été avancée. Ces phénomènes regroupés sous le terme de processus aéroplasma comprennent les rentrées atmosphériques de météores/météorites à hypervélocité, les explosions volcaniques, les arcs électriques et la photo-ionisation. Jusqu'à présent, il n'avait pas été envisagé que les phénomènes plasmas dans l'atmosphère terrestre puissent conduire à la production de phases solides à partir des gaz, liquides ou solides.

A la différence, les recherches en astrophysique se sont depuis longtemps appuyées sur les expérimentations de plasma poussiéreux et de plasma de fusion en laboratoire pour décrypter les interactions entre particules chargées sur la nucléation de précurseurs hydrocarbonés dans la nébuleuse solaire et identifier leur rôle dans la synthèse d'acides aminés. C'est dans cette même perspective d'un transfert des connaissances des plasmas de laboratoire vers les phénomènes plasmas opérant

dans l'atmosphère terrestre qu'une recherche portant sur les nanocomposites naturels produits par plasmas a été mise en place au sein de l'équipe PPCM. L'ancrage se situe sur les interactions gaz/nanoparticules dans la nucléation des plasmas poussiéreux et les propriétés des nanocomposites formés à pression atmosphérique et à basse pression (conditions de l'atmosphère terrestre).

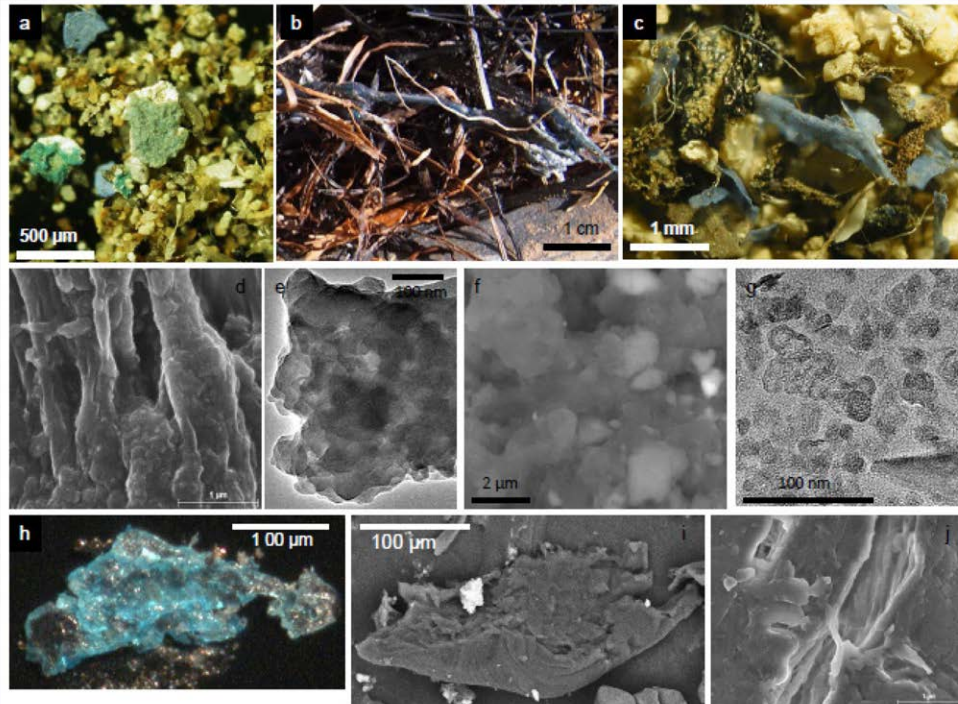


Figure 12 : Nanocomposites produits par plasma. (a) Films composites actuels formés suite à de violents orages sur la Méditerranée. (b) Filament polymère actuel formé le long d'un canal de foudre. (c) Surface ancienne (12500 ans BP) couverte de films polymères (type A), de carbone vitreux (type B) et de composites minéraux (type C), signature d'un événement poussiéreux de type aéroplasma exceptionnel. (e) Filaments nanostructurés de type A au MEB et (d) au TEM. (f) Assemblage dense de microparticules d'un carbone vitreux (type B) au MEB et (g) nano-agglutinats de carbone pyrolytique au TEM. (h) Nanocomposite polymère synthétisé par PECVD dans un réacteur RF à partir de CH₄. (i) Structure filamentaire et micro-particules métalliques (grains brillants) ayant servi de catalyseur de polymérisation en MEB-BSE et (j) assemblage dense de filaments nanostructures en MEB -SE.

Enjeux et défis

Trois enjeux ont structuré cette nouvelle voie de recherche :

- (1) Identifier la nature des précurseurs dans l'atmosphère nécessaires à la synthèse de nanocomposites et les voies de production par plasmas mises en jeu. Le défi a consisté à partir des modèles utilisés pour les plasmas de laboratoire afin de décomposer la complexité des interactions multiples à différents pas de temps et à multi-échelles mises en jeu dans l'atmosphère pour conduire aux dépôts de poussières riches en nanocomposites.
- (2) Etablir les relations entre la synthèse des nanocomposites naturels et leurs propriétés remarquables. Le défi a consisté à élaborer un protocole de caractérisation multi-analytique pour comparer la structure composite à nanoéchelle des matériaux naturels identifiés en contextes naturels et ceux produits en laboratoire.
- (3) Hiérarchiser les situations de production des nanocomposites en termes de précurseurs atmosphériques, types de phénomènes plasmas déclenchés et effets engendrés. Le défi a consisté à croiser expérimentation en laboratoire et collecte de données en contexte naturel pour élaborer une classification de traceurs des phénomènes plasmas et de leurs effets sur les surfaces et matériaux naturels impactés.

Principaux acquis

Nanocomposites naturels synthétisés par plasmas : produits, précurseurs et procédés

Le suivi de différentes situations actuelles a permis de regrouper tous les processus plasmas impliquant le transport de charge libre à la surface de composés liquides ou solides en suspension dans les gaz de l'atmosphère comme voie de synthèse d'une même famille de nanocomposites naturels. Ces aéroplasmas comprennent les effets triboélectriques dus aux charges par friction, les chocs, les plasmas thermiques et les plasmas poussiéreux, déclenchés par les rentrées atmosphériques hypervélocités, les explosions volcaniques, les éclairs, le rayonnement solaire (effets photoélectriques).

Trois types de nanocomposites naturels ont été distingués : (A) les filaments et films à base hydrocarbonés dits polymères, colorés, blancs à translucides, constitués d'une matrice d'alcane (paraffine semi-cristallisée) visco-élastique (Figure 12. d & e) et comprenant des nanoinclusions de métaux, minéraux et carbone graphitique; (B) les composés carbonés constitués en majeure partie de carbone graphitique mal cristallisé, riches en micro-inclusions (sulfates, carbonates, phosphates, oxydes) présents sous la forme de micro agglutinats et de grains vitreux noirs vésiculaires (Figure 12. f & g); (C) les composites minéraux vitreux à cristallisés montrant la juxtaposition à micro-échelle de phases minérales hétérogènes et contenant des inclusions nanostructurées de polymorphes carbonés (polymères, graphite, diamant, carbone amorphe) et de métaux. Les produits de type A ont pu être assimilés aux composés solides synthétisés par plasmas de laboratoire à partir de gaz (Figure 12. h, i, j) ou de précurseurs hydrocarbonés liquides (heptane). Sur cette base, leur synthèse peut être décrite en trois étapes :

- dissociation par des arcs électriques des gaz, de l'eau et des aérosols solides et production d'un plasma poussiéreux qui ensemence l'atmosphère en espèces ionisées;
- production de germes par collage des espèces activées conduisant à la nucléation de nanoparticules, puis à la croissance en masses de nanoparticules par diffusion-limited aggregation (DLA);
- consolidation par polymérisation des agglomérats de nanoparticules soit par réticulation (polymérisation plasma stricto sensu) soit par voie catalytique en présence de métallocènes, en particulier de particules de Fe-Cr-Ni.

Les produits de type B et C ont été identifiés comme les composites produits par agglutination des aérosols soumis aux chauffes transitoires et aux chocs thermiques créés dans l'atmosphère le long des arcs électriques.

Conditions de synthèse et propriétés des nanocomposites naturels

La quasi-totalité des produits de type B et C identifiés en contexte naturels anciens ou actuels ont été reproduits expérimentalement. Cette correspondance suggère que ces produits ont acquis une stabilité élevée du fait des processus de haute énergie impliqués dans leur production. A la différence, seule une partie des produits de type A synthétisés en laboratoire est retrouvée dans les contextes naturels anciens. Le suivi des contextes de production actuels montre une rapide dégradation des agglutinats et films composites de polymères lors du transit dans l'atmosphère, sous l'effet des UV, par oxydation ou par corrosion chimique. La comparaison des propriétés physiques (élasticité, dureté) des produits de type A identifiés en contextes actuels et anciens permet de faire état de leur longue durabilité (centaines de milliers à millions d'années), et ce depuis les plus plastiques jusqu'aux plus durs. Les datations par ^{14}C des filaments polymères actuels font état d'une prépondérance d'alcane issus de carbone mort. Cette distorsion comparativement à l'âge récent du CO_2 dans l'atmosphère actuelle indique que la production de composés solides hydrocarbonés à partir de gaz par plasma poudreux sélectionne les molécules aliphatiques traceurs des émissions liées aux combustibles fossiles en raison de leur énergie de liaison plus faible comparativement aux molécules benzéniques. Cette même sélection est observée sur les nanocomposites hydrocarbonés produits par plasma de laboratoire à partir de précurseurs gazeux (CH_4) ou liquide (heptane). La production de composés de type B à partir de CO_2 atmosphérique récent indique que les transformations transitoires par plasma thermique ne modifient pas la composition initiale des précurseurs.

Situations de production

La comparaison des contextes actuels et anciens permet d'assigner la production des nanocomposites naturels à des situations singulières marquées par une intensification des phénomènes plasma dans l'atmosphère : arcs électriques, plasmas thermiques et plasma poussiéreux. Les conditions initiales de l'atmosphère en termes de densité d'empoussièrement, nature des aérosols et teneur en eau jouent un rôle déterminant sur le déclenchement de ces situations, la quantité de matériaux produits et les effets sur les surfaces affectées à court, moyen et long termes. Deux d'évènements poussiéreux de type aéroplasma sont distingués :

- Les événements récurrents, ponctuels à régionaux, synchrones de pluies, grêle neige, foudre sans manifestations remarquables, qui correspondent au bruit de fond des phénomènes plasmas dans l'atmosphère. Les nanocomposites produits ont une stabilité variable et ne forment pas d'accumulations reconnaissables.
- Les événements occasionnels, ponctuels à régionaux, faisant suite (heures, jours, mois) à des manifestations dans l'atmosphère remarquables (entrées atmosphériques, éruption volcanique, orages, éclairs), synchrones de pluies violentes en situation cyclonique, de chute de grêle et de foudrolement. Les nanocomposites produits en altitude par exposition de nuages de débris à différents phénomènes plasma ont une stabilité élevée et forment localement des accumulations de matériaux composites au droit des points de chute avec des effets localisés de souffle explosif, voire de fusion ponctuelle au sol dans le cas de chute associée à de la foudre en boule.

Les surfaces pulvérisées de nanocomposites tracées en contextes anciens correspondent aux situations exceptionnelles, conséquences du couplage entre des pics d'empoussièrement atmosphérique (volcanisme, incendie, émissions industrielles) et une intensification des phénomènes plasmas. Les fortes énergies mises en jeu confèrent aux nanocomposites produits une stabilité élevée qui a permis leur durabilité à long terme.

La poursuite des recherches aura pour objectif d'explorer les effets sur les surfaces terrestres et sur le monde vivant de ces super-événements poussiéreux de type explosif jusqu'alors inconnus, et ce dans deux directions :

- préciser les conditions de synthèse par plasma de filaments nanostructurés abiotiques et leur rôle sur le cycle des aérosols dans l'atmosphère et à la surface de la Terre comparativement aux filaments biotiques bien connus;
- comprendre la durabilité des filaments produits par plasma et leurs effets sur les matériaux et surfaces affectés.

4.3. Multicouches optiquement sélectives

Les équipes PPCM et TRECS sont engagées dans le développement du management optique des surfaces de récepteurs solaires de centrales thermodynamiques à rendement élevé (forte absorptivité solaire, faibles pertes thermiques), via l'utilisation de revêtements minces complexes, pour une température de travail supérieure à 500°C et sans isolation thermique sous vide (contraintes de coût et/ou de température des centrales Fresnel linéaires et à tour). Les récepteurs solaires doivent donc résister à des cyclages thermiques de grandes amplitudes (vieillessement, tenu thermomécanique), sous atmosphère corrosive, tout en montrant des performances optiques élevées (surfaces sélectives). Les solutions retenues à PROMES sont des revêtements sélectifs à base de céramiques a-SiN(O)C:H élaborées à partir de précurseurs organosiliciés (ex.TMS), et de métaux (ex. W, Mo).

Pour cela, nous avons développé un réacteur plasma (Figure 13) pour le dépôt de revêtements micro- ou nanostructurés multicouches et/ou (nano) composites céramique/métal, par PACVD (Basse Fréquence et/ou Microonde) et PVD Radio-Fréquence magnétron (ex. SiC(N):H/W dans le cadre du projet ANR ASTORIX).

La réponse spectrale (réflectivité) sous éclairage solaire de différents empilements a été modélisée et optimisée (logiciel CODE, codes développés au Laboratoire) à partir des indices optiques de couches unitaires mesurés par ellipsométrie, afin de maximiser la conversion de l'énergie solaire.

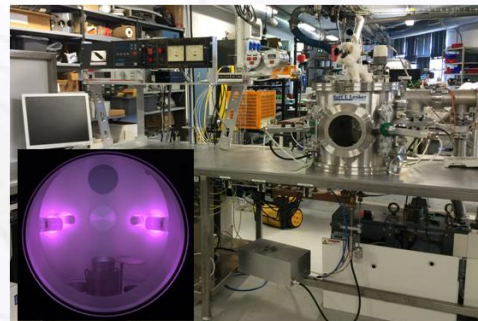


Figure 13 : réacteur de dépôt IDEFIX

Les premières multicouches ont été obtenues par PACVD Basse Fréquence Ar/TMS [céramique] - PVD magnétron du tungstène. L'optimisation des paramètres du procédé de dépôt, par corrélation avec la caractérisation des films (FTIR: liaisons Si-C, C-C et C-H), a permis d'obtenir une large gamme d'indices optiques pour les couches SiNOCH, des films métalliques colonnaires uniformes à épaisseur bien contrôlée, ainsi que des empilements multicouches à interfaces nettes. Les propriétés optiques mesurées par spectrophotométrie UV-VIS-IR sur les empilements sont en accord avec celles simulées, ce qui permet de valider le modèle (Figure 14).

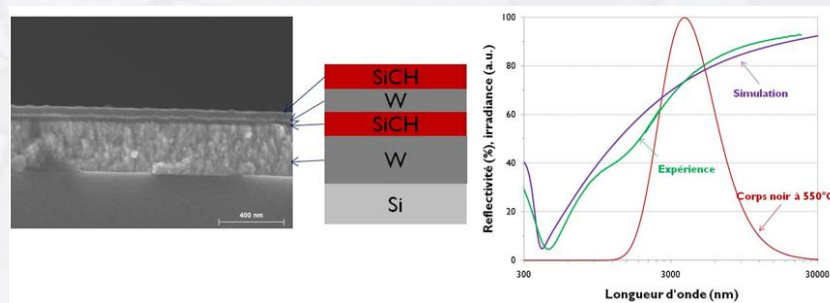


Figure 14 : image MEB et structure d'un revêtement multicouche SiC:H/W, réflectivité simulée et expérimentale

Ces empilements ont été recuits à différentes températures et durées afin d'évaluer leur tenue au vieillissement thermique sous atmosphère oxydante (cf équipe TRECS). Ils conservent leurs performances thermo-optiques jusqu'à 500°C sous air pendant 96h.

Plusieurs voies de développements sont explorées :

- multicouches à propriétés thermo-optiques amplifiées, par intégration de nanocomposites céramique/métal à résonance plasmonique, élaborés par couplage direct PACVD/PVD pour l'insertion de nanoparticules métalliques dans une matrice céramique SiN(O)C:H,
- ajout d'une couche de surface antireflet pour augmenter le rendement de conversion et jouer le rôle de barrière à l'oxydation. Des solutions de type SiO(C):H sont en développement (PACVD dual microonde/BF de mélanges TMS/O₂).

4.4. Nanoparticules précurseurs de dépôt nanocomposite dans un plasma à pression atmosphérique

Le dépôt de revêtements nanocomposites dans un contexte industriel requiert l'utilisation de techniques de dépôt à faible coût qui fonctionnent à basse température et à pression atmosphérique. C'est pourquoi depuis 5 ans, de nombreuses études portent sur l'AP-PECVD de films nanocomposites à partir de mélanges de précurseurs liquides et solides sous forme de nanoparticules. Les NPs sont dispersées dans le liquide qui est transformé en gouttelettes (spray) injectées dans le plasma.

Le liquide polymérisé forme la matrice dans laquelle les NPs sont incluses. La méthode paraît simple et séduisante. Néanmoins, obtenir des nanocomposites à propriétés contrôlées représente de nombreux défis : dispersion de nanoparticules dans des suspensions liquides, contrôle du flux d'injection des nanoparticules, géométrie d'injection, etc.

Dans le cadre du projet ANR international DBDBD, nous avons cherché à lever les verrous liés au transport des NPs dans le plasma. En couplant expérience et modélisation de la trajectoire des NPs et de leur transport dans un flux de gaz, nous avons désigné une tension d'alimentation de la décharge qui permet de contrôler séparément la polymérisation du liquide et le transport des particules vers la surface ouvrant la possibilité de contrôler séparément la quantité de NPs dans le matériau et la densité de la couche.

Les images MEB de la Figure 15 et les spectres Raman de la Figure 16 illustrent ces résultats. Ils montrent la présence plus ou moins importante de Ti dans le dépôt. Le taux maximum de Ti mesuré en XPS est proche de 20 (Figure 17). Cette valeur a été obtenue en changeant la forme de la tension ou en ajoutant de l'oxygène au mélange du gaz. En effet, la gravure de la matrice est une autre clé pour contrôler la contribution de la polymérisation.

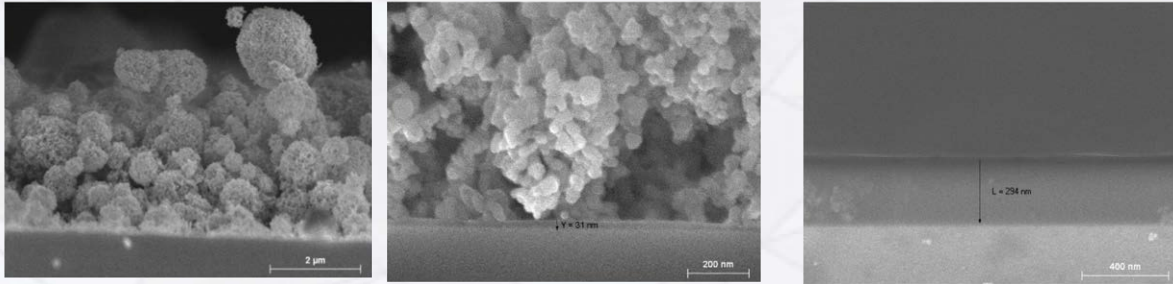


Figure 15 : Image MEB de dépôt par AP-PECVD à partir de nanoparticules de TiO₂ de 20 nm de diamètre et d'isopropanol (1% en poids de TiO₂ dans de l'isopropanol). Suivant la forme de la tension, la matrice carbonée formée par polymérisation du liquide et la quantité de NPs sont plus ou moins importantes

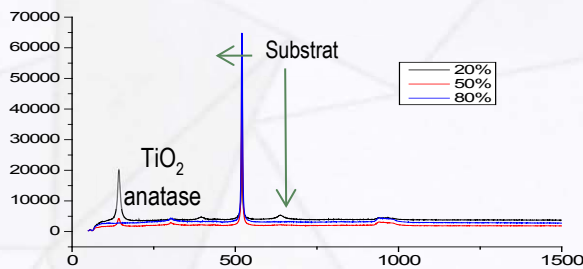


Figure 16 : Spectre Raman de dépôts obtenus pour différentes formes de la tension, tous les autres paramètres étant identiques (la courbe rouge correspond à la figure 1c)

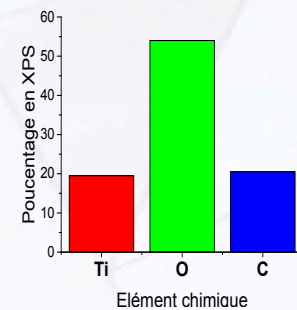
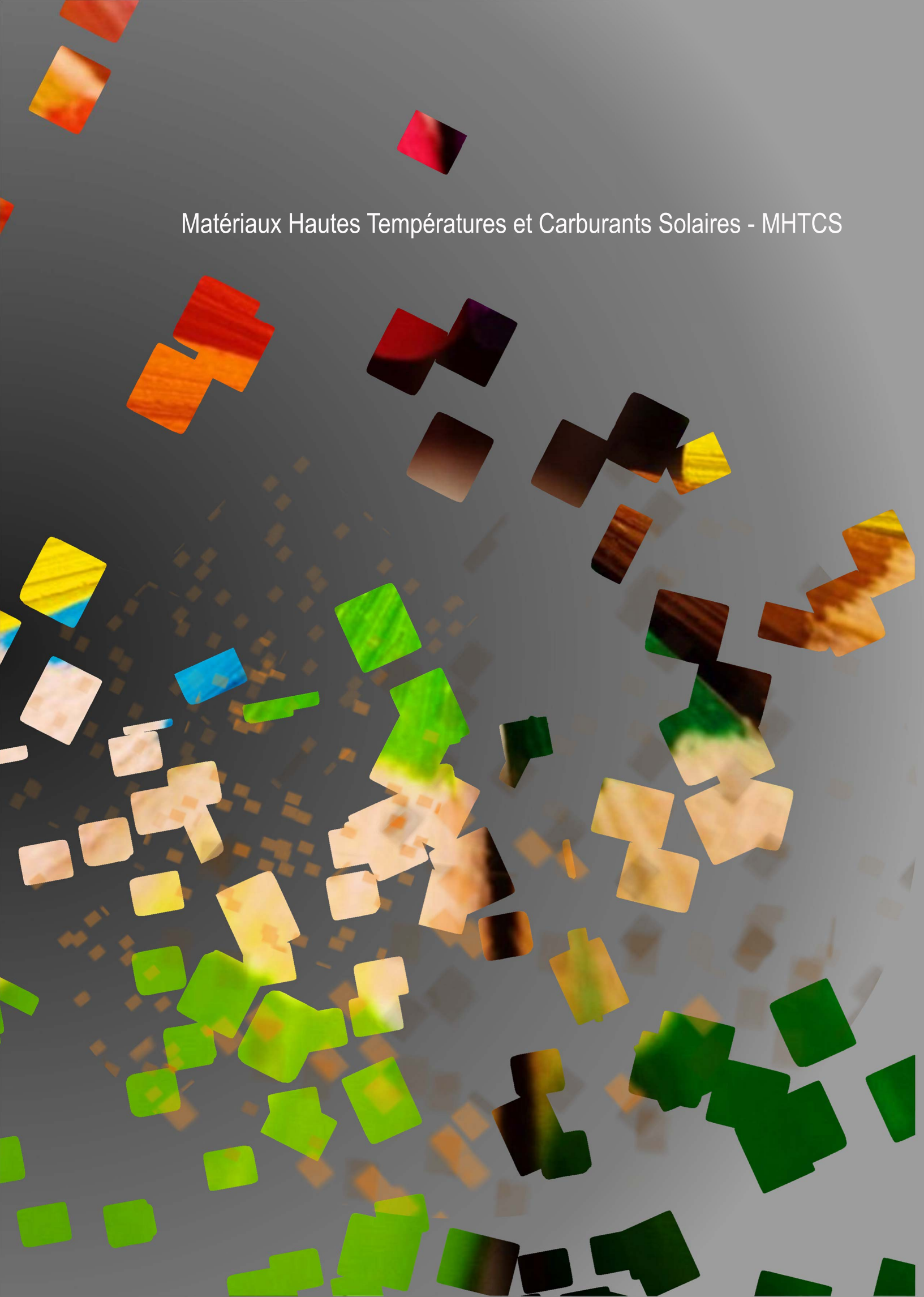


Figure 17 : Composition chimique du dépôt présenté de la figure 1a (1% en poids de TiO₂ dans de l'isopropanol)

Si la méthode développée est très prometteuse pour contrôler le rapport Ti/C, elle n'agit pas sur la taille des agrégats de NPs dans le dépôt. Ces agrégats résultent de l'évaporation du liquide de la suspension quand elle est sous forme de gouttelettes. Toutes les particules contenues dans une gouttelette s'agrègent avant de rentrer dans le plasma. L'utilisation de chambre de nébulisation n'a que peu d'influence c'est pourquoi une autre méthode est en cours de développement. Elle est directement inspirée par les travaux réalisés pour les cellules CIGS : la pulvérisation d'une cible de NPs. Le défi à pression atmosphérique, c'est-à-dire dans un milieu fortement collisionnel, est de générer suffisamment d'ions énergétiques.

Dans cet objectif, une décharge double fréquence a été développée et étudiée. Une tension basse fréquence est appliquée sur une décharge radiofréquence qui contient beaucoup d'électrons et d'ions ($\approx 10^{12}/\text{cm}^3$). Le rôle de la tension basse fréquence est d'extraire les ions et de les accélérer vers la cible. Des mesures de diffusion laser indiquent la présence de particules en vol dans le plasma. Il s'agit maintenant de les maximiser puis de les transférer sur le substrat.

Matériaux Hautes Températures et Carburants Solaires - MHTCS



Matériaux Hautes Températures et Carburants Solaires - MHTCS

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable: M. Balat-Pichelin (DR CNRS)

Permanents : S. Abanades (DR CNRS), L. Charpentier (CR CNRS)

Non permanents :

Post doctorants : A. Demont (oct. 2013 - déc. 2014, EADS), J. Puig (depuis dec. 2014, Labex SOLSTICE 1ère année, Labex SOLSTICE + PSA 2ème année), M. Nair (juin 2015 - mai 2016, IHI)

Doctorants :

(1) thèses soutenues : J. Iacono (12 déc. 2013, CNES+CNRS), Y. Préveraud (24 juin 2014, MESR, prix Aerospace Valley 2015, région Midi-Pyrénées), G. Lévêque (16 oct. 2014, MESR), E. Brodu (27 oct. 2014, CNES+SAO Harvard USA), M. Sanchez-Brusset (17 juin 2015, CEA+EDF);

(2) thèses en cours : Q. Bellouard (depuis oct. 2014, ADEME+CEA), L. André (depuis nov. 2014, FP7_STAGE-STE), L. Barka (depuis oct. 2015, Labex SOLSTICE+ CNES), C. Piriou (depuis oct. 2015, Région Limousin + SPCTS Limoges + PROMES)

Z. Zhang, Prof. invité (Avril 2015 - Mars 2016)

Mots clés

Céramiques, Hautes températures, Thermochimie, Hydrogène, Valorisation du CO₂

Les thèmes

Réactivité chimique et propriétés thermo-radiatives de matériaux (céramiques et métalliques) à haute température.

Métallurgie solaire : synthèse et recyclage de matériaux (nano-structurés pour la propulsion ; terres rares et Nb, Ta, Mg...).

Synthèse d'hydrogène par cycles thermochimiques solaires et à partir de ressources hydrocarbonées (craquage, reformage, gazéification) et valorisation du CO₂ pour la production de combustibles de synthèse.

Les collaborations

Nationales

- P. Boubert (CORIA, Rouen), J.L. Vérand (ONERA, Toulouse), H. Combes, J. Annaloro et P. Omaly (CNES, Toulouse), A. Maître, S. Foucaud et R. Lucas (SPCTS, Limoges), T. Cutard et G. Bernhart (ICA, EMAC, Albi), D. De Sousa Meneses (CEMTHI, Orléans), P. Piluso (CEA Cadarache), A. Michaud-Soret (Herakles, Le Haillan), M. Le Flem et C. Sauder (CEA Saclay), M. Pons (SIMAP, Grenoble), A. Julbe et M. Drobek (IEM, Montpellier), J.C. Jumas et J. Olivier Fourcade (ICG, Montpellier), S. Rodat et N. Dupassieux (CEA-INES, Le Bourget du Lac)..

Internationales

- J.C. Kasper et M. Freeman (SAO Harvard, USA), O. Chazot et T. Magin (VKI, Rhode St Genese, Belgique), D. Sciti et L. Silvestroni (ISTEC-CNR, Faenza, Italie), D. Alfano (CIRA, Caserta, Italie), M. Rutigliano (IMIP-CNR, Bari, Italie), A. Vesel et M. Mozetic (JSI, Ljubljana, Slovénie), K. Nickel (Univ. Tuebingen, Allemagne), H. Kimura et H. Otsuka (IHI Corporation, Japon), H.I. Villafán-Vidales (UNAM/IER, Mexique), N. Calvet (Masdar Inst. Sci. Technol., Abu Dhabi, Emirats Arabes Unis), Z. Zhang (Univ. Technol., Hangzhou, Chine)

Contrats

- ESA n°4000103145/NL/CP (CNRS n°066016), Passive/active oxidation of CMC structural materials, coordinateur
- Avenant au contrat ESA n°4000103145/NL/CP, CCN 1 (CNRS n°093327), Passive/active oxidation of CMC structural materials, coordinateur
- ESA via AAC n°4000105487/12/NL/AF-PROMES (CNRS n°080395), Near-sun mission heat shield material assessment NESSMA, partenaire
- CNES, R&T sur 3 ans (CNRS n°081628), Simulation du comportement de matériaux pour la mission Solar Probe Plus – matériaux du bouclier thermique et des instruments SWEAP et FIELDS, coordinateur
- CNES (CNRS n°096503), Oxydation et mesure de l'émissivité totale à haute température de matériaux métalliques issus de satellites, coordinateur
- CNES R&T sur 3 ans (CNRS n°111989), Etude de l'oxydation et mesure des propriétés thermo-radiatives à haute température de métaux et alliages sous vide et sous plasma d'air (Programme Design for Demise D4D), coordinateur

- Herakles-Safran (CNRS n°119425), Accord de secret avec Herakles-Safran pour étude sur la mesure de gaz de première décomposition d'un élastomère
- Herakles-Safran (CNRS n°122586), Mesures de gaz de première décomposition d'un élastomère (protection thermique), coordination
- CNES (CNRS n°128069), Mesure des propriétés thermo-radiatives sur Elgiloy et Niobium abrasé pour la mission Solar Orbiter (antennes RPW), coordinateur
- NEEDS (CNRS n°124791), Oxydation de matériaux composites à base SiC avec liner métallique en situation accidentelle du RNR-gaz, coordinateur
- Fondation EADS (CNRS n°084210), Renewable aviation fuel production from H₂O and CO₂ using concentrated solar thermal energy, coordinateur
- IHI Corporation (Japon), (CNRS n° 095753 et CNRS n°109421), Development of a solar reactor for thermo-catalytic decomposition of natural gas, coordinateur
- Cellule Energie CNRS (projet exploratoire 2012), projet "Sn-O Mossbauer" : Caractérisation du système SnO₂/SnO pour la production de syngas à partir de CO₂ et H₂O par cycle thermochimique solaire, coordinateur
- MI-CNRS, Défi ENRS (Projets exploratoires 2014: "Emergence CO₂"), Projet VALTHER-CO₂, Valorisation thermochimique du CO₂ par voie solaire à partir de nouvelles structures pérovskites, coordinateur

Références

1, 16, 30, 32, 35, 43, 49, 50, 61, 63, 64, 76, 77, 78, 82, 86, 87, 88, 93, 100, 101, 102, 103, 104, 110, 122, 131, 134, 143, 147, 152, 153, 160, 167, 168, 169, 172, 173, 182, 183, 184, 198, 207, 209, 226, 263, 269

Gros équipements (> 90 k€)

- Profilomètre Leica DCM 3D, acheté en mars 2013, financement sur fonds propres contrat M. Balat-Pichelin, coût 117 k€

Rapport scientifique

INTRODUCTION

L'équipe « Matériaux Hautes Températures et Carburants Solaires » développe des recherches selon les trois thèmes définis précédemment. L'ensemble de ces thématiques utilise en grande partie les fours solaires d'Odeillo qui permettent de simuler des conditions extrêmes de température, sous atmosphère contrôlée, environnements rencontrés lors de l'utilisation de certains matériaux dans des domaines tels que l'espace et l'énergie. Les recherches permettent ainsi de qualifier ces matériaux et, en particulier, les propriétés et interactions de surface dans des milieux fortement réactifs tels que les plasmas hors-équilibre ou des milieux fortement ionisés. Les applications visées concernent les matériaux des parois des futurs réacteurs nucléaires de fission (Génération IV), ceux des futurs récepteurs solaires de centrale à tour et les matériaux de protection (boucliers thermiques) de sondes solaires (Solar Probe Plus, PHOIBOS) et de véhicules spatiaux réutilisables (IXV) ou encore l'étude des débris spatiaux dans le cadre de la LOS (Loi sur les Opérations Spatiales). Ces recherches nécessitent le développement de moyens d'essai originaux et de méthodes performantes de mesure des températures (pyro-réflexométrie) et des propriétés de surface des matériaux étudiés.

Concernant la production de combustibles synthétiques sans émission de gaz à effet de serre, l'objectif principal des travaux concerne le développement de procédés thermochimiques solaires à haute température selon différentes voies. L'objectif est d'utiliser l'énergie solaire à concentration en tant que source d'énergie à haute température dans les transformations thermochimiques. Les carburants solaires visés sont l'hydrogène, et le gaz de synthèse (avec H_2 et CO comme constituants principaux), précurseurs essentiels pour la synthèse de différents combustibles dérivés (méthanol, DME, ou autres carburants liquides synthétiques). Les procédés développés sont basés sur l'utilisation de ressources hydrocarbonées (fossile ou biomasse) pour la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse, et sur la décomposition de H_2O et CO_2 à l'aide de cycles redox à deux étapes. Le stockage thermochimique de l'énergie utilisant des systèmes similaires est également un axe de recherche en cours de développement.

La nouvelle thématique concernant la métallurgie solaire et le recyclage de matériaux présentée lors de la précédente évaluation du laboratoire a débuté. Des résultats prometteurs ont été obtenus pour la production de nanopoudres métalliques à partir de la carbo-réduction de MgO et Al_2O_3 .

L'ensemble des thématiques de recherche de l'équipe MHTCS est donc orienté vers l'élaboration et l'optimisation de matériaux pour leurs propriétés d'usage, en conditions très sévères, par la caractérisation, la modélisation et la prédiction à différentes échelles (matériau, réacteur, procédé). Les verrous technologiques concernent la maîtrise des mesures in situ dans des réacteurs à haute température et contraintes couplées, le contrôle de la réactivité dans des environnements sévères, l'évaluation de la durée de vie des matériaux (sondes spatiales, récepteurs solaires...) et l'optimisation de procédés pour la production à grande échelle de matériaux à haute valeur ajoutée et de vecteurs énergétiques.

Enfin, un fait marquant concernant les travaux de notre équipe est lié au vol de démonstration de rentrée atmosphérique du premier véhicule spatial européen IXV (Intermediate eXperimental Vehicle) qui a eu lieu le 11/02/2015. En effet, dans le cadre d'un contrat avec l'Agence Spatiale Européenne (ESA) et les deux industriels Herakles (France) et MT Aerospace (Allemagne), nous avons démontré la tenue et la réutilisation possible des protections thermiques (nez et volets arrière). Les études ont été menées sur le réacteur MESOX (Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation) installé au foyer du four solaire de 6 kW d'Odeillo et en collaboration avec le Von Karman Institute de Rhode St Genèse, Belgique, sur le Plasmatron. Ces études ont conduit à la détermination de la transition entre les régimes d'oxydation passive et active du matériau $\beta SiC-C/SiC$, à la détermination d'une perte de masse maximale en conditions d'oxydation active et sur l'évaluation de sa catalycité dans des conditions de pression, température et 'plasma' simulant la phase de rentrée atmosphérique.

Sommaire

1. Réactivité chimique et propriétés thermo-radiatives de matériaux (céramiques et métalliques) à haute température

1.1. Sous environnement extrême (domaine spatial, rentrée atmosphérique)

1.1.1. Réactivité chimique sous plasma d'air – Application à l'étude des débris spatiaux

1.1.2. Matériaux texturés pour l'instrumentation SWEAP et du bouclier thermique de la mission Solar Probe Plus (SPP)

1.2. Sous atmosphère standard (énergie solaire, CSP, nucléaire)

1.2.1. Matériaux pour le solaire à concentration

1.2.2. Matériaux de gainage pour système nucléaire de 4e génération (NEEDS)

1.2.3. Protocole de vieillissement de matériaux céramiques

2. Métallurgie solaire : synthèse et recyclage de matériaux nano-structurés pour la propulsion

3. Production de combustibles de synthèse par thermochimie solaire à haute température

3.1. Production d'hydrogène ou syngas à partir de ressources hydrocarbonées

3.2. Cycles thermochimiques de dissociation de l'eau et du CO₂

3.3. Stockage thermochimique de l'énergie par réactions réversibles solide/gaz

1.1. Sous environnement extrême (domaine spatial, rentrée atmosphérique)

1.1.1. Réactivité chimique sous plasma d'air – Application à l'étude des débris spatiaux

L'application de la LOS (Loi sur les Opérations Spatiales) impose dès 2021 que tous les satellites français lancés n'aient plus de carburant en fin de mission (passivation) et qu'ils soient détruits en rentrant dans l'atmosphère terrestre afin de dégager l'orbite basse LEO actuellement encombrée de débris qui peuvent engendrer des collisions avec les satellites en activité et avec la station spatiale internationale. Pour cela, en collaboration avec le CNES, une étude est menée sur les matériaux les plus difficiles à détruire que sont les alliages métalliques tels que le TA6V, l'Inconel 718 et l'acier inox 316L (thèse L. Barka). Pour la certification du lancement du satellite, le code DEBRISK du CNES est appliqué. Ce code nécessite des données d'entrée à haute température et mesurées quand cela est possible sous plasma d'air, telles que la chaleur d'oxydation, les propriétés thermophysiques et en particulier l'émissivité totale hémisphérique.

Les premiers essais ont débuté par l'étude de l'Inconel 718 pour lequel il a été montré qu'autour de 1600 K, sous plasma d'air, le gain de masse en fonction du temps suit une loi parabolique du type, avec $\Delta m/S$ exprimé en mg/cm^2 et t en s :

- à 300 Pa $\Delta m/S = 0,6312 t^{1/2}$ avec un coefficient de corrélation de 0.90823
- à 2000 Pa $\Delta m/S = 0,6508 t^{1/2}$ avec un coefficient de corrélation de 0.94846

La température de 1600 K a été choisie car elle est proche de la température de fusion et, selon la littérature, sous air standard, le gain de masse est important pour cette température. La durée des tests a été comprise entre 70 et 480 s. Étant donné que les oxydes formés sur l'Inconel 718 (Figure 1) sont adhérents et ce quelle que soit la température ou la durée d'oxydation, la cinétique parabolique est confirmée par la présence d'une couche d'oxyde passivante. En première approximation, dans un modèle comme DEBRISK, une seule loi peut être utilisée entre 300 et 2000 Pa, pour une température de 1600 K proche de la température de fusion de l'alliage, du type $\Delta m/S = 0,64 t^{1/2}$.



Figure 1 : Photos des échantillons d'Inconel 718 avant et après oxydation en conditions plasma d'air

La caractérisation par DRX effectuée sur différents échantillons indique la présence d'oxydes mixtes sur l'Inconel 718, comme par exemple NiNb_2O_6 , FeNbO_4 , CrNbO_4 et Fe_2O_3 . On peut noter que, pour les expériences menées à environ 1600 K, et sous plasma d'air à 300 Pa, un changement dans la composition de la couche d'oxyde se produit au fil du temps. Pour le temps le plus court (70 s), les oxydes mixtes tels que NiNb_2O_6 , FeNbO_4 sont visibles et en augmentant le temps jusqu'à 455 s, la teneur en Fe_2O_3 (hématite) augmente plus que celle des oxydes mixtes. Ces résultats seront complétés par des analyses XPS d'extrême surface.

La variation de masse en fonction de la température a aussi été étudiée pour une durée constante d'oxydation de 300 s à 300 et 2000 Pa sous plasma d'air. On constate que le gain de masse en fonction de la température inverse suit une loi d'Arrhenius. Les deux lois déterminées pour l'évolution de la prise de masse dans la gamme de température 1080-1720 K selon la pression totale d'air sont les suivantes :

- à 300 Pa $\Delta m/S.t'' = 0,7203 \exp(-4795/T)$ avec un coefficient de corrélation de 0,6094
- à 2000 Pa $\Delta m/S.t'' = 0,9139 \exp(-4436/T)$ avec un coefficient de corrélation de 0,9076.

La divergence des données pour la pression de 300 Pa et les températures les plus basses conduit à un mauvais coefficient de corrélation. L'énergie d'activation du processus d'oxydation peut donc être calculée à partir des lois d'Arrhenius et les

valeurs obtenues sont très proches et respectivement égales à 39,8 et 36,9 kJ/mol à 300 et 2000 Pa. Cela confirme la faible influence de la pression sur le processus d'oxydation entre 300 et 2000 Pa.

Les mesures d'émissivité totale (0,6-40 μm) directionnelle (0-80°) et le calcul de l'émissivité totale hémisphérique - obtenue par intégration des valeurs directionnelles - ont été effectués sur l'Inconel 718 sous vide secondaire (10^{-4} Pa) dans le réacteur MEDIASE. Ensuite des mesures ont été faites sur les échantillons préalablement oxydés en plasma d'air en conditions de rentrée atmosphérique (MESOX) et sur des échantillons oxydés in situ dans MEDIASE à basse pression totale d'air. La figure 2 présente ces résultats qui sont à comparer aux valeurs obtenues sous vide secondaire pour l'Inconel 718 non oxydé et pour lequel l'émissivité totale hémisphérique est constante et égale à 0,20 sur le domaine de température 1050-1450 K. La prise en compte de l'émissivité des surfaces oxydées – 4 fois supérieure – entraîne de forts changements dans les calculs DEBRISK.

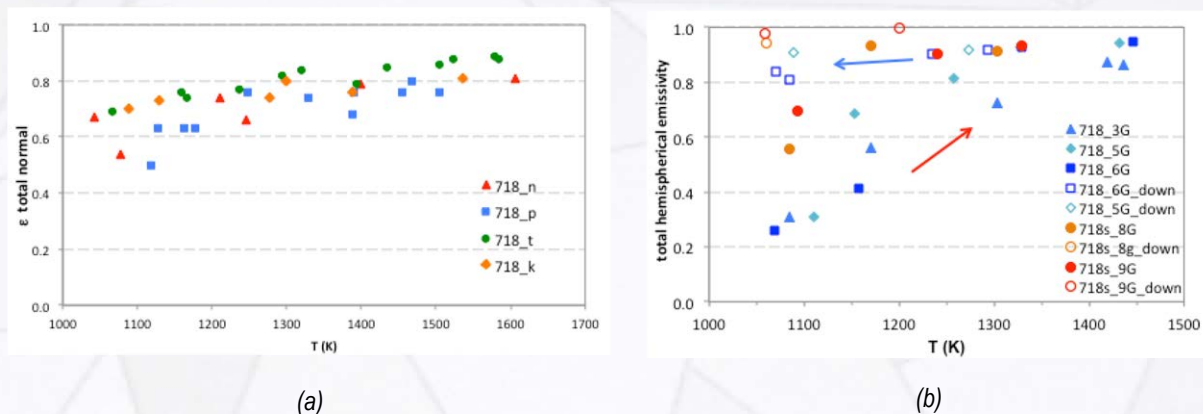


Figure 2 : Emissivité totale (a) normale pour des échantillons d'Inconel 718 pré-oxydés en plasma d'air et (b) hémisphérique pour des échantillons oxydés in situ sous air standard (la flèche rouge correspond à la montée en température et la bleue à la descente après oxydation à HT) en fonction de la température

1.1.2. Matériaux texturés pour l'instrumentation SWEAP et du bouclier thermique de la mission Solar Probe Plus (SPP)

La mission Solar Probe Plus (NASA, lancement Juillet 2018) s'approchera de la couronne solaire à environ 6,6 millions de km (9,5 rayons solaires) de la surface du soleil dans une région qu'aucun autre satellite spatial n'a jamais rencontré, afin de comprendre le chauffage de la couronne solaire et l'accélération des vents solaires. Un bouclier de protection thermique protège la charge utile du rayonnement thermique et des vents solaires (protons). Toutefois, certaines parties métalliques de l'instrumentation de bord feront directement face au soleil pour effectuer des mesures in situ dans la couronne solaire : la coupelle de Faraday de SWEAP (Solar Wind Electrons, Alphas and Protons investigation, SAO, Université d'Harvard, USA) et les antennes de FIELDS (Electromagnetic Fields Investigation, SSL de l'Université de Berkeley, USA). Parmi les propriétés importantes des matériaux pour ces deux instruments exposés au soleil, les propriétés thermo-radiatives sont déterminantes car elles conditionnent l'équilibre thermique (thèse E. Brodu).

Deux solutions ont été choisies pour optimiser la conception thermique de la coupelle de Faraday de l'instrument SWEAP pour abaisser sa température d'équilibre : 1- l'utilisation de revêtements métalliques texturés à forte émissivité sur les parties de la coupelle non directement exposées au flux solaire et 2- le recouvrement du fond de la coupelle, directement exposé au soleil, par un métal à faible rapport α/ϵ : absorptivité solaire/émissivité totale hémisphérique.

Les revêtements de forte émissivité étudiés sont des métaux réfractaires texturés : W sur W, Re sur TZM et Mo sur TZM. Ces revêtements sont chauffés jusqu'à 1900 K sous vide secondaire (10^{-5} Pa) en utilisant l'énergie solaire concentrée dans le réacteur MEDIASE placé au foyer du four solaire de 1 MW. L'émissivité dans les différentes gammes spectrales est obtenue en utilisant des filtres, comme par exemple de 0,6 à 2,8 μm approchant l'absorptivité solaire. L'émissivité totale (0,6 à 40 μm) directionnelle (mesurée) et hémisphérique (obtenue par intégration des données directionnelles) des échantillons a été obtenue dans la gamme de température 1100-1900 K. Cette étude a donc porté sur l'évolution des propriétés thermo-radiatives et de la microstructure des revêtements en fonction de la température et du temps. Les résultats obtenus sur deux

de ces revêtements à forte émissivité sont présentés dans la figure 3 et ont été comparés à ceux d'échantillons non texturés (W, Re, Mo, W-25Re) obtenus précédemment.

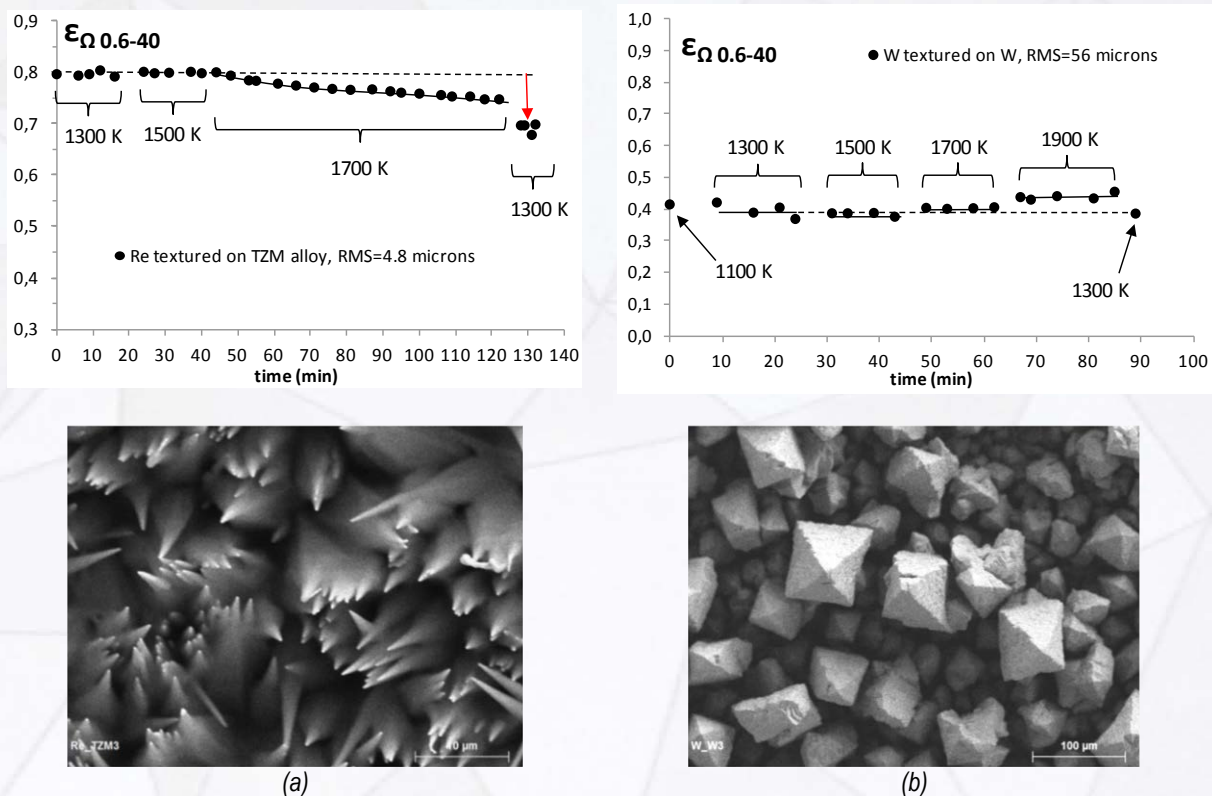


Figure 3 a et b. Emissivité totale hémisphérique et images MEB après la mesure de l'émissivité sur (a) dépôt texturé de Re sur alliage TZM et (b) dépôt texturé de W sur W en fonction de la température et du temps. La barre d'échelle pour les images MEB est de 10 μm pour Re/TZM et de 100 μm pour W/W

Pour les deux missions solaires envisagées (SPP, NASA et PHOIBOS, ESA), un système de protection thermique (TPS) principal permettra de protéger la charge utile du rayonnement thermique et des vents solaires (protons). A cet effet, un film (130 μm) de nitrure de bore pyrolytique (pBN) déposé par CVD sur des composites C/C fournis par Herakles a été étudié comme un candidat potentiel. Le matériau utilisé comme couche extérieure d'un tel TPS doit présenter les trois caractéristiques suivantes: (1) un faible ratio de l'absorptivité solaire α sur l'émissivité totale hémisphérique ϵ afin de maintenir la température d'équilibre aussi basse que possible à une distance donnée du Soleil; (2) il doit aussi être capable de supporter simultanément les températures élevées et les deux caractéristiques de l'environnement solaire : le bombardement ionique des vents solaires et le rayonnement VUV (Vacuum Ultra Violet) et (3) ce matériau doit présenter un faible taux de perte de masse pour éviter la pollution des mesures de l'instrumentation scientifique à bord.

Pour simuler les conditions subies par les matériaux près du Soleil, le réacteur MEDIASE, développé en collaboration avec le CNES et installé au foyer du four solaire de 1 MW d'Odeillo, a été utilisé. Les échantillons peuvent être chauffés jusqu'à 2500 K en utilisant l'énergie solaire concentrée, sous vide secondaire (10^{-5} Pa), et avec ou sans addition de bombardement protonique et de rayonnement VUV. Ce réacteur est également instrumenté afin d'effectuer plusieurs mesures in situ : pression, température via un pyro-réfectomètre développé à PROMES, taux de masse de perte via une QCM, nature qualitative des espèces éjectées avec un spectromètre de masse à source ouverte (neutres et ions), et la mesure de l'émissivité directionnelle totale et spectrale, ou dans des gammes étroites via un radiomètre. La figure 4 présente l'avantage du dépôt de pBN par rapport à un bouclier en composite C/C seul vis-à-vis des espèces émises lors du traitement à 2100 K avec ou sans ions, et l'évolution de l'émissivité spectrale normale. On voit clairement que dans la partie du spectre solaire au delà de 5000 cm^{-1} (collaboration avec le CEMTHI Orléans), le pBN massif (2 mm d'épaisseur) est très faiblement émissif et ceci est en partie conservé pour le dépôt de 130 μm (courbe rouge) comparativement au composite C/C seul (courbe noire). Après traitement à haute température (2300 K) avec ou sans ions, l'état de surface n'a pas été modifié, ni dans l'épaisseur (Figure 5), la couche de pBN étant parfaitement adhérente au composite C/C montrant ainsi tout l'intérêt du nitrure de bore pyrolytique en tant que TPS.

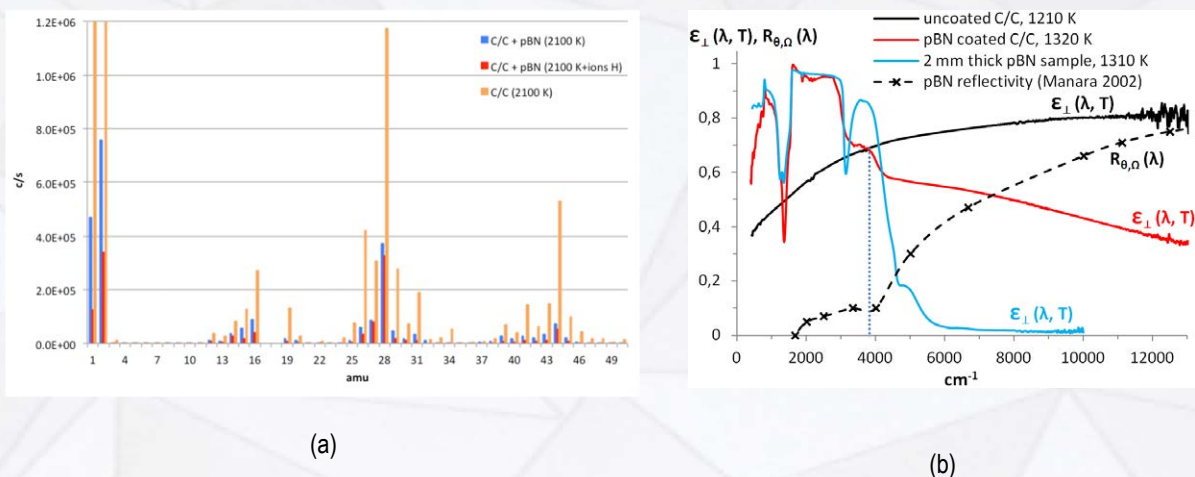


Figure 4. (a) spectre de masse des espèces éjectées pour le composite C/C seul, revêtu de pBN et traité à 2100 K avec ou sans ions et (b) comparaison de l'émissivité spectrale normale d'un pBN massif (2 mm épaisseur), du composite C/C seul et de l'ensemble pBN+C/C autour de 1300 K, et corrélation avec la réflectivité directionnelle-hémisphérique mesurée sur un pBN massif (0,6 mm épaisseur) à T ambiante par Manara et al. (2002)

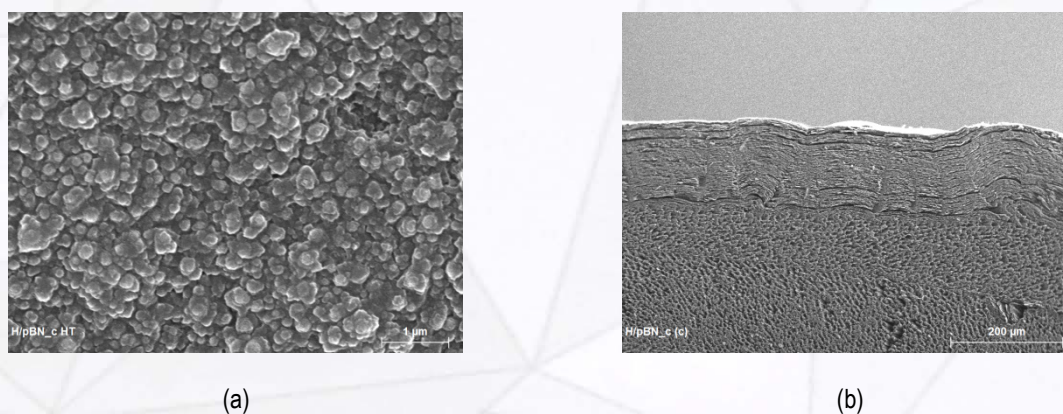


Figure 5 : Images MEB (a) de la surface et (b) de la section transverse de pBN (épaisseur 130 μm) déposé sur C/C après traitement à 2300 K

1.2. Sous atmosphère standard (énergie solaire, CSP, nucléaire)

1.2.1. Matériaux pour le solaire à concentration

Les matériaux céramiques UHTC de type carbure (ZrC , HfC ...) possédant d'excellentes propriétés mécaniques à haute température pourraient être candidats pour des applications telles que les récepteurs de centrale solaire à concentration (centrale à tour).

Le laboratoire ISTEC-CNR de Faenza, Italie, élabore des nuances de matériaux HfC et ZrC avec additifs MoSi_2 , TaSi_2 ou ZrSi_2 . Des nuances HfC/10% vol. ZrSi_2 (HCZ) et HfC/10% TaSi_2 (HCT) ont été traitées sous air à pression atmosphérique sur le REacteur Hautes Pression et Température Solaire (REHPTS) pendant 20 min. à des températures de 1800, 2000, 2200 et 2500 K.

De son côté, le laboratoire SPCTS de Limoges a développé un procédé d'enrobage de poudres de ZrC par du SiC à partir de précurseurs polymères. Ces poudres ont pu être frittées par la technique SPS pour obtenir des nuances ZrC/SiC avec des teneurs en SiC allant de 10 à 30% massique. Ces échantillons ont été oxydés dans le réacteur REHPTS sous air pendant 20 min. à des températures allant de 1400 à 2400 K.

La figure 6 montre les images après oxydation des échantillons HCZ, HCT et ZrC/SiC. On observe une faible dégradation des matériaux HCZ et HCT tandis que le matériau ZrC/SiC subit un endommagement important lié au décollement de la couche d'oxyde formée. Les analyses des couches d'oxyde au MEB montrent que cela est dû à une différence de composition des oxydes formés. HCT peut former des oxydes mixtes $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$, de même on peut trouver des phases mixtes $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{O}_2$ dans les couches d'oxydes formées à la surface du HCZ. On ne trouve pas de phases mixtes en revanche dans les couches d'oxyde formées à la surface du ZrC/SiC : des grains de zircone entourés de silice sont formés, la couche est plus fragile et moins protectrice vis-à-vis de la diffusion d'espèces oxydantes.



Figure 6 : Images de trois échantillons traités sous air pendant 20 min. à 2200 K. Pour l'échantillon ZrC/SiC, la couche d'oxyde s'est complètement détachée du substrat pendant le refroidissement.

1.2.2. Matériaux de gainage pour système nucléaire de 4^e génération (NEEDS)

Cette étude, financée par le programme NEEDS (Nucléaire, énergie, environnement, déchets, société) du CNRS, en collaboration avec la société Herakles et le CEA de Saclay avait pour but l'étude du comportement de l'empilement composite SiC/SiC + liner métallique (Nb ou Ta), cette association étant envisagée comme matériau de gainage pour le combustible nucléaire dans les systèmes de 4^e génération à caloporteur gaz (hélium). Les études du comportement du matériau métallique, traité pendant 10 min. sous flux d'hélium (avec présence d'impuretés oxygène, $p\text{O}_2 = 2 \text{ Pa}$) ont mis en évidence la recristallisation du tantale selon une direction préférentielle (211) et l'amorphisation du niobium au-delà de 1550 K (Figure. 7a). Les essais sur empilement SiC/SiC + Nb ou Ta ont mis en évidence la carburation du liner métallique (Figure 7b). Si ces matériaux se dégradent faiblement dans des conditions de fonctionnement nominal (température inférieure à 1200 K), ils peuvent par contre être fragilisés par l'oxydation active du composite et la carburation du liner métallique en cas d'accident et de montée à des températures supérieures à 2000 K.

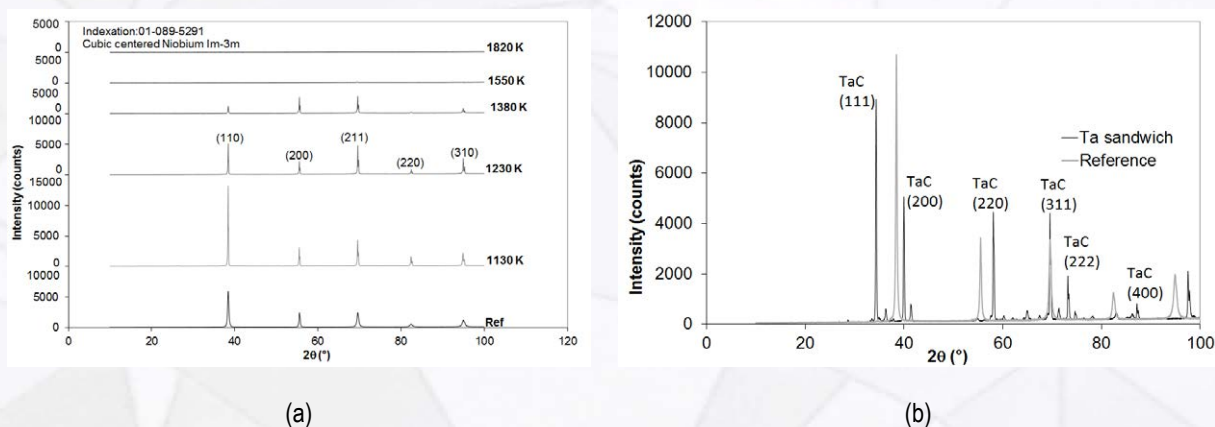


Figure 7 : (a) Diffractogrammes du Nb référence et après oxydation pendant 10 min. à différentes températures sous flux d'hélium et (b) du sandwich Ta/SiC/SiC oxydé durant 10 min. à 2200 K sous flux d'hélium

1.2.3. Protocole de vieillissement de matériaux céramiques

Dans le cadre du projet européen STAGE-STE, un protocole de vieillissement de matériaux de parois de réacteur solaire thermochimique doit être développé, le réacteur REHPTS est utilisé à cet effet. Des tests d'endommagement ont été

effectués sur AlN élaboré par HT-CVD (High Temperature Chemical Vapor Deposition) au laboratoire SIMAP de Grenoble. Des essais de cycles d'oxydation (montée 20 min. à 1600 K, suivie de 5 min. de refroidissement) ont été développés validant le développement d'une procédure de vieillissement (Figure. 8). Cette procédure va être utilisée sur des matériaux AlN et SiC/SiC, en comparaison avec d'autres procédures de vieillissement développées en parallèle au CIEMAT (Espagne).

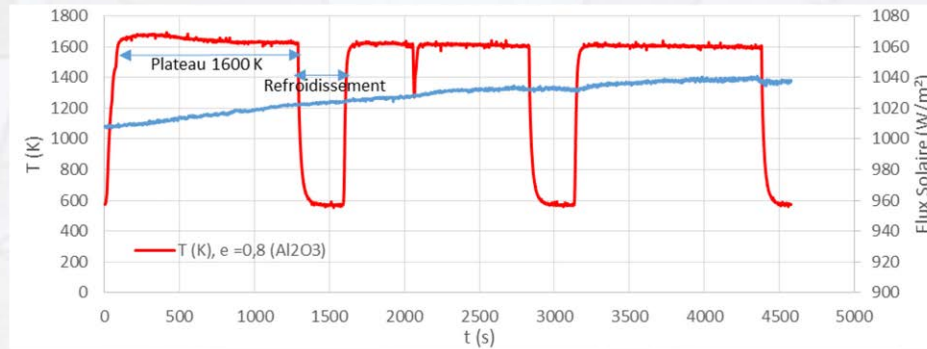


Figure 8 : Cycles thermiques effectués sur AlN dans le cadre du développement d'une procédure de vieillissement accéléré

2. METALLURGIE SOLAIRE : SYNTHÈSE ET RECYCLAGE DE MATÉRIAUX NANO-STRUCTURES POUR LA PROPULSION

Dans le secteur des transports, il existe plusieurs alternatives à l'utilisation des combustibles fossiles : batteries Li-ion, bio-fuels, H_2 ... Ces nouveaux carburants ont cependant, pour certains, des limitations en terme de ressources (Li, bio-fuels), d'acceptabilité sociétale (bio-fuels, H_2) ou sont encore à l'étude (production/stockage d' H_2 ...). La combustion de poudres métalliques finement divisées est un nouveau procédé énergétique envisagé pour la propulsion des véhicules du futur (à long terme). Les réserves terrestres de métaux dits « pétrogènes », tels Si, Al, Mg ou Fe sont importantes et les uniques produits de la combustion sont des oxydes métalliques. Seule une régénération des métaux à partir de leur oxyde avec un bon rendement pourra permettre une utilisation durable des ressources usagées. Dans ces travaux (soutenus par le labex SOLSTICE et PSA), la voie solaire concentrée est employée afin de réduire proprement des oxydes métalliques issus de la combustion. Les métaux envisageables en tant que carburants dans le secteur des transports sont notamment Si, Al, et Mg grâce à leur densité énergétique par unité de masse élevée.

Des calculs thermodynamiques réalisés à l'aide du logiciel GEMINI (Thermodata) ont permis de montrer que la réduction de MgO et Al_2O_3 en présence de carbone (agent réducteur) est réalisable à 1800 K respectivement sous 100 et 0,1 mbar. La réduction de SiO_2 n'est réalisable qu'à partir de 2200 K sous 0,1 mbar, ce qui rend peu envisageable la régénération du Si d'un point de vue industriel (contraintes énergétiques et thermiques trop importantes).

Les premières expérimentations de carbo-réduction de MgO et de Al_2O_3 ont été effectuées entre 10 et 16 mbar. Lors de ces expérimentations, des pastilles $MgO:C$ ou $Al_2O_3:C$ (9 mm de diamètre et 2-3 mm d'épaisseur) ont été positionnées sur un support dans une enceinte sous atmosphère contrôlée près du foyer d'un four solaire de 2 kW. Un doigt métallique refroidi et un filtre en céramique (pores microniques) ont permis de récupérer les condensats issus de la carbo-réduction (Figure. 9a). Une optimisation des paramètres de réaction en présence d'argon a été réalisée : stœchiométrie des réactifs, taille des grains, utilisation de différentes variétés de carbone, influence d'un pré-broyage, temps d'expérimentation, puissance du flux solaire... Des teneurs en magnésium et en aluminium comprises entre 60 et 80% m. des poudres collectées ont été déterminées par analyses DRX semi-quantitative. Des rendements de conversion en magnésium et en aluminium proches de 50% ont été obtenus. Des observations microscopiques (MEB) ont permis de montrer que les poudres formées sont constituées d'agglomérats de grains nanométriques (Figure. 9b), ce qui apparaît être avantageux en vue de leur future combustion. Les composés identifiés dans les poudres collectées après les expérimentations sont Mg, MgO (carbo-réduction de MgO ; exemple en Figure. 9c), Al, Al_2O_3 , Al_2OC et Al_4C_3 (carbo-réduction de Al_2O_3).

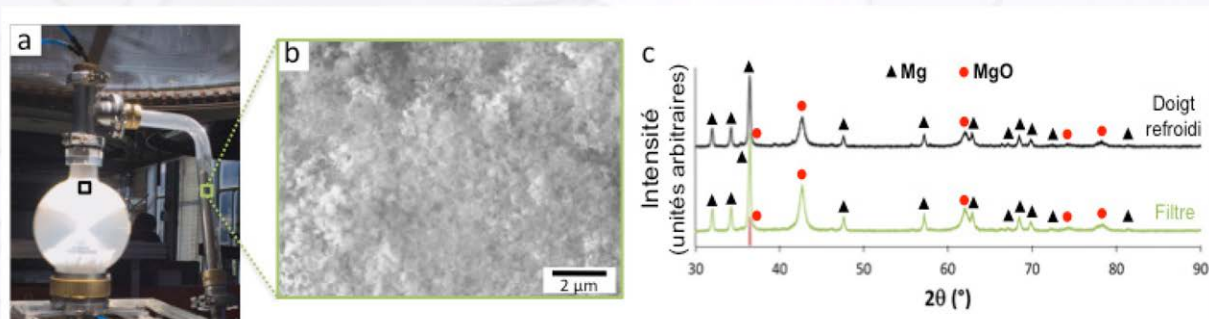


Figure 9 : (a) Réacteur Héliotron au cours d'une expérimentation: l'échantillon est placé juste en-dessous du foyer du concentrateur solaire, les carrés vert et noir sont respectivement situés sur des zones du filtre en céramique et du doigt refroidi, (b) micrographie de la poudre collectée sur le filtre et (c) diffractogrammes des poudres collectées sur les 2 zones de dépôts après une carbo-réduction de MgO

Un nouveau réacteur appelé Sol@rmet a été construit récemment en vue d'optimiser le processus de carbo-réduction. La mesure de la température de réaction effectuée à l'aide d'un pyromètre optique et une analyse des gaz en sortie de réacteur (notamment CO et CO_2) permettront un meilleur contrôle/suivi réactionnel. Les mécanismes de formation des sous-produits (carbures, oxydes) seront ainsi mieux décrits et la cinétique de réaction sera optimisée à l'aide de ces nouveaux équipements, ce qui devrait permettre d'augmenter les rendements métalliques.

3. PRODUCTION DE COMBUSTIBLES DE SYNTHESE PAR THERMOCHIMIE SOLAIRE A HAUTE TEMPERATURE

Les procédés envisagés sont d'une part basés sur l'utilisation de ressources hydrocarbonées (fossile ou biomasse) pour la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse. Les travaux 2013-2015 sur ces procédés concernent la décomposition thermo-catalytique du méthane et la gazéification de biomasse. Ces filières hybrides solaire/matière hydrocarbonée offrent une perspective de développement à court/moyen terme. D'autre part, la production de H₂ et CO par décomposition de H₂O et CO₂ est aussi étudiée à travers la mise en œuvre de cycles thermochimiques impliquant des matériaux redox échangeurs d'oxygène. La conversion du CO₂ par énergie solaire est une voie nouvelle de valorisation et de recyclage du CO₂. Enfin, le stockage thermochimique de l'énergie par réactions redox réversibles solide-gaz est également un axe de recherche en cours de développement car il met en œuvre des systèmes similaires aux cycles thermochimiques. L'effet thermique des réactions endothermiques/exothermiques à haute température (dans le domaine 500-1200°C) est dans ce cas exploité. Cette énergie stockée est transférée au fluide caloporteur qui sert donc à faire fonctionner en continu le cycle thermodynamique pour la génération d'électricité. Par exemple, l'utilisation de paires redox ou d'oxydes mixtes permet de réaliser des cycles sous air en boucle ouverte.

Les recherches menées dans ces différents domaines concernent à la fois la synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux actifs, l'étude de la réactivité des systèmes solide/gaz, et la mise au point de récepteurs/réacteurs solaires adaptés (conception, expérimentation, et modélisation).

3.1. Production d'hydrogène ou syngas à partir de ressources hydrocarbonées

Les voies de synthèse considérées sont le craquage du gaz naturel, le reformage et la pyrolyse/gazéification de solide. Le traitement thermique d'hydrocarbures ou de biomasse par énergie solaire consiste à substituer à la combustion partielle de la charge (apport de chaleur pour les réactions endothermiques) une énergie extérieure fournie par des concentrateurs solaires.

La dissociation thermique de méthane (pyrolyse) permet la co-synthèse d'hydrogène et de noirs de carbone, nanomatériaux valorisable à haute valeur ajoutée, sans émission de CO₂ ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{solide}} + 2 \text{H}_2$, $\Delta H^\circ = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les travaux sur cette thématique ont concerné l'étude de la dissociation thermo-catalytique du méthane, et ont été menés en collaboration avec la société IHI Corporation (Japon). L'objectif est ici d'utiliser un catalyseur (noir de carbone par exemple) afin d'abaisser la température de dissociation du méthane dans le domaine 900-1200°C. Les travaux concernent l'étude de l'activité catalytique de différents types de carbone, la conception/modélisation de réacteurs solaires, et l'évaluation de leur performance sous flux solaire concentré.

Un réacteur solaire tubulaire (1 kW_{th}) a été développé afin de réaliser la dissociation du méthane avec injection continue de catalyseur (particules de noir de carbone) dans l'écoulement gazeux réactif (Figure. 10). Les travaux ont concerné la simulation et le dimensionnement du réacteur (modèle CFD 3D), la conception et la construction du nouveau dispositif avec injection de particules solides, et l'évaluation expérimentale de ses performances pour la décomposition thermique simple sans catalyseur jusqu'à 1400°C puis avec injection de particules de carbone. Une configuration de réacteur en lit fixe de catalyseur avec chauffage indirect a également été développée par la suite. Cette configuration permet d'atteindre une conversion presque totale du méthane, une sélectivité en hydrogène de 100% et une efficacité thermochimique du réacteur de 6% dans le domaine 1050-1250°C. L'étude de l'activité catalytique de différents types de catalyseurs carbonés a été étudiée par ailleurs entre 900 et 1200°C à l'aide d'un système de thermogravimétrie solaire (Figure. 11).

Les travaux actuels concernant les procédés thermochimiques hybrides solaire/hydrocarbure se focalisent sur la pyrolyse/gazéification de biomasse ligno-cellulosique par voie solaire, avec pour objectif la production de syngas. De nouveaux réacteurs thermochimiques solaires sont actuellement développés et les performances thermochimiques sont caractérisées expérimentalement, en collaboration avec le CEA (LSHT-INES, Chambéry et LTB, Grenoble) et avec le soutien de l'ADEME.

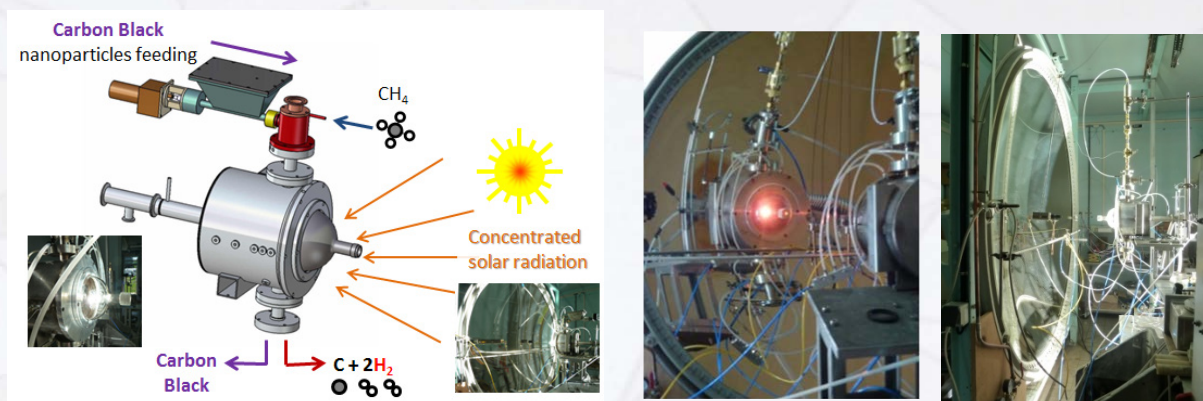


Figure 10 : Réacteur solaire prototype pour la décomposition thermo-catalytique de méthane (collab. IHI Japon)

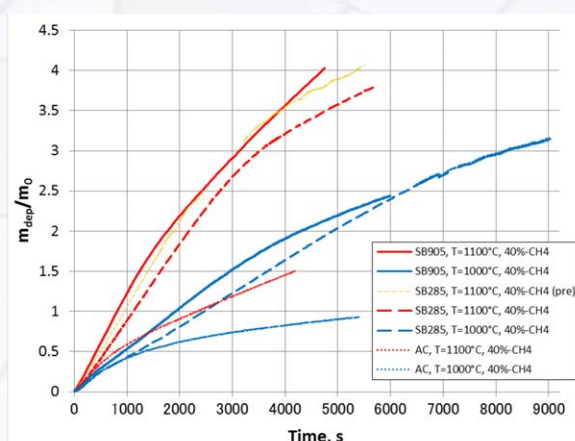


Figure 11 : Evolution de l'activité catalytique de noirs de carbone (SB905, SB285) et de charbon actif (AC)

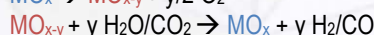
3.2. Cycles thermochimiques de dissociation de l'eau et du CO₂

Les travaux sur la conversion de H₂O et CO₂ ont pour objectif la mise au point de nouveaux procédés producteurs de combustibles basés sur des cycles thermochimiques à 2 étapes mettant en jeu des oxydes métalliques :

Etape solaire endothermique (T>1200°C) :



Etape exothermique (T<1200°C) :



Le gaz de synthèse produit (mélange de H₂ et CO) peut être converti en carburant de synthèse par procédés catalytiques de type Fischer-Tropsch utilisés couramment à grande échelle. Cette thématique a été soutenue notamment par la fondation EADS (2012-2015) dans un projet concernant la production de carburant alternatif aéronautique (Jet Fuel) à partir de CO₂ et H₂O, et de l'énergie solaire concentrée.

Les travaux réalisés ont permis tout d'abord une connaissance approfondie des cycles SnO₂/C/Sn et SnO₂/SnO, et la mise en place de moyens pertinents pour l'étude d'autres systèmes thermochimiques candidats pour la production de combustibles solaires (thèse G. Levêque). Une étude sur la carbo-réduction de SnO₂ pour la production de Sn a été effectuée en utilisant du charbon actif ou du noir de carbone produit par voie solaire (carbone amorphe avec des structures et morphologies très différentes), afin d'identifier les mécanismes réactionnels prédominants et de démontrer une application alternative du carbone produit par dissociation de CH₄. Par ailleurs, la production de CO/H₂ à partir de SnO et Sn sous forme de nanopoudres obtenues par voie solaire et les mécanismes réactionnels associés ont été caractérisés en détail en associant différents moyens (analyse cinétique par ATG, spéciation de l'étain par DRX et spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn). Concernant l'étape solaire à haute température, les cinétiques des réactions de dissociation de ZnO et SnO₂ dans un réacteur solaire ont été identifiées à l'aide d'une méthode inverse originale couplant les données expérimentales mesurées en continu (température et teneur O₂ en sortie) avec un modèle de réacteur (transferts thermiques dans le solide compact en régime transitoire couplés à la réaction chimique). D'autre part, un nouveau dispositif de thermobalance solaire (Figure 12) a

été conçu et développé afin de déterminer directement les cinétiques des différentes réactions solide/gaz à haute température sous atmosphère contrôlée (pression réduite, atmosphère inerte). Ce système d'analyse a été appliqué et validé sous rayonnement solaire jusqu'à 1600°C pour l'étude des cinétiques des réactions de dissociation thermique de ZnO (Figure. 12) et SnO₂ à différentes pressions (1^{ère} étape endothermique des cycles) et de carbo-réduction de ZnO, SnO₂ et MgO.

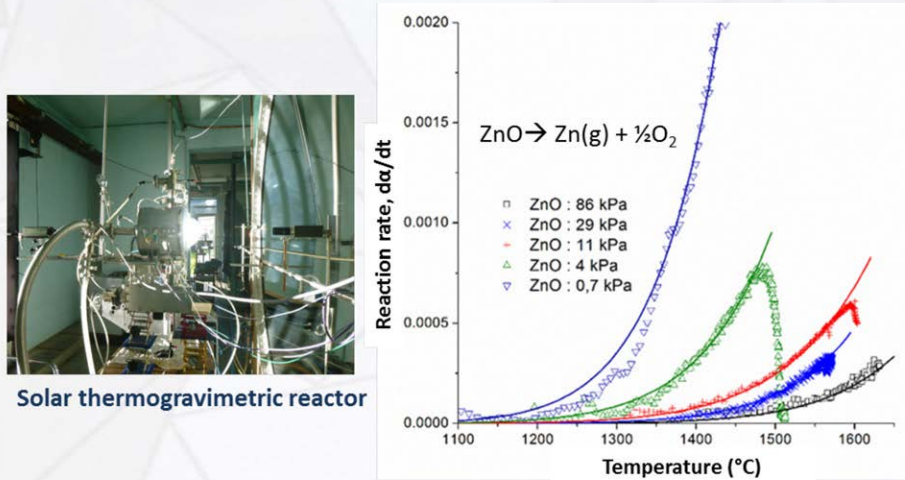


Figure 12 : Caractérisation cinétique de la réaction de décomposition de ZnO en fonction de la pression en thermobalance solaire

Un autre axe spécifique de recherche développé concerne les systèmes redox non-stœchiométriques pour la dissociation de l'eau et du CO₂. L'utilisation d'oxydes mixtes à base de cérine dopée ($M_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$) permet d'exacerber les propriétés de mobilité de l'oxygène dans la structure cristalline et donc de faciliter à la fois la réduction du matériau en phase solide en dessous de 1400°C (formation de lacunes en oxygène) et la réaction de production de H₂/CO. Une collaboration avec RHODIA-SOLVAY a porté sur l'évaluation des cérines dopées pour la production d'hydrogène.

Par ailleurs, de nouveaux oxydes mixtes avec une structure de type pérovskite ($ABO_{3-\delta}$) sont également prometteurs pour cette application (potentiel démontré dans le projet exploratoire VALTHER-CO₂, MI CNRS 2014), et sont examinés afin de comparer leurs performances avec celles des cérines (post-doc A. Demont et M. Nair).

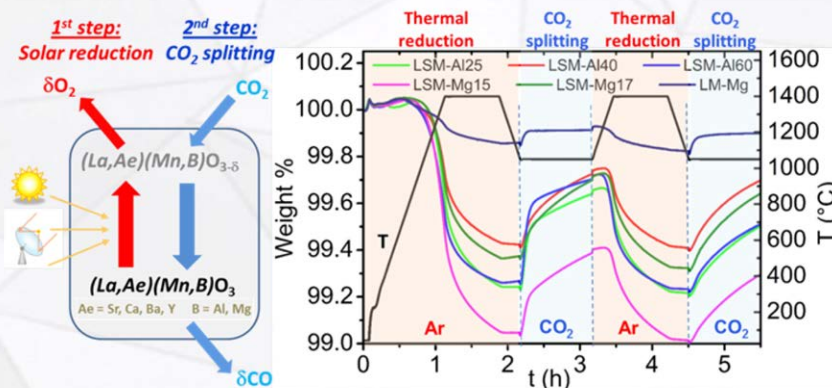


Figure 13 : Réactivité de pérovskites dopées sur sites A et B pour la dissociation du CO₂ (analyse thermogravimétrique sur deux cycles)

Les propriétés intéressantes de ces types de structures non-stœchiométriques sont liées à la capacité de stockage de l'oxygène et à la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin en raison de la présence de lacunes et défauts, et des mécanismes associés dans les solides ioniques. Différentes pérovskites substituées sur sites A ou B et de compositions $Ln_{1-x}Ae_xBO_{3-\delta}$ ou $(Ln_{1-x}Ae_x)_2BO_{4-\delta}$ ont été synthétisées et caractérisées pour la production de H₂. Les résultats ont montré également que l'ajout de Sr permettait d'améliorer notablement la réductibilité de la structure $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ tout en maintenant une bonne réactivité de l'oxyde réduit avec le CO₂, des performances optimales étant obtenues pour un taux de Sr de 50% et un dopage Al/Mg sur site B permet d'améliorer les performances thermochimiques et la stabilité thermique (Figure. 13).

3.3. Stockage thermochimique de l'énergie par réactions réversibles solide/gaz

Les cycles thermochimiques sont développés pour une autre application relative au stockage thermochimique de l'énergie solaire à haute température par réactions réversibles solide/gaz dans le cadre de projet européen STAGE-STE. Ce type de stockage peut être associé aux centrales solaires thermodynamiques pour la génération d'électricité. Les travaux sur cette thématique sont engagés depuis fin 2014 (thèse L. André). Le principe consiste par exemple à utiliser des paires redox (comme $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$...) ou des oxydes mixtes qui peuvent être cyclés sous air. L'effet thermique des réactions endothermiques/exothermiques peut être exploité si la réaction est réversible : $\text{MO}_{2x+1} + \Delta H \leftrightarrow \text{MO} + x\text{O}_2$. Les travaux dans ce domaine concernent la sélection des systèmes thermochimiques les plus adaptés (température d'équilibre, capacité de stockage, réversibilité...) basé sur une approche multicritères, l'évaluation des cinétiques des réactions de stockage/déstockage, et la conception de récepteurs/réacteurs solaires adaptés aux réactions solide/gaz.

Une liste de candidats potentiels, démontrant une densité d'énergie élevée pour le stockage de l'énergie solaire par voie thermochimique, a été établie suivant les critères de domaine de température et de non-toxicité requis. Les travaux ont porté tout d'abord sur les équilibres thermodynamiques des différents systèmes en fonction de la température afin de prévoir les températures de transition théoriques. Une étude expérimentale des systèmes a été effectuée basée principalement sur l'ATG-DSC et la caractérisation des matériaux par DRX. L'objectif est de déterminer précisément les niveaux de température requis et enthalpies pour chaque réaction, et de démontrer leur réversibilité complète sur plusieurs cycles successifs. Différentes expériences de cyclage de l'oxyde de cobalt (Figure 14) ont été effectuées sans perte de réactivité (ATG, lit fixe de particules, et mousse poreuse). L'influence de la méthode de synthèse sur la réactivité de l'oxyde de manganèse a également été observée. L'amélioration des propriétés de ces systèmes par dopage ou par synthèse d'oxydes mixtes est en cours d'expérimentation (systèmes binaires d'oxydes de Mn-Fe, Mn-Cu, Mn-Co, Co-Fe).

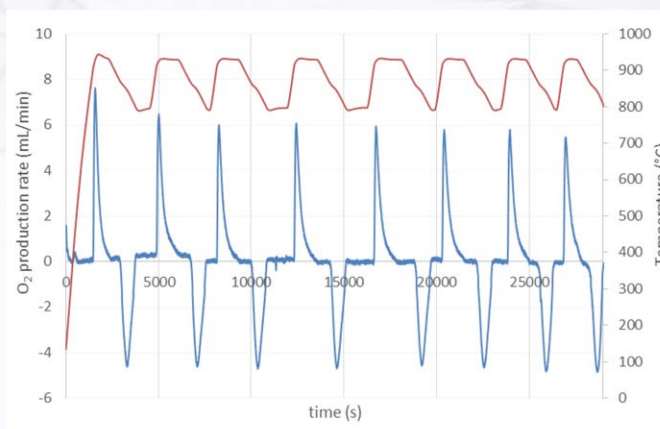
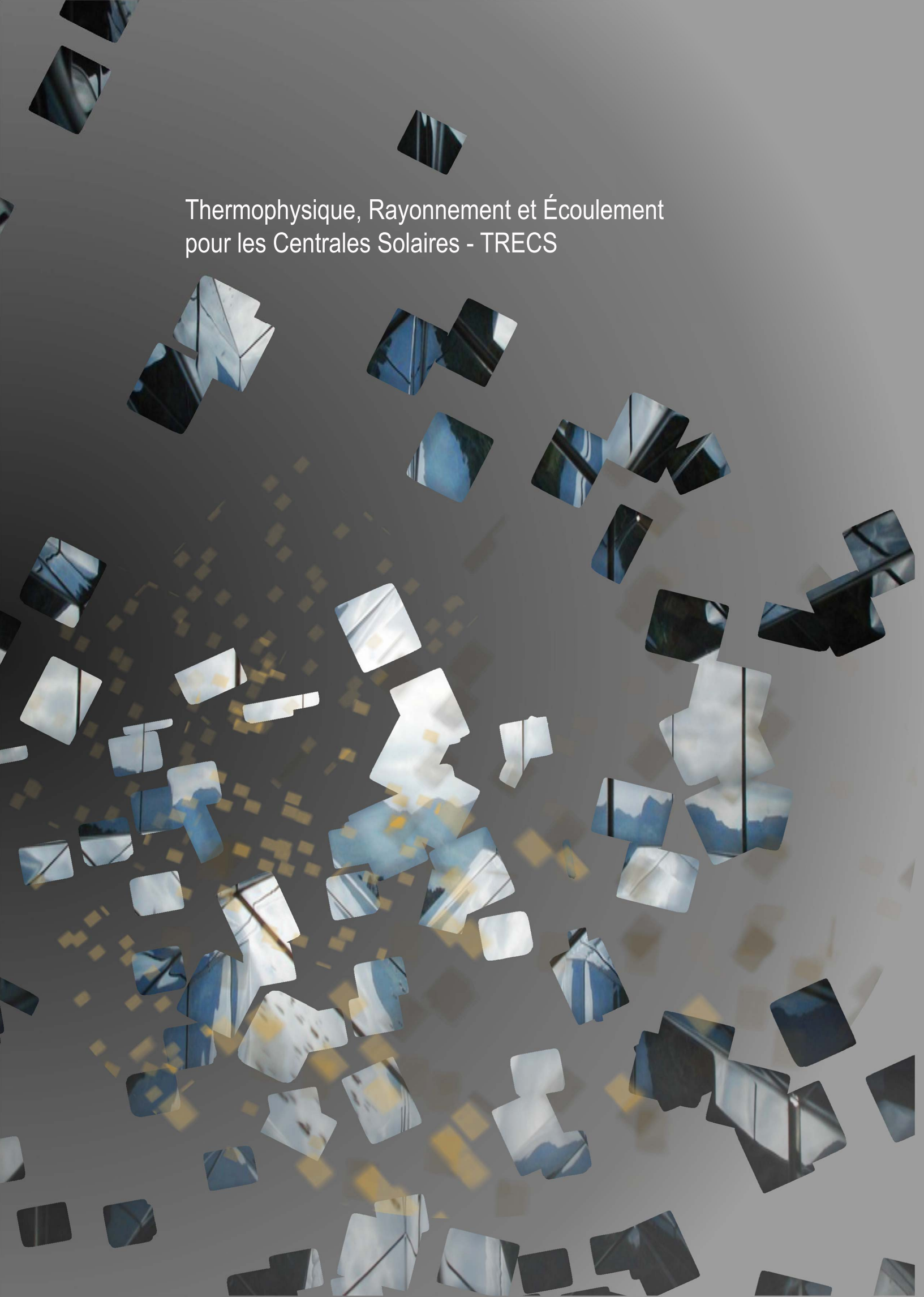


Figure 14 : Etude du comportement redox du système $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ sur plusieurs cycles successifs de stockage/déstockage en lit fixe traversé



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

Thermophysique, Rayonnement et Écoulement
pour les Centrales Solaires - TRECS



Thermophysique, Rayonnement et Écoulement pour les Centrales Solaires - TRECS

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s) : C. Caliot (CR CNRS), A. Toutant (MCF UPVD)

Permanents : W. Baltus (T CNRS), F. Bataille (PR UPVD), C. Caliot (CR HDR CNRS), B. Claudet (PR UPVD), M. Daumas (PR UPVD), Q. Falcoz (MCF UPVD), O. Faugeroux (MCF HDR UPVD), A. Ferrière (CR CNRS), G. Flamant (DR CNRS), D. Gauthier (IR CNRS), P. Neveu (PR UPVD), G. Olalde (DR CNRS), A. Perez (AI CNRS), J.-Y. Peroy (AI CNRS), A. Soum-Glaude (IR CNRS), A. Toutant (MCF HDR UPVD)

Non permanents :

Post doctorants : A. Amokrane (07/2014-10/2015), F. Aulery (10/2013-10/2014)

Doctorants :

(1) thèses soutenues : F. Aulery (14/12/2013), H. Benoit (16/12/2015), F. Larrouturou (16/11/2015), F. Ordonez-Malla (10/10/2014), M. Sanchez (9/12/2015), D. Verdier (29/01/2016)

(2) thèses en cours : K. Zeng (02/2013-04/2016), M. Bellec (10/2013), M. Belot (10/2015), M. Coquand (10/2014), D. Dupuy (10/2015), T. Fasquelle (10/2014), Y. Lalau (11/2014), C. Leray (10/2013), S. Mey (01/2013), R. Li ((10/2015).

CDD recherche : Y. Lalau (02/2013-08/2014), T. Lebel (09/2014-02/2015), A. Le Gal (01/2015-06/2016), Y. Volut (09/2014-09/2018)

Mots clés

Modélisation et expérimentation de récepteurs haute température ; vieillissement des matériaux sous haut flux radiatif ; intensification des transferts en régime turbulent ; transferts couplés ; rayonnement thermique.

Les thèmes

Optique des centrales solaires : simulation et contrôle des performances

Vieillissement des composants et des matériaux des récepteurs solaires HT

Transferts radiatifs dans les récepteurs solaires HT

Convection turbulente : optimisation de l'écoulement et intensification des transferts dans les récepteurs solaires HT

Mesure des performances des récepteurs solaires à haute température et nouveaux fluides caloporteurs

Les collaborations

Nationales

- L. Dubost (HEF-IREIS, Saint-Etienne), F. Siros (RDF R&D), J. Stolarz (SMS, Mines Saint-Etienne), O. Raccurt (CEA, Grenoble), T. Chotard (SPCTS CNRS, Limoges), M. Huger (SPCTS CNRS, Limoges), A. Nzihou, M. El Hafi, J.-J. Bezan (RAPSODEE, Mines d'Albi), R. Fournier (LAPLACE, Toulouse), S. Blanco (LAPLACE, Toulouse), J. Dauchet (Institut Pascal, Aubière), J.-F. Cornet (Institut Pascal, Aubière), B. Rousseau & L. Luo (LTN, Nantes), J. Vicente (IUSTI, Marseille), G. Vignolles (LCTS, Pessac), P. Lenormand (CIRIMAT, Toulouse), M. Roger (CETHIL, Lyon), G. Bois (CEA, Saclay), J.-M. Foucaut (LML, Lille), N. Tregoures (IRSN, Cadarache), G. Vinay (IFPEN, Paris), M. Hémati et R. Ansard (LGC, Toulouse).

Internationales

- Abraham Kribus (TAU, Tel-Aviv, Israël), Maria Isabel Roldan Serrano (PSA CIEMAT, Almeria, Espagne), J. Gonzales (IMDEA Energia, Madrid, Espagne), Y. Zhou (LLNL, USA), Peter Heller (DLR, Almeria, Espagne), Florian Sutter (DLR, Almeria, Espagne), Fernando Oliveira (LNEG, Lisboa Portugal), German Mazza (PROBIEN, CONICET, Argentine), Nikolay Gorbunov (St Petersburg, Russie), Zhifeng Wang (Key Laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System of Chinese Academy of Sciences, Beijing), Jan Baeyens (KU Leuven, Belgique).

Contrats

- CSP2 (projet européen FP7), coordinateur (2011-2015)
- SOLPART (projet européen, H2020), coordinateur (2016-2019)
- Projet PEGASE et récepteur stockeur, EDF (2012-2015)
- LFR500 (ADEME AMI Solaire), partenaire (2012-2016)
- ASTORIX (ANR 2014), partenaire (2014-2018)

- CARTUS (ADEME), partenaire (2012 –2015)
- STAGE-STE (projet européen, FP7, 2015-2019), partenaire
- SFERA (projet européen FP7-« Infrastructures », 2008-2012), partenaire
- SFERA 2 (projet européen, FP7, « Infrastructures », 2014-2017), partenaire
- OPTISOL (ANR SEED 2011), coordinateur (2012-2016)
- Contrat franco-israélien (Programme Hubert Curien, MAE)
- SICSOL (Contrat collaboration recherche avec TOTAL), coordinateur (2010- 2015)
- Contrat collaboration recherche VTI-aérodynamique, coordinateur (2013- 2016)
- DENOPI (ANR RSNR), partenaire (2013- 2017)

Références

10, 12, 17, 19, 20, 26, 33, 36, 44, 45, 46, 59, 60, 62, 70, 73, 75, 84, 85, 90, 91, 94, 106, 117, 127, 128, 135, 149, 156, 157, 158, 159, 161, 162, 164, 165, 166, 170, 171, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 196, 197, 198, 199, 207, 208, 212, 217, 219, 220, 221, 222, 225, 227, 228, 229, 231, 232, 233, 234, 240, 241, 245, 248.

Rapport scientifique

INTRODUCTION

Contexte national et international

La capacité mondiale de production d'électricité par les centrales solaires à concentration (Concentrated Solar Power, CSP) a atteint 5 GW fin 2015 avec une forte contribution de l'Espagne et des Etats Unis d'Amérique (USA). La technologie utilisée est principalement celle des concentrateurs cylindro-paraboliques chauffant une huile thermique (entre 250 et 390 °C) permettant l'utilisation d'un cycle thermodynamique de Rankine. Les projections pour 2025 prédisent entre 10 GW et 22 GW de capacité mondiale selon les scénarios. Les pays d'Afrique du nord et du sud, du Moyen-Orient, l'Inde et la Chine deviendront des acteurs majeurs dans le déploiement du CSP. L'attractivité du CSP nécessite une baisse des coûts d'investissement et une meilleure rentabilité. En France, deux industriels ont remporté des appels à projets français pour développer leur technologie de centrales solaires à miroirs de Fresnel pour conquérir de nouveaux marchés internationaux (Solar Euromed et CNIM). Depuis 2012, des centrales solaires à tour commerciales ont été installées qui utilisent soit un récepteur produisant de la vapeur d'eau (575 °C), soit des sels-fondus ($\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$, 565 °C) comme fluide caloporteur. Des gains en investissement et en rendement sont attendus par l'utilisation de ces deux nouvelles technologies. De plus, la recherche internationale se concentre sur les nouveaux concepts de collecteur, récepteur, stockage thermique, fluide caloporteur et cycle thermodynamique pour dépasser les performances actuelles. D'autres utilisations des technologies solaires à concentration ont été développées pour produire de la chaleur industrielle ou pour un appoint solaire dans des centrales de production d'électricité à combustible fossile (Integrated Solar Combined Cycle, ISCC, Solar Boost).

Enjeux et défis

L'enjeu du dépassement des performances actuelles des centrales héliothermodynamiques requiert de résoudre les défis liés (1) à l'augmentation des températures des récepteurs et (2) à l'intégration de stockage et cycles thermodynamiques à haut rendement, en levant les limitations en température des matériaux et des cycles. L'équipe Thermophysique, Rayonnement et Écoulement pour les Centrales Solaires (TRECS) inscrit sa stratégie de recherche dans le domaine d'application des centrales solaires à haut rendement mettant en œuvre des récepteurs solaires et des cycles thermodynamiques à très haute température. L'optimisation des récepteurs à haute température (HT) nécessite des travaux de modélisation portant sur la conversion du rayonnement solaire en chaleur transportée par un fluide caloporteur, sur le vieillissement des matériaux et sur l'intensification des transferts. Ces types de modélisation constituent des défis scientifiques par la complexité des géométries traitées et par les conditions extrêmes de fonctionnement qui entraînent de forts effets de couplage entre les hautes températures et les processus de transferts couplés où les propriétés thermophysiques, thermoradiatives et thermomécaniques pilotent les phénomènes. De plus, grâce aux installations notamment solaires du laboratoire PROMES (concentrateurs solaires de 1.5 kW à 1 MW et la centrale à tour Thémis, 5 MW) il est possible de surmonter les défis liés à la validation expérimentale de modèle ou de concept à l'échelle du prototype et ceux liés à la caractérisation in-situ du comportement des matériaux.

Objectifs scientifiques

Les objectifs scientifiques sont l'intensification des transferts dans l'étape de conversion du rayonnement solaire en chaleur (en limitant les pertes thermiques et les pertes de charge), la caractérisation du vieillissement des matériaux composant les récepteurs, la recherche de nouveaux procédés de conversion par des composants et des architectures innovants, et la prédiction des performances des systèmes intégrant ces composants. Le développement de récepteurs solaires à air, de forte puissance et à haute température, constitue un verrou majeur dans le développement des nouvelles centrales à haut rendement et il concentre les efforts de l'équipe TRECS. Il combine les problématiques liées à des facteurs de concentration optique élevés, des transferts radiatifs en géométrie complexe et/ou en milieu semi-transparent, du vieillissement des matériaux soumis à de haut flux solaire, l'intensification des transferts convectifs en régime turbulent et la complexité de la distribution des fluides.

Sommaire

1. Optique des centrales solaires

2 Thermophysique : Etude du vieillissement des composants et des matériaux des récepteurs solaires HT

2.1 Vieillissement des revêtements de TiAlN et W/SiC

2.2 Vieillissement de SiC et de SiC/C

2.3 Etude thermomécanique des récepteurs solaires HT

3 Rayonnement : Influence des transferts radiatifs dans les récepteurs solaires HT

3.1 Influence de la sélectivité dans les récepteurs surfaciques

3.2 Influence des propriétés optiques sélectives dans les récepteurs volumiques

4 Ecoulement : Optimisation de l'écoulement et intensification des transferts dans les récepteurs solaires HT

4.1 Equation d'évolution de l'énergie cinétique turbulente

4.2 Développement spatial des couches limites thermiques

4.3 Géométrie innovante et optimisation d'un récepteur complet

4.4 Autres études en mécanique des fluides

5 Centrales solaires : tests des récepteurs solaires HT et de nouveaux fluides caloporteurs

5.1 Expérimentations du module céramique à THEMIS

5.2 Suspension denses de particules fluidisées

5.3 Conclusions et perspectives

6 Thermochimie solaire

6.1. Pyrolyse solaire flash de biomasse

6.2 Procédés solaires de calcination

6.3 Conclusions et perspectives

1. OPTIQUE DES CENTRALES SOLAIRES

La prédiction des flux solaires concentrés dans une centrale solaire est nécessaire pour étudier les composants et optimiser l'ensemble de la centrale. Ces flux constituent des conditions aux limites pour l'étude numérique des performances de récepteurs solaires. La distribution angulaire et spatiale des flux incidents sur les récepteurs est pilotée par les réflecteurs dont la taille, la forme et la disposition au sol doivent être optimisées d'un point de vue économique. Devant la nécessité de disposer d'un outil numérique rapide et flexible pour calculer les flux solaires dans des centrales solaires à concentration de grandes tailles, le logiciel SOLFAST-4D a été développé en partenariat avec HPC-SA, une société toulousaine. Ce logiciel utilise un algorithme de Monte-Carlo de lancers de rayons qui résulte de développements méthodologiques réalisés par les laboratoires LAPLACE (UPS Toulouse), RAPSODEE (Mines d'Albi) et PROMES. Le logiciel SOLFAST-4D et la méthodologie ont été validés expérimentalement (voir Figure 1).

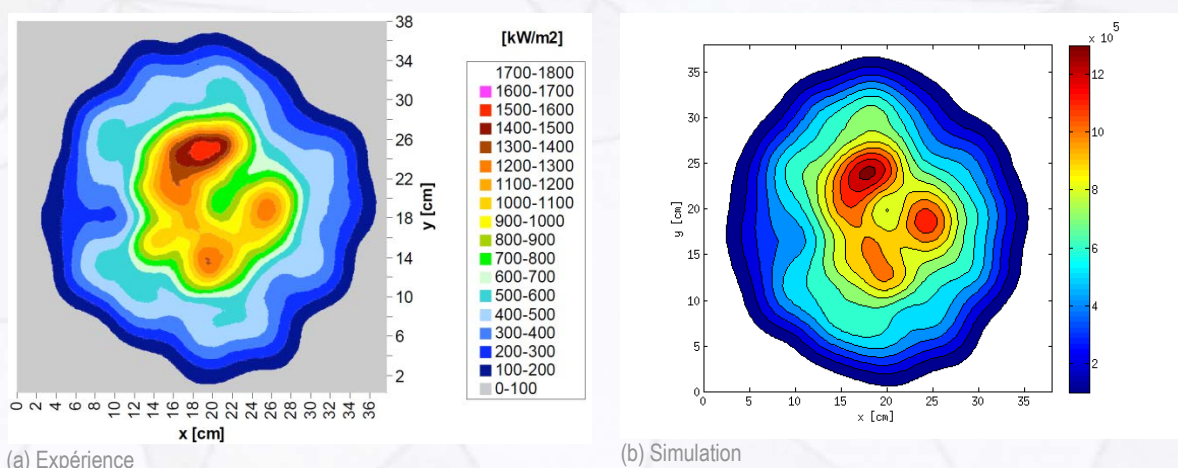


Figure 1 : Validation expérimentale de SOLFAST-4D lors d'une comparaison entre la densité de flux solaire concentré sur une cible défocalisée sur la parabole EuroDish de PROMES (a) et le calcul par SOLFAST-4D (b)

SOLFAST-4D est utilisé pour étudier les performances des champs d'héliostats et des récepteurs. Dans le cadre du projet européen STAGE-STE, où différents logiciels sont comparés, il sert à optimiser la disposition d'héliostats pour différentes centrales à tour (champ nord ou circulaire). Dans le cadre du projet européen CSP2, SOLFAST-4D a été utilisé pour prédire et simuler les flux solaires incidents (voir Figure 2) dans un récepteur solaire pilote (150 kW) de type cavité placé au foyer du Grand Four solaire (1MW-CNRS).

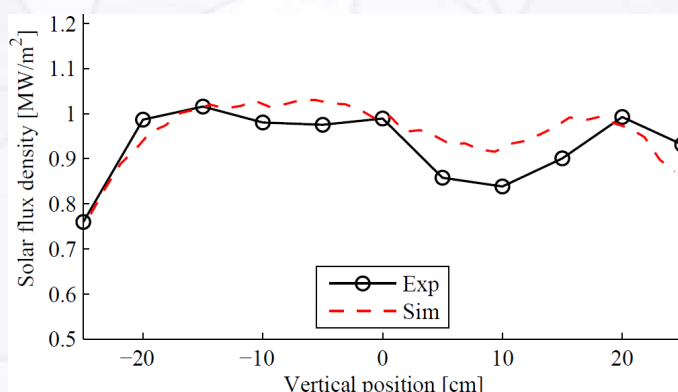


Figure 2 : Profils verticaux de densité de flux solaires concentrés au milieu de la cavité obtenus expérimentalement (Exp) ou par une simulation avec SOLFAST-4D (Sim)

Parmi les méthodes optiques utilisées au laboratoire PROMES, et notamment à Thémis, une méthode supplémentaire est à l'étude et consiste à évaluer les défauts de planéité et d'orientation de miroirs composant les héliostats.

Cette méthode fait l'objet d'un dépôt de brevet et d'une collaboration entre les laboratoires IPAG et PROMES avec une thèse en cotutelle (M. Coquand). La méthode de rétrovisée développée permet la caractérisation rapide de miroirs pour évaluer, contrôler et corriger régulièrement les erreurs de suivi des héliostats. Cette méthode optique fera l'objet de campagnes expérimentales de validation sur le site de la centrale Thémis.

2. THERMOPHYSIQUE : ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES COMPOSANTS ET DES MATERIAUX DES RECEPTEURS SOLAIRES HT

Les matériaux utilisés dans les récepteurs solaires à haute température sont amenés à travailler en conditions extrêmes (flux élevé, cycles thermiques longs ou courts) qui peuvent entraîner une dégradation prématurée de leurs propriétés thermiques et mécaniques. La durabilité de ces matériaux est un enjeu crucial pour la conception de centrales solaires compétitives et à faibles coûts de maintenance. Les travaux de la thématique « Vieillissement » visent à répondre aux questions suivantes : le matériau va-t-il résister aux sollicitations ? Quelle sera sa durée de vie ? L'étude du vieillissement des matériaux nécessite une phase de modélisation de leur comportement, permettant de mieux comprendre les phénomènes thermophysiques et thermomécaniques mis en jeu. Il faut ensuite se doter de moyens expérimentaux dédiés permettant de provoquer un vieillissement accéléré. Il faut enfin pouvoir suivre des propriétés du matériau dont l'évolution va être représentative de son vieillissement.

2.1. Vieillissement des revêtements de TiAlN et W/SiCH

Le vieillissement des revêtements spectralement sélectifs (forte absorption solaire, faible émissivité IR) TiAlN et W/SiCH a été étudié pour des récepteurs solaires à $T < 700^{\circ}\text{C}$. Des échantillons ont été recuits en four électrique jusqu'à 600°C sous atmosphère ambiante, sur des durées de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'heures. Les propriétés thermo-optiques des matériaux ont été suivies dans le temps, par le biais de mesures avant/après recuits de la réflectance spectrale dans la gamme $250\text{ nm} - 25\text{ }\mu\text{m}$, en température jusqu'à 500°C pour la gamme IR. Ces mesures ont permis de calculer l'absorptance solaire et l'émissance thermique, et leur évolution au cours du vieillissement (voir Figure 3).

La dépendance en température de la variation de ces propriétés suit une loi d'Arrhenius, indiquant des phénomènes de dégradation par diffusion et oxydation, dont l'énergie d'activation a été calculée. Cette valeur permet de remonter au facteur d'accélération du vieillissement à une température plus élevée que celle visée dans l'application, afin de réaliser des tests accélérés représentatifs de plusieurs années d'utilisation du récepteur revêtu. Les tests ont révélé en première approche une sensibilité des échantillons à l'oxydation aux températures visées, qui a permis de mieux orienter les stratégies de conception et d'élaboration des revêtements.

Sur la base des études précédentes, des cyclages thermiques sont maintenant envisagés, afin de mieux prendre en compte la nature fortement cyclique de l'irradiation solaire que doivent subir les revêtements en conditions d'usage. Des cyclages lents type jour/nuit seront réalisés en four électrique sous diverses atmosphères (vide, air sec ou à humidité contrôlée), tandis que les cyclages rapides type passages nuageux devront être réalisés sous flux solaire concentré (dispositif SAAF). Les propriétés thermomécaniques des récepteurs revêtus seront également étudiées (en particulier la résistance aux phénomènes couplés de fatigue-fluage), en collaboration avec des spécialistes du domaine à Saint-Etienne.

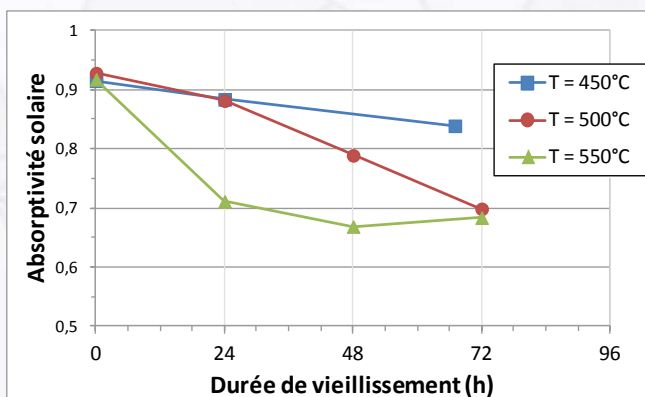


Figure 3 : Évolution de l'absorptivité solaire (calculée à partir des mesures de réflectivité spectrale) de revêtements sélectifs tandem TiAlN avec la durée de recuit à différentes températures

2.2. Vieillissement de SiC et de SiC/C

Le vieillissement sous air des matériaux candidats à la fabrication d'absorbeurs solaires à haute température a été étudié. Deux matériaux ont été retenus, le premier, un matériau massif en SiC de la société Boostec, déjà utilisé pour la réalisation des récepteurs solaires de type surfacique, le second, un matériau bicouche C-SiC (graphite recouvert d'un dépôt de SiC), fabriqué par le CEA, matériau nouveau pour les applications solaires sous haut flux radiatif.

Il s'agissait dans un premier temps de déterminer les configurations de conditions aux limites ainsi que les paramètres des agressions thermiques permettant de générer les plus fortes contraintes dans les matériaux et ainsi provoquer leur

vieillessement accéléré. Pour ce faire, le comportement thermique des deux matériaux étudiés a été modélisé et des indicateurs thermiques ont été définis. Les coefficients de sensibilité de ces indicateurs à différents paramètres caractérisant les conditions aux limites et les agressions thermiques ont été calculés (Figure 4). Cette phase de conception optimale d'expérience a permis de déterminer les protocoles expérimentaux les plus pertinents pour accélérer le vieillissement des échantillons. A l'aide du dispositif SAAF (Solar Accelerated Aging Facility), ceux-ci ont alors été soumis aux agressions thermiques définies lors de l'étude théorique précédente. Les propriétés caractéristiques des matériaux après traitement ont ensuite été analysées, puis comparées avec les propriétés d'échantillons vierges, sans traitement, pour constater leur évolution, et par extension pouvoir juger de l'impact des agressions sur le vieillissement. Plusieurs dispositifs de caractérisation ont été utilisés, nous permettant d'obtenir des informations sur les propriétés optiques, thermiques, physicochimiques et microstructurales de surface : réflectomètre à fibres optiques (REFFO) pour la mesure de la réflectivité bidirectionnelle et normale hémisphérique monochromatique ; dispositif de caractérisation optique (DISCO) pour la mesure de la réflectivité bidirectionnelle et normale hémisphérique « dans la bande solaire » ; microscope électronique à balayage pour examiner l'état de surface et déterminer la composition chimique ; banc photothermique pour l'estimation de la diffusivité thermique des échantillons.

Il est ressorti de cette étude que la température de surface était un élément crucial. Une température élevée au centre de l'échantillon (au-dessus de 600°C) va favoriser l'oxydation du SiC, ce qui entraîne la formation d'une couche de silice en surface et modifie notablement les propriétés thermoradiatives, en particulier l'absorptivité.

En ce qui concerne la diffusivité thermique, pour le SiC massif, nous avons constaté que les valeurs obtenues pour des échantillons ayant subi différents types de traitements étaient relativement stables, ce qui plaiderait en faveur d'une grande robustesse du matériau vis-à-vis de l'agression thermique et notamment des forts gradients thermiques qu'il a été amené à supporter. Outre les modifications de surface, le matériau a conservé dans la masse sa structure cristallographique. Pour le matériau bicouche C-SiC, nous avons constaté que le dépôt de SiC perdait en épaisseur après 7h30 d'irradiation en régime permanent, ce qui fragilise ce matériau car le substrat en graphite brûlera lorsque le dépôt sera complètement oxydé. Ce phénomène n'apparaît pas pour des traitements thermiques plus courts. La diffusivité de ce matériau présente une légère diminution, ce qui laisse penser que ces échantillons diffuseraient la chaleur moins efficacement au cours du temps.

L'activité autour du dispositif SAAF se poursuit avec une thèse démarrée en novembre 2014 en collaboration avec le SPCTS de Limoges. Il s'agit de mettre au point une méthode de diagnostic du comportement thermomécanique des matériaux (céramiques et métalliques) à haute température, par voie thermoacoustique. L'évaluation du potentiel et de la sensibilité de la méthode ainsi qu'un dispositif expérimental utilisant un concentrateur solaire de 2m de diamètre sont en cours. Par ailleurs, SAAF sera également utilisé dans le cadre du projet européen RAISE LIFE qui va démarrer en 2016.

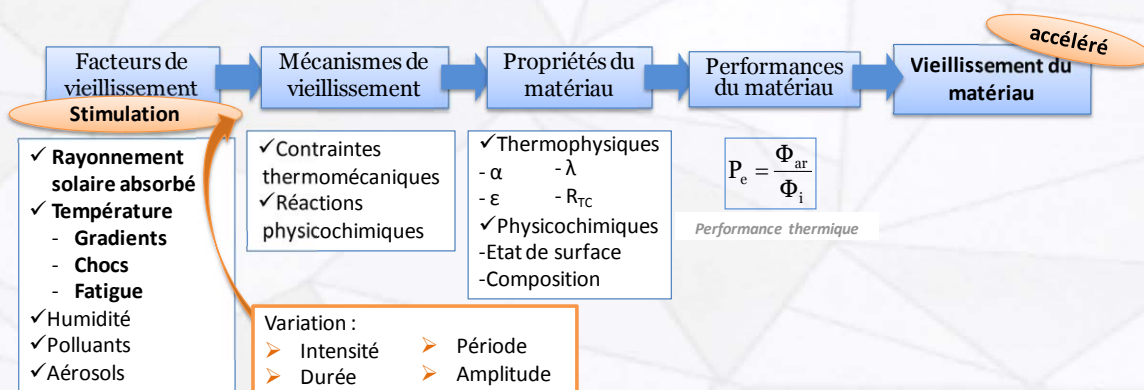


Figure 4 : Boucle de vieillissement accéléré

2.3. Etude thermomécanique des récepteurs solaires HT

En nous appuyant à la fois sur des simulations numériques et des expérimentations sous haut flux solaire, nous avons évalué finement les gradients thermiques entre la face irradiée et la face non irradiée d'un récepteur en SiC. Ce comportement thermique induit sur l'absorbeur/échangeur des contraintes thermomécaniques importantes pouvant entraîner sa détérioration, en particulier lorsqu'on fait appel à des matériaux céramiques sensibles aux sollicitations thermomécaniques. Dans ce contexte, nous avons défini des géométries d'absorbeurs associées à des stratégies opératoires de fonctionnement (niveau d'irradiation, débit d'alimentation, conditions de démarrage et d'arrêt, etc.) qui permettent de minimiser les sollicitations thermomécaniques subies par le récepteur tout en préservant l'efficacité des

transferts thermiques. En particulier, nous avons testé différentes distributions d'irradiation sur un module de grande taille (1280X180mm) (gaussienne, plateau, etc.). Parmi les distributions testées, nous avons identifié qu'une distribution décroissante le long du module permet de minimiser les différences de températures en son sein. Des simulations numériques (2D et 3D) sur des modules en SiC et en métal ont permis d'obtenir le champ de température dans le solide et dans le fluide s'écoulant dans le module. Les conditions aux limites utilisées dans ces simulations sont issues des cartographies de flux obtenues expérimentalement. De façon générale, les simulations réalisées tiennent compte des échanges radiatifs entre l'environnement, la cavité et l'absorbeur solaire, des transferts par conduction et des déformations thermomécaniques au sein de l'absorbeur. L'échange entre le fluide de travail et l'absorbeur est calculée à partir de corrélations. Du fait de la nature de leurs réseaux cristallographiques, les céramiques ne présentent pas de domaine de déformation plastique. La déformation élastique est donc suivie d'une rupture. Cette rupture est fonction des imperfections que l'on retrouve à l'intérieur du matériau et qui apparaissent lors du procédé de fabrication. Comme il n'est pas possible de déterminer exactement le nombre et la position des défauts, ces défauts sont traités statistiquement à l'aide d'une loi de Weibull. Les études de sensibilité réalisées numériquement ont permis de passer d'une probabilité de rupture de l'ordre de 50 % à moins de 1 %. De plus, les premières comparaisons entre les expérimentations sous haut flux solaire et les résultats numériques montrent que les déformations et les contraintes thermique du RS à HT sont relativement bien prédites par les simulations. Cette analyse des contraintes thermomécaniques auxquelles est soumis ce type de récepteur permettra à terme de fiabiliser son industrialisation afin de développer la filière des centrales solaires à HT.

2.4. Conclusions et perspectives

L'équipe s'est dotée de moyens numériques et expérimentaux performants lui permettant de suivre l'évolution des propriétés optiques et thermiques des matériaux massifs et composites (substrat-dépôt). Ces matériaux sont les constituants des futurs récepteurs solaires fonctionnant à haute température. Dans le cas des céramiques, la connaissance et la maîtrise du comportement thermomécanique sont d'importance majeure. Il faut en particulier surveiller les contraintes en traction, principales responsables de la rupture des matériaux. Il faut également prendre en compte l'impact du fluide caloporteur au niveau de la cartographie des températures (en régime instationnaire notamment). La plupart des recherches dans le domaine du comportement thermomécanique des matériaux céramiques et métalliques à haute température concernent l'analyse de l'évolution et/ou de la modification des propriétés (notamment thermoradiatives) dans des conditions réelles de fonctionnement, mais à l'échelle de l'échantillon. Très peu de travaux existent au niveau du comportement de pièces de forme réelle à l'échelle pilote industriel. Or, cette approche novatrice est indispensable pour valider et fiabiliser la filière. C'est cette voie en particulier que l'équipe a abordée avec des premiers résultats très prometteurs. Ainsi, les travaux sur la simulation thermique et thermomécanique de pièces réelles et les recherches sur la mise au point de méthodes de diagnostic adaptées à ce contexte seront poursuivis, afin de valider les modèles et de se doter des outils de prédiction indispensables pour la définition optimale des récepteurs.

3. RAYONNEMENT : INFLUENCE DES TRANSFERTS RADIATIFS DANS LES RECEPTEURS SOLAIRES HT

Pour les récepteurs solaires à haute température, les transferts radiatifs (absorption, émission, réflexion, transmission) influencent fortement les températures des matériaux exposés directement aux flux solaires concentrés. Les matériaux chauffés à haute température (800-1000°C) sont responsables d'importantes pertes thermiques par émission vers l'environnement diminuant fortement le rendement des récepteurs et des centrales solaires. La problématique est alors de conserver le même niveau de température du fluide caloporteur en sortie des récepteurs tout en limitant les pertes thermiques par émission pour accroître les rendements de récepteurs. La modélisation des pertes thermiques par rayonnement lorsque la géométrie et les propriétés optiques (spectrale et directionnelle) sont complexes devient alors un enjeu important et utile à la prédiction et à la maîtrise des pertes. Nous avons donc développé des modèles de récepteurs surfaciques et volumiques calculant leurs efficacités pour réaliser des études paramétriques, des optimisations et notamment une étude de l'influence de la sélectivité spectrale sur les rendements des récepteurs solaires. Les propriétés sélectives spectrales idéales des récepteurs solaires doivent permettre une absorption maximale dans le spectre solaire et à partir d'une longueur d'onde de coupure, une émission minimale dans l'infrarouge. L'influence de ces propriétés optiques sélectives a été étudiée dans 3 thèses (F. Ordonez-Malla, F. Larrouturou, S. Mey-Cloutier) pour différents types de récepteurs solaires à haute température.

3.1. Influence de la sélectivité dans les récepteurs surfaciques

Pour les récepteurs surfaciques à haute température, l'augmentation des rendements passent par la maîtrise des propriétés optiques des surfaces et de la géométrie du récepteur. Cependant, cette maîtrise possède un coût et il convient en premier lieu de quantifier les gains de rendements visés. Nous avons étudié et quantifié par la modélisation (algorithmes de Monte Carlo lanciers de rayons) les gains potentiels engendrés par différentes géométries et l'utilisation de la sélectivité des propriétés optiques spectrales et directionnelles des surfaces.

Les efficacités de centrales héliothermodynamiques à tour ont été étudiées en incluant des récepteurs plans ou à cavité dont les parois possèdent des propriétés optiques sélectives (voir Figure 5) ou grises. La géométrie cavité provoque des réflexions multiples qui augmentent l'absorptivité apparente du récepteur. Dans ce cas, l'étude de l'influence de la réflectivité angulaire (ex. spéculaire ou diffus) montre que la réflectivité de la paroi du fond de la cavité pilote la valeur de l'absorptivité apparente. Pour des matériaux gris ($\epsilon=0.8$), le récepteur à cavité possède le meilleur rendement thermique et permet d'atteindre des rendements électro-solaires théoriques maximums de centrales de 22.2 % pour des températures de parois de 1100 K.

A plus haute température, les récepteurs plans possédant des propriétés optiques sélectives permettent d'atteindre de meilleurs rendements de centrales (ex. 28.6 %) pour des températures de parois plus élevées (ex. 1325 K). Un moyen d'obtenir la sélectivité spectrale a été étudié et consiste à utiliser un matériau faiblement émissif dans l'infrarouge puis de microstructurer sa surface pour augmenter artificiellement son absorptivité dans le visible et le proche IR jusqu'à une longueur d'onde de coupure de 2 μm environ. La modification de la réflectivité spectrale a été calculée en fonction du relief de la microstructure en résolvant les équations de Maxwell par la méthode Rigoureuse des Ondes Couplées (RCWA en anglais). Les structures pyramidales (avec celles en créneaux) bi-périodiques ont permis d'atteindre les meilleures propriétés sélectives sans trop augmenter l'émissivité dans l'infrarouge ($\epsilon_{\text{IR}} < 0.4$).

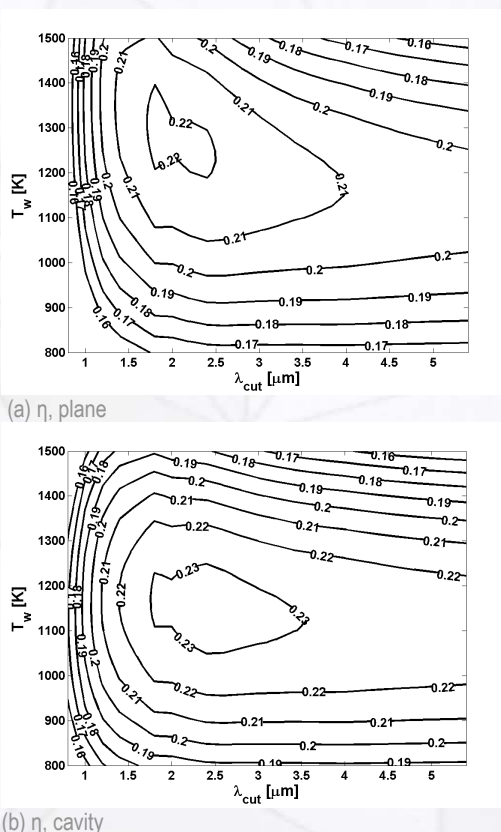


Figure 5 : Rendement électro-solaire de centrales en fonction des températures de parois sélectives et de leur longueur d'onde de coupure pour des récepteurs plans (a) et à cavité (b), avec $\alpha_{\text{sol}} = 0.8$ et $\epsilon_{\text{IR}} = 0.2$

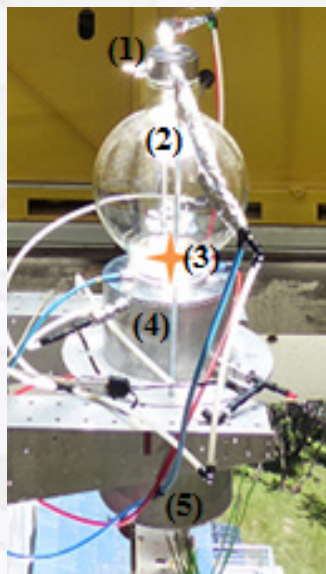
Ce travail devra être complété, en collaboration avec des spécialistes des matériaux, par l'identification de matériaux réfractaires possédant une faible émissivité infrarouge et une excellente tenue à l'oxydation.

3.2. Influence des propriétés optiques sélectives dans les récepteurs volumiques

Notre contribution à l'étude des absorbeurs volumiques solaires s'inscrit dans l'étude des processus de transferts couplés qui gouvernent la conversion de chaleur dans ces récepteurs à haute température. Deux types de récepteurs volumiques ont été étudiés, les récepteurs à particules entraînées et les récepteurs à matrice solide poreuse dont les constituants sont directement éclairés par le rayonnement solaire concentré.

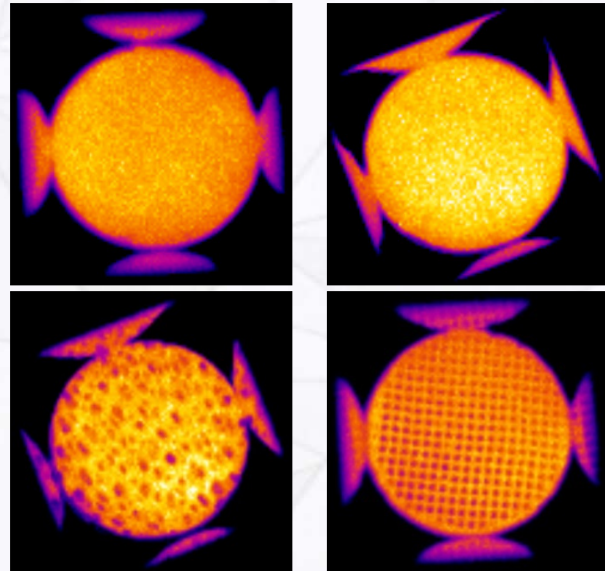
Les objectifs de cette étude comprennent : (1) le développement de modèles de transferts couplés pour ces récepteurs volumiques, (2) leur validation numérique et/ou expérimentale, (3) l'étude des couplages, (4) le test de prototypes, et (5) la proposition de voies d'amélioration de l'efficacité de ces récepteurs grâce à la prédiction numérique. De nouveaux modèles d'absorbeurs solaires volumiques à haute température ont été proposés et des modèles de transferts radiatifs approchés (Ordonnées Discrètes, P1, Rosseland, 2-Flux) ont été comparés et validés numériquement par la méthode de référence Monte-Carlo. Pour les récepteurs volumiques poreux, un banc de test a permis de comparer et de valider le modèle de transferts couplés développé pour cette application (voir Figure 6). Le modèle d'absorbeur utilise des équations de bilan homogénéisées (moyenne volumique locale) et des propriétés effectives valables à l'échelle du volume élémentaire représentatif.

L'étude théorique des absorbeurs volumiques a été menée pour connaître la composition et les propriétés optiques idéales donnant une efficacité de récepteur maximum. Cette étude a mis en évidence que des fractions volumiques élevées de matériaux idéalement sélectifs sont nécessaires pour limiter les pertes par réflexion et par émission thermique. Cependant, lorsqu'une configuration de récepteurs à particules entraînées a été adoptée (éclairage direct transversal à l'écoulement), une fraction volumique optimale a été trouvée qui uniformise le champ de températures et limite les pertes thermiques. Pour les récepteurs volumiques poreux qui présentent une configuration particulière (le sens du flux solaire est identique à celui du fluide caloporteur), les meilleurs rendements ont été prédits pour des mousses possédant de larges pores et une porosité élevée qui permettent l'absorption du rayonnement dans l'épaisseur et limitent les pertes par émission thermique. Outre l'étude du vieillissement des matériaux poreux, l'étude des modèles approchés devra se poursuivre pour mieux décrire les phénomènes se produisant en dessous de l'échelle du volume élémentaire représentatif utilisé actuellement pour calculer les propriétés effectives.



(a) Dispositif expérimental

- (1) CaF_2 window
- (2) Glass balloon
- (3) Focal point (orange star)
- (4) Homogenizer (inside cooling)
- (5) Lower part



(b) Température équivalente corps noir (1100-1400 K) pour des échantillons en mousses de ZrB_2 , $\alpha\text{-SiC}$, $\alpha\text{-SiC}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, et $\alpha\text{-SiC}$ en nid d'abeilles

Figure 6 : Banc de caractérisation d'absorbeurs volumiques poreux (a) et (b) températures équivalent corps noir d'absorbeurs composés de matériaux différents et de géométries variables

4. ECOULEMENT : OPTIMISATION DE L'ÉCOULEMENT ET INTENSIFICATION DES TRANSFERTS DANS LES RECEPTEURS SOLAIRES HT

Les récepteurs solaires à haute température sont le siège d'écoulements complexes. En effet, les fortes puissances en jeu conduisent à utiliser des débits tels que l'on est en présence de phénomènes turbulents et le chauffage asymétrique crée d'importants gradients de température qui modifie les propriétés de l'écoulement. Par ailleurs, les géométries réelles sont complexes. Nous étudions localement et finement ces écoulements afin d'améliorer les connaissances et de proposer des stratégies d'intensification des transferts de chaleur.

Le principal enjeu scientifique concerne la compréhension du couplage entre la vitesse et la température pour un écoulement turbulent fortement anisotherme. D'un point de vue technologique, nous proposons des géométries internes afin d'intensifier les transferts thermiques tout en minimisant les pertes de charges. A chacun de ces enjeux correspond un niveau de description physique, une stratégie numérique et des moyens de diagnostics expérimentaux. Ainsi, une meilleure compréhension des couplages complexes entre la turbulence et les forts gradients thermiques nécessite des expérimentations ou des simulations fines où toutes les échelles de l'écoulement sont explicitement résolues (simulations numériques directes, SND, ou des grandes échelles, SGE). En revanche, la recherche d'une géométrie optimisée d'un récepteur nécessite une étude paramétrique, c'est à dire de nombreuses simulations. On utilise alors des modèles statistiques (RANS pour Reynolds Average Navier-Stokes). Enfin, à l'échelle réelle du récepteur, on utilise des corrélations afin d'évaluer les températures de sortie du fluide, ainsi que les pertes de charge globales. Les simulations les plus fines (SND et SGE) renseignent et servent de validation aux modèles plus macroscopiques (RANS) ainsi qu'aux corrélations.

4.1. Equation d'évolution de l'énergie cinétique turbulente

Pour améliorer la compréhension du couplage entre la vitesse et la température, nous avons étudié théoriquement et numériquement l'équation d'évolution de l'énergie cinétique turbulente. Physiquement, nous avons précisé les échanges d'énergie entre le mouvement moyen, le mouvement d'agitation turbulente et le mouvement d'agitation microscopique (la température). Nous avons ainsi mis en évidence de façon théorique des termes spécifiques au cas fortement anisotherme, c'est-à-dire des termes qui traduisent un mécanisme de transfert qui n'existe pas dans le cas isotherme. Ces termes ont été exprimés dans le domaine spectral et dans le domaine physique. La relation entre ces deux écritures a également été explicitée. A partir de simulations numériques directes dans une configuration d'un canal plan bi-périodique, nous avons montré que les termes spécifiques au cas fortement anisotherme représentent environ de dix pour cent des transferts. La Figure 7 illustre que le gradient de température conduit à détruire de l'énergie cinétique côté chaud et à en créer côté froid. Cette étude a été réalisée en canal plan bi-périodique. Par ailleurs, pour se rapprocher d'un récepteur solaire réel, il est important d'étudier le développement spatial des couches limites thermiques.

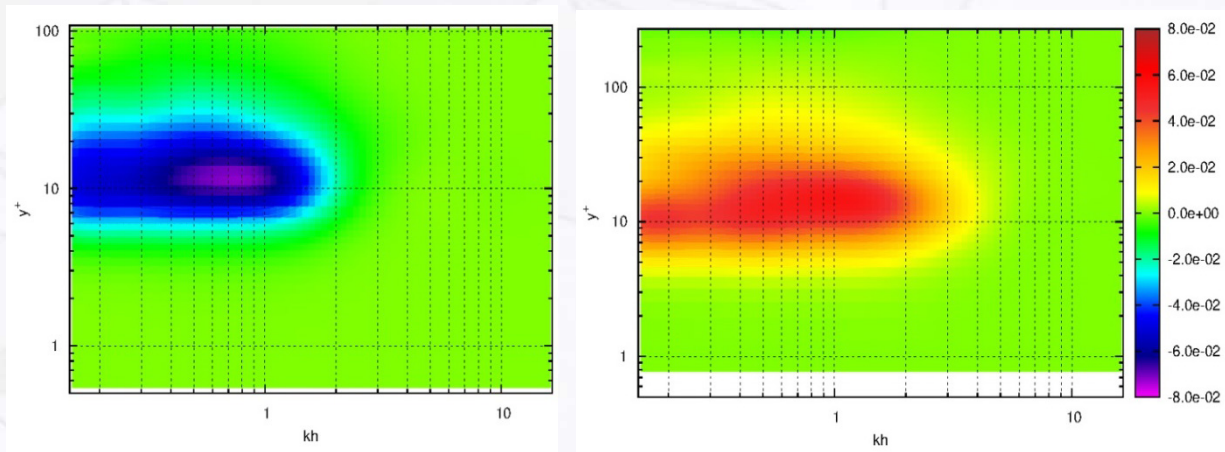


Figure 7 : Terme de transfert de l'énergie cinétique turbulente spécifique au cas fortement anisotherme en fonction du nombre d'onde (abscisse) et de la distance à la paroi adimensionnée (ordonnée). A gauche, le côté chaud et à droite le côté froid. L'amplitude est adimensionnée par le terme de production

4.2. Développement spatial des couches limites thermiques

L'étude du développement spatial des couches limites thermiques est réalisée expérimentalement dans la soufflerie MEETIC et numériquement à l'aide de simulation numérique des grandes échelles. MEETIC signifie Moyens d'Essais des Ecoulements Turbulents pour l'Intensification des Transferts de Chaleur. Cette plate-forme expérimentale, située sur le site d'Odeillo, est constituée d'une soufflerie canal plan à veine ouverte instrumentée de multiples capteurs de pression et de vitesse, et de moyens de diagnostic optique par nappe laser « S-PIV » (*Stereo Particle Image Velocimetry*). La méthode S-PIV permet de mesurer de façon locale et instantanée les trois composantes de la vitesse dans un plan (voir Figure 8). Afin de comparer les résultats numériques et expérimentaux, les conditions aux limites thermiques des simulations sont déterminées à partir des mesures de températures aux parois haute et basse de la soufflerie. Deux types de conditions aux limites ont été testés : températures imposées et flux imposés. Les premiers résultats montrent que l'impact du gradient de température sur l'écoulement est renforcé dans cette configuration comparée au canal bi-périodique. En effet, l'épaisseur de la couche limite thermique est plus faible dans cette configuration.

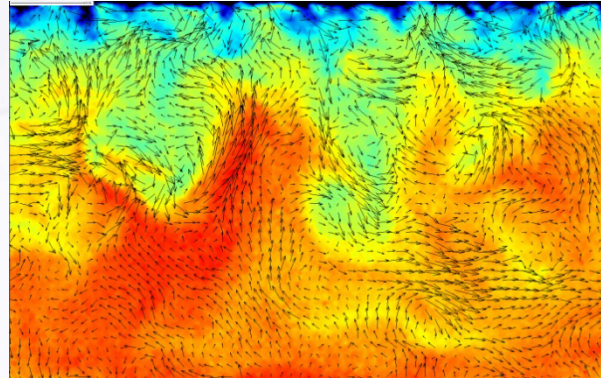
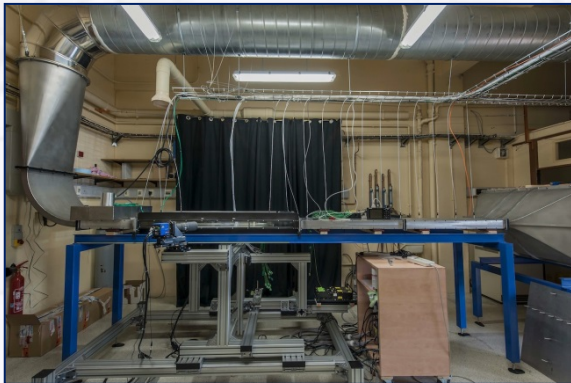


Figure 8 : La soufflerie MEETIC (à gauche) et un exemple de mesure du champ de vitesses (à droite)

4.3. Géométrie innovante et optimisation d'un récepteur complet

Nous avons proposé une géométrie innovante qui combine des générateurs de tourbillon et des riblets. Les tourbillons générés permettent de diminuer l'épaisseur de la couche limite, d'augmenter l'intensité turbulente proche paroi et d'intensifier les transferts de chaleur fluide/solide. Les riblets augmentent la surface d'échange et canalisent les tourbillons. La combinaison de ces texturations obstrue peu la section de passage du fluide et génère donc de faibles pertes de charge. Les dimensions et les formes de la texturation ont fait l'objet d'une étude paramétrique réalisée par simulation RANS afin de retenir la géométrie la plus performante. Nous avons montré que cette géométrie, initialement développée pour des modules en carbure de silicium, pouvait tout à fait être utilisée pour des récepteurs métalliques en inconel. Ceci est particulièrement intéressant car le coût de fabrication et la fragilité de l'inconel sont très inférieurs à ceux du carbure de silicium. Enfin, les tests expérimentaux réalisés en soufflerie et sous flux solaire concentré ont confirmé le très fort potentiel de cette géométrie. Ces tests ont également montré certaines limites des simulations moyennées soulignant ainsi l'intérêt des études amont.

D'autre part, une collaboration avec le 2iE (Ouagadougou, Burkina Faso) porte sur le développement des micro-CSP pour l'électrification rurale en Afrique de l'Ouest sub-sahélienne. Il s'agit ici de développer des centrales solaires à bas coût, robustes, d'une puissance de quelques dizaines à quelques centaines de kW_{el} et pouvant être construites sur la base de matériau locaux, par une main d'œuvre également locale. Un récepteur cavité répondant à ces critères a ainsi été conçu, optimisé, construit et testé localement. Il est constitué d'un tube en acier, enroulé en plusieurs spires jointives constituant la cavité. Le dimensionnement et l'optimisation de ce récepteur sont effectués sur la base d'un modèle simple (la paroi de chaque spire est supposée isotherme), prenant en compte l'échange radiatif de chaque spire entre l'extérieur (environnement et flux incident) et les autres spires, l'échange convectif entre le fluide caloporteur et la paroi, les pertes thermiques (paroi/environnement) et les pertes de charges. Les coefficients d'échange thermique et de perte de charge sont estimés à partir de corrélation issues de la littérature. Les échanges radiatifs sont modélisés sous la forme d'un bilan de radiativité. L'ouverture de la cavité est remplacée par une surface noire équivalente, permettant de rendre compte à la fois du flux solaire concentré et du rayonnement extérieur (température ambiante), concept développé en collaboration avec la DLR-Köln. L'optimisation du système porte sur la minimisation de l'exergie détruite (cf. intégration) sous une contrainte de régime de température entrée/sortie, les variables d'optimisation étant le diamètre du tube absorbeur et le nombre de spires (ou la longueur de la cavité). Ce récepteur est en cours de test en conditions réelles à Ouagadougou. Le modèle, développé

en stationnaire pour la phase de dimensionnement et d'optimisation, a par ailleurs été étendu aux régimes instationnaires afin d'être intégré dans un modèle global de la centrale.

4.4. Autres études en mécanique des fluides

Les compétences en mécanique des fluides de l'équipe sont également utilisées pour d'autres technologies que les RS à HT. En particulier, nous avons travaillé avec l'équipe PPCM sur l'influence de l'écoulement sur la vitesse de dépôt des couches antireflet pour les cellules photovoltaïques. Un contrat de collaboration recherche avec l'entreprise VTI-aéraulique nous a permis de tester le potentiel du logiciel Open Foam pour la conception d'extracteur d'air. Nous avons étudié avec l'IRSN la modélisation numérique des écoulements turbulents diphasiques en convection mixte dans le cadre d'un projet ANR sur la sûreté nucléaire. Enfin, nous avons démarré une collaboration avec l'IFPEN sur la simulation de suspension de particules à matériaux à changement de phase pour le stockage de chaleur.

4.5. Conclusions et perspectives

Afin d'améliorer les connaissances et la compréhension des mécanismes de couplages entre la thermique et la dynamique des écoulements turbulents fortement anisothermes, nous avons étudié l'équation d'évolution de l'énergie cinétique turbulente et le développement spatial de la couche limite thermique. Nous avons ainsi mis en évidence des termes de transfert spécifiques au cas anisotherme qui sont responsables d'une destruction d'énergie côté chaud et de création côté froid. Lors du développement spatial de la couche limite thermique, l'impact de la thermique sur la dynamique est renforcé du fait de l'augmentation du gradient de température. Fort de ces avancées, nous avons proposé une géométrie innovante qui combine générateurs de tourbillons et riblets. Cette géométrie permet d'intensifier les transferts de chaleur en maintenant les pertes de charge. Nous entreprenons maintenant la modélisation de ces couplages thermique/dynamique pour la simulation des grandes échelles. D'un point de vue technologique, le modèle de récepteur hélicoïde-spirale est actuellement étendu au chauffage d'air pressurisé à haute-température dans le cadre d'un contrat sino-européen en cours de signature.

Il s'agit ici d'utiliser le modèle développé pour le dimensionnement d'un récepteur à air pressurisé associé à une parabole. Cette application s'inscrit dans le cadre d'un projet plus large de production d'électricité par voie solaire, dans lequel deux systèmes sont associés en cascade : un collecteur cylindro-parabolique pour des températures moyennes et un concentrateur parabolique pour les hautes températures.

5. CENTRALES SOLAIRES : TESTS DE RECEPTEURS SOLAIRES HAUTE TEMPERATURE ET DE NOUVEAUX FLUIDES CALOPORTEURS

Les travaux ont porté sur les récepteurs et les fluides destinés à la filière à très haut rendement des centrales à tour avec cycle de Brayton (turbine à gaz) et cycle combiné. L'objectif visé est de dépasser la limite de température de 565°C rencontrée aujourd'hui avec les sels fondus ou dans les récepteurs à génération directe de vapeur surchauffée pour les cycles à vapeur. L'énergie solaire convertie en chaleur dans le récepteur est injectée dans le cycle de Brayton, soit directement soit après une étape de stockage thermique. La turbine fonctionne en mode hybride avec une chambre de combustion adaptée et la fraction solaire instantanée varie en fonction de la température atteinte en sortie du récepteur. Une boucle à air pressurisée a été mise en service au foyer de la tour de Thémis pour tester des récepteurs solaires dans des conditions de fonctionnement représentatives de la filière. La cavité refroidie activement a été fabriquée et installée. Deux technologies d'absorbeurs, expérimentées au four solaire avec des conceptions initiales, sont étudiées à THEMIS avec des conceptions avancées.

Un récepteur solaire à air pressurisé haute température à l'échelle pilote de 450 kWth a été conçu, sur la base d'un absorbeur surfacique modulaire et multi-étagé placé au fond d'une cavité. L'absorbeur est testé à l'échelle d'un module de 30 à 50 kWth. Un absorbeur métallique composite (cuivre/Inconel 600) avec écoulement distribué dans un réseau de canaux parallèles, tubulaires, rectilignes et munis d'inserts hélicoïdaux a subi des modifications conceptuelles de manière à diminuer les pertes de charge et à alimenter les tubes par des distributeurs placés en face arrière. Un absorbeur en céramique (SiC massif) avec écoulement dans des canaux plans rectilignes et texturés sur une face a été modifié pour répondre à la problématique critique de tenue aux contraintes thermo-mécaniques en fonctionnement. Un autre concept a été étudié, dans lequel le fluide de transfert est une suspension dense de particules fines en céramique HT (SiC). Un récepteur à écoulement tubulaire vertical de particules a été testé au four solaire, à l'échelle d'un tube unitaire et à l'échelle pilote de 150 kWth (16 tubes). Une température de particules de 750°C a été atteinte, avec un coefficient d'échange global de 1000 W/m².K. L'intérêt de ce concept est le stockage direct de la chaleur par transfert des particules entre deux réservoirs, en amont et en aval du récepteur. En mode de déstockage, la chaleur est extraite des particules chaudes par un échangeur refroidi par l'air du cycle turbine. Un concept d'échangeur à lit fluidisé est étudié.

5.1. Expérimentations du module céramique à THEMIS

L'utilisation de cycles thermodynamiques combinés est envisagée pour augmenter les rendements actuels des centrales solaires à tour. Ces cycles nécessitent un fluide de travail à haute température et à haute pression (1000 °C et 10 bar à minima). Ces conditions de travail étant bien plus contraignantes que celles que l'on peut rencontrer dans les centrales solaires actuelles, de nouveaux récepteurs solaires doivent donc être conçus afin d'atteindre ces objectifs. L'expérimentation de récepteurs solaires dans des conditions réelles de fonctionnement est une phase importante et indispensable, aussi bien pour l'amélioration des codes de simulation, que pour la validation de leur concept et de leurs performances. Nous avons choisi de travailler sur un module élémentaire constitutif d'un récepteur à grande échelle. Les résultats des expérimentations sur un module élémentaire permettent principalement de valider les codes de simulation, mais également d'étudier et d'analyser :

- le concept général de l'architecture du module
- les matériaux utilisés pour sa fabrication,
- le comportement thermique et thermo-mécanique,
- l'efficacité ou le rendement énergétique,
- les différentes solutions technologiques mises en œuvre, en particulier pour la connectique aéraulique céramique-métal.

C'est dans ce contexte et suite à des modélisations 3D permettant d'évaluer le comportement thermique et thermo-mécanique de ce module, que nous avons expérimenté sur le site de THEMIS un module de récepteur surfacique de taille pilote, en SiC. La géométrie retenue est un parallélépipède (1280mm de longueur, 167mm de large et 28mm d'épaisseur). Le module présente 4 canaux (10mm de hauteur pour 28mm de large) par lesquels circule de l'air sous pression à haute température.

Afin de reproduire expérimentalement le flux solaire incident représentatif d'un fonctionnement à haute température, une campagne de fluxmétrie au foyer "Mini Pégase" de THEMIS a été menée. La distribution et l'intensité des flux définis par simulation ont pu être obtenues par le choix judicieux du nombre et de l'emplacement des héliostats de la centrale. Une stratégie de pointage des héliostats a été simulée et validée lors des expérimentations. Les héliostats sont amenés un à un

sur la cavité qui abrite le module afin de monter progressivement en température et d'éviter ainsi un choc thermique important qui pourrait l'endommager.

Un montage expérimental spécifique a été mis au point (Figure 9). Il permet d'arrimer le module à la cavité et d'assurer une grande liberté de mouvement de celui-ci, pendant sa dilatation complexe lors des irradiations solaires. Les mesures effectuées concernent les déformations du module (élongation et flèche), les températures du SiC en face arrière, les températures d'air à l'intérieur du module, le débit d'air massique et les différentes pressions de l'air dans l'ensemble du dispositif. La technologie des liaisons céramique-métal développée au laboratoire, reliant le module céramique à l'arrivée et à la sortie d'air, a pu être validée.

Les expérimentations sont en cours de réalisation. Dans l'ensemble des expérimentations menées à ce jour, le module se comporte de manière très satisfaisante, face aux différentes phases de mise en température et refroidissement auxquelles il a été soumis. Afin d'illustrer ce type d'expérimentations, les flux solaires incidents sont au maximum de l'ordre de 250kW/m^2 . La température de sortie d'air du module est d'environ 600°C pour une température du module en face arrière d'environ 700°C . La dernière campagne expérimentale qui se déroulera en 2016 doit permettre d'atteindre des flux incidents plus importants pour obtenir des températures de gaz plus élevées en sortie. Elle permettra également d'évaluer le comportement général du module face à des flux extrêmes.



Figure 9 : (a) Préparation des palans pour la mise en place de l'ensemble module / support / panneaux réfrigérés en fond de cavité ; (b) Ensemble du volume expérimental pendant les expérimentations

5.2. Suspension denses de particules fluidisées comme nouveau fluide de transfert pour centrales solaires

La technologie des centrales à tour à sel fondu tend à devenir la référence dans le domaine des centrales solaires car elle permet de mettre en œuvre des cycles thermodynamiques de type Rankine (Hirn) ayant des rendements supérieurs à 40% tout en assurant la fonction stockage (jusqu'à 15h). Ces centrales fonctionnent à environ 550°C . L'objectif est de proposer des fluides qui présentent les mêmes propriétés (fluide de transfert et matériau de stockage) mais peuvent travailler à plus haute température, typiquement 700°C - 800°C afin d'alimenter des cycles thermodynamiques à plus haut rendement en mode tout solaire ou hybride.

Les suspensions denses de particules fluidisées en écoulement dans des tubes respectent le cahier des charges défini précédemment mais n'ont jamais été utilisées jusqu'à présent dans ce type d'application. Les enjeux étaient donc de montrer la faisabilité du concept, écoulement de la suspension dans un tube vertical exposé au rayonnement solaire concentré qui transmet la chaleur absorbée aux particules (breveté en 2010 avec l'INPT-LGC) à l'échelle laboratoire, de mesurer des coefficients d'échange paroi-suspension et de développer un récepteur solaire représentatif à l'échelle pilote fonctionnant en boucle fermée sur le solide (thèse H Benoit).

Au cours de l'étude menée dans le cadre du projet européen CSP2 coordonné par PROMES, un récepteur à un tube unique a été testé avec succès au grand four solaire du laboratoire dans la gamme de flux massique de particules $10\text{-}50\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$ (SiC, $64\text{ }\mu\text{m}$). La température des particules en sortie a atteint jusqu'à 750°C , ce qui a prouvé la faisabilité du concept et permis la détermination des premières valeurs de coefficient de transfert thermique tube-suspension, entre 400 et $1100\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

$2.K^{-1}$ en fonction du flux massique de particules (Figure 10), dans les conditions testées. L'hydrodynamique de l'écoulement et les mécanismes d'échange de chaleur ont été décrits grâce à des simulations numériques 3D en collaboration avec le LGC (Toulouse). Un récepteur pilote cavité composé de 16 tubes a ensuite été testé en régime de recirculation des particules (boucle fermée) avec le four solaire de 1 MW d'Odeillo pendant environ 100h, en régime permanent et transitoire, pour une puissance solaire incidente et un débit solide variant de 60 kW_{th} à 142 kW_{th} et de 660-1760 kg/h respectivement (Figure 11). L'efficacité thermique mesurée a atteint 90% (Figure 12).

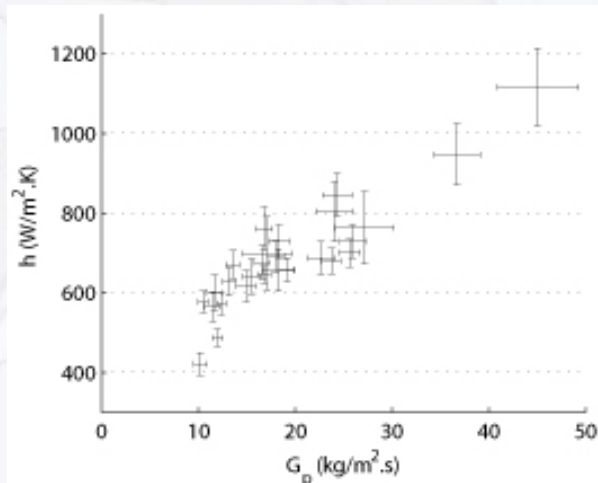


Figure 10 : Coefficients de transfert lit fluidisé-paroi (tube) en fonction du flux massique de particules (SiC, 64 μm)



Figure 11: Pilote CSP2 en cours d'essais au four solaire de 1000 kW

Ce récepteur était intégré à une boucle complète comprenant un réservoir tampon chaud, un échangeur et un réservoir tampon froid ce qui a permis de valider le concept complet du procédé à une échelle représentative (Figure 11).

D'autre part, nous avons développé depuis plusieurs années des modèles de lits fluidisés réactifs en collaboration avec le laboratoire PROBIEN de Neuquen (Argentine). Ces modèles ont été validés par confrontation aux résultats expérimentaux obtenus à PROMES dans le cas de la vaporisation de métaux lourds au cours de la combustion de déchets. Ces modèles ont été également appliqués aux transferts thermiques dans les récepteurs solaires tubulaires décrits ci-dessus.

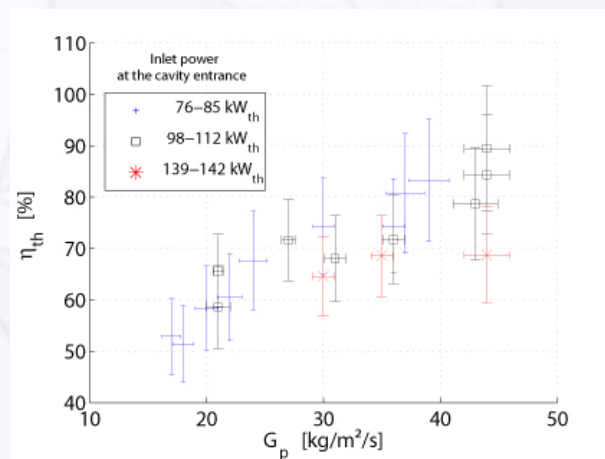


Figure 12 : Efficacité thermique du récepteur solaire pilote en fonction du flux massique de particules

5.3. Conclusions et perspectives

Nous proposons de continuer l'analyse du procédé afin de mieux comprendre l'écoulement et l'effet de la température et de la hauteur du tube sur les transferts thermiques. Par ailleurs des solutions pour augmenter le coefficient d'échange lit fluidisé-paroi doivent être étudiées. Ce projet a ouvert des perspectives pour d'autres développements dans le domaine de la thermochimie (particules réactives) et des centrales solaires (pilote industriel). Un projet de récepteur de 4 MW_{th} à installer à la tour solaire de Thémis, avec stockage et production d'électricité grâce à une turbine à gaz fonctionnant en régime hybride, est proposé (projet européen H2020).

6.1. solaire flash de biomasse

La pyrolyse solaire de matériaux carbonés comme la biomasse permet de produire des combustibles gazeux, liquides et solides dont la distribution massique varie de façon très importante avec les conditions opératoires, en particulier la vitesse de chauffage et la température maximale (plateau). Par ailleurs, le traitement solaire conduit à une augmentation du pouvoir calorifique (PCI) des produits par rapport à la biomasse initiale, ce gain énergétique correspondant à la fraction d'énergie solaire stockée dans les produits de pyrolyse. Le travail entrepris dans le cadre du Labex SOLSTICE a pour but de : (1) déterminer la distribution des produits de pyrolyse en fonction des conditions opératoires ; (2) mesurer la composition du gaz de pyrolyse, de la fraction liquide (*tar*) et de la fraction solide (*char*) ; (3) modéliser la pyrolyse solaire et (4) déterminer le PCI des produits et le gain énergétique de la pyrolyse solaire (donnée non renseignée dans la bibliographie).

Les essais ont été réalisés avec un réacteur solaire de laboratoire permettant de traiter des pastilles compactées de sciure de hêtre de 300 mg environ (Figure. 13). Le dispositif a permis de faire varier de façon contrôlée la vitesse de chauffage de 5°C/s à 450°C/s et la température de plateau (5 min) de 600°C à 2000°C.

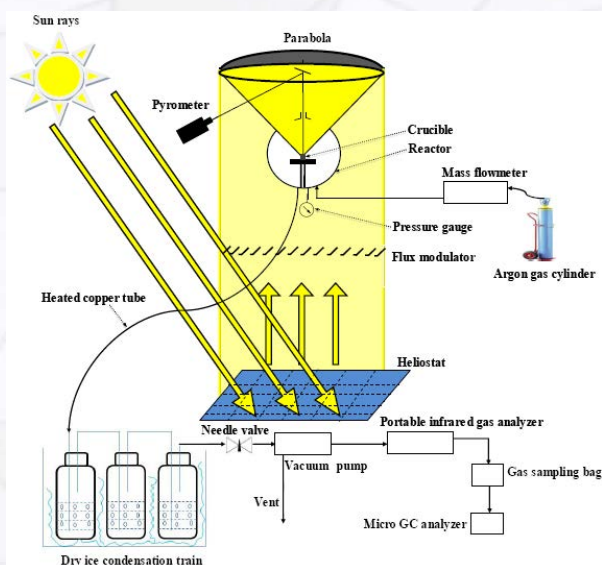


Figure 13 : Dispositif expérimental de pyrolyse solaire

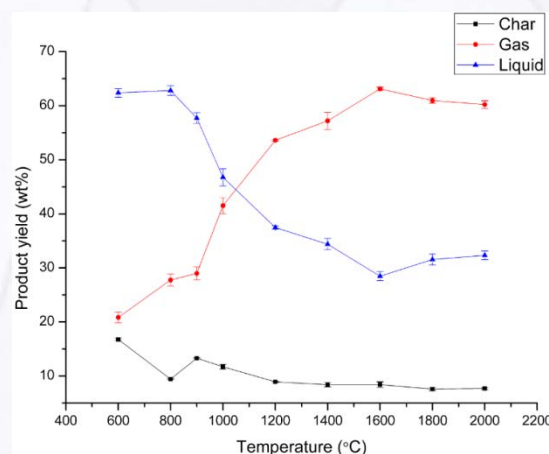


Figure 14 : Evolution des produits de pyrolyse en fonction de la température de plateau (50°C/s)

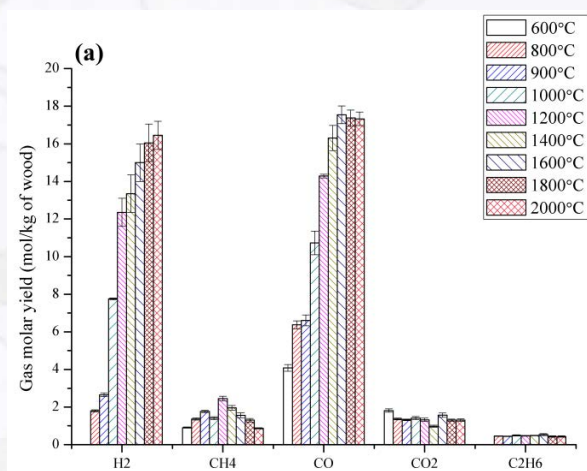


Figure 15 : Composition des gaz de pyrolyse en fonction de la température

Distribution des produits et composition du gaz de pyrolyse. La température est le paramètre principal gouvernant la distribution des produits de pyrolyse, tandis que la vitesse de chauffage joue un rôle secondaire bien que significatif. La figure 14 montre que la fraction gazeuse est multipliée par trois lorsque la température croît de 600 à 2000°C. Le gaz est essentiellement composé de H₂, CO, CH₄ et CO₂ avec un rapport H₂/CO tendant vers l'unité lorsque la température augmente (Figure. 15).

Pouvoir calorifique des produits et gain énergétique de la pyrolyse solaire. Le PCI des produits de pyrolyse a été déterminé à partir de la composition atomique des composés (Figure 16). Le PCI de la fraction liquide est largement dominant à basse température tandis que le PCI du gaz croît avec la température de plateau. Finalement, à

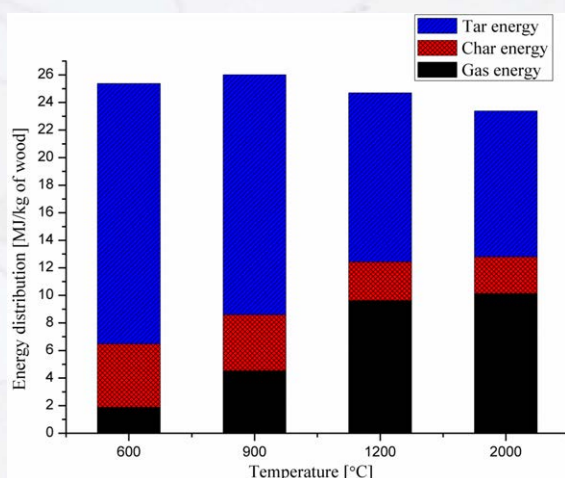


Figure 16: PCI des produits de pyrolyse en fonction de la température

partir de 1200°C le PCI du gaz et du liquide sont équivalents tandis que celui du *char* ne représente que 10% environ du pouvoir calorifique total.

En conséquence, le gain énergétique associé à la pyrolyse solaire varie avec la température, il est proche de 50% mais atteint un maximum, 53%, à 900°C et diminue à 45% à 1200°C. Ce résultat original (aucune publication n'indique de valeur) montre que la pyrolyse solaire permet d'accroître d'environ 50% la valeur énergétique de la biomasse initiale. Ces valeurs correspondent à une bio-huile anhydre (tel que collectée), en supposant une proportion de 15% d'eau (pourcentage standard) les valeurs précédentes sont de 38% (maximum) et 32% respectivement. Ce procédé thermochimique est donc un moyen efficace de stocker chimiquement l'énergie solaire.

6.2. Procédés solaires de calcination

La thermochimie solaire consiste à réaliser des réactions chimiques endothermiques à différents niveaux de température grâce à l'énergie solaire. Parmi ces réactions, on peut citer : les réactions de réduction intervenant dans les cycles thermochimiques de production d'hydrogène et de monoxyde de carbone ou de stockage de l'énergie; la pyrolyse et la gazéification; et les réactions solide-gaz de décomposition. Dans ce dernier domaine la calcination est une réaction très endothermique qui intervient dans la production de liants hydrauliques et conduit à une émission de gaz à effet de serre représentant environ 10% des émissions anthropogéniques dont 40% sont dues à la combustion (utilisée pour produire l'énergie de réaction dans les procédés classiques). En continuité des travaux réalisés sur les récepteurs particuliers, nous avons examiné les voies de "solarisation" de ces procédés industriels et évalué les gains attendus en termes de réduction de la consommation d'énergie fossile et d'émission de gaz à effet de serre. Ce travail, mené en collaboration avec des partenaires industriels, a permis de démarrer en janvier 2016 un nouveau projet européen, SOLPART, coordonné par PROMES. Ce projet a pour but la mise au point, à l'échelle pilote, d'un procédé de calcination solaire applicable à l'industrie du ciment et plus généralement au traitement thermique de minerais. Le schéma de principe de l'intégration du procédé solaire pour une cimenterie est illustré sur la Figure 17.

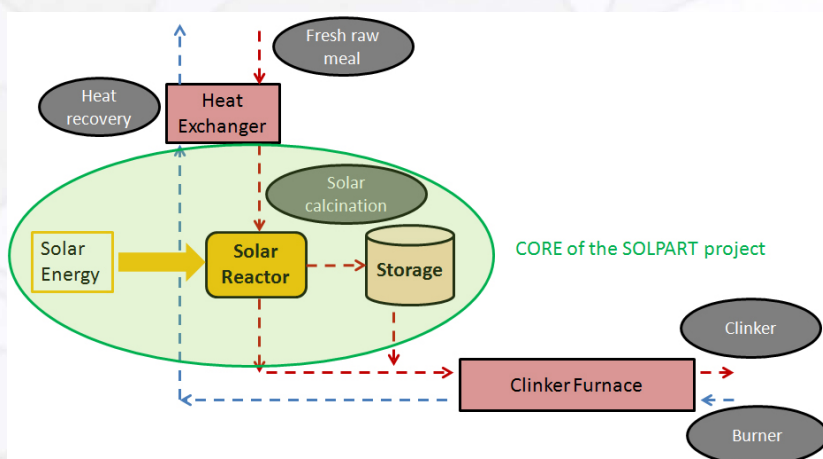
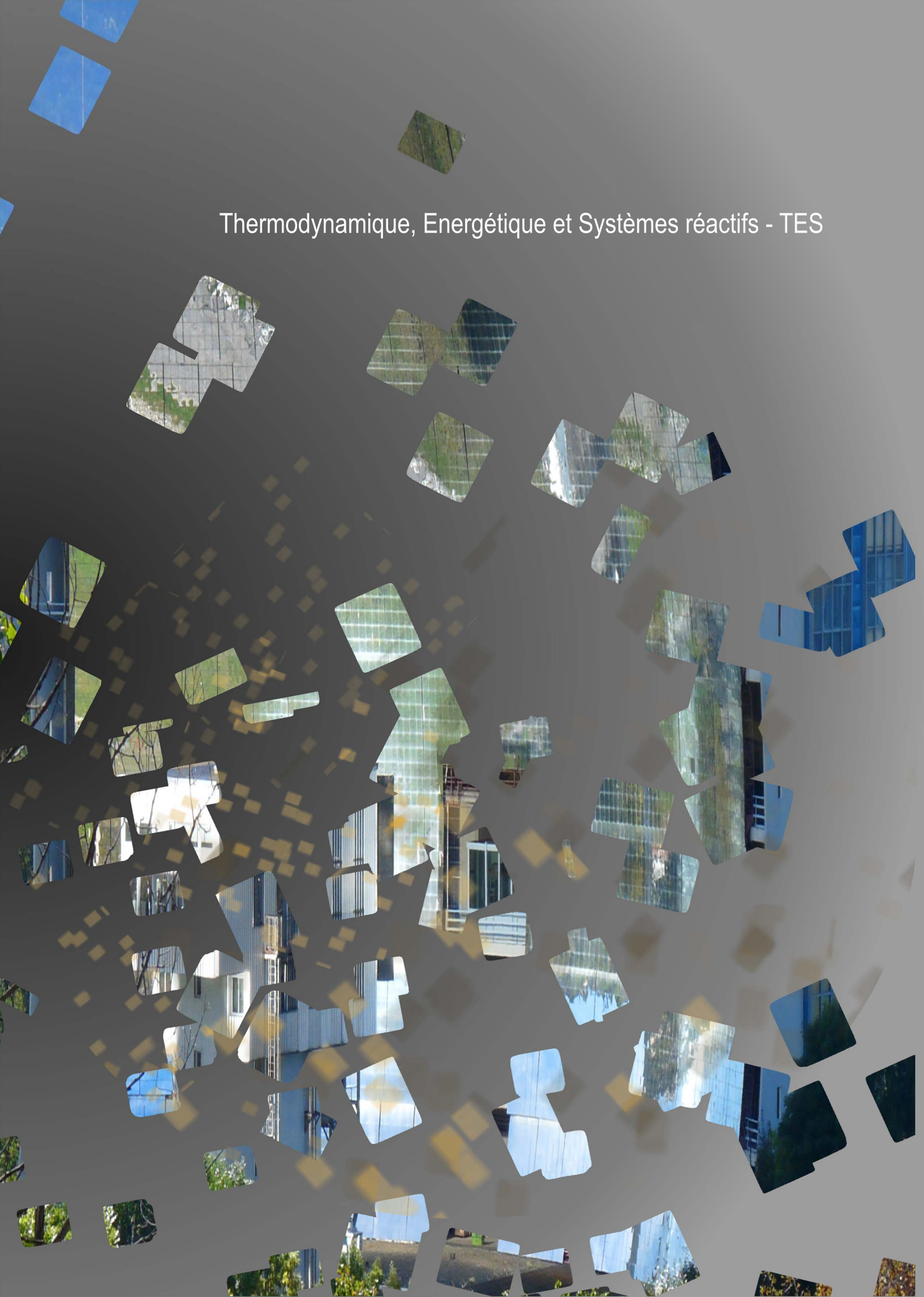


Figure 17 : Procédé solaire de calcination intégré dans une cimenterie (projet EU SOLPART)

6.3. Conclusions et perspectives

L'utilisation de la chaleur solaire pour effectuer des réactions chimiques solide-gaz est un domaine en développement qui assure la liaison entre les recherches sur les nouveaux fluides de transfert et la thermochimie. Les prochaines années permettront de tester à l'échelle pilote et modéliser des nouveaux réacteurs solaires capables de réaliser la conversion de particules réactives en continu.

Thermodynamique, Energétique et Systèmes réactifs - TES



Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable : D. Stitou (IR CNRS)

Permanents : D. Aussel (PR UPVD), G. Hernandez (AI CNRS) (50%), S. Mauran (PR UPVD), N. Mazet (DR CNRS), D. Stitou (IR CNRS), P. Vilamajó (PR UPVD)

Non permanents :

Post doctorants : M. Pistek (12/2015-05/2016), A Sultana (12/2015- 05/2016)

Doctorants :

(1) thèses soutenues :

M. Pistek (cotutelle Prague, Rep Tchèque, 03/2015), R. Gupta (Co-direction, Delhi, Inde 2015), A Sultana (Co-direction, Madras, Inde, 11/2015), D Tsuanyo (Cotutelle, Ouagadougou, Burkina, 6/2015).

(2) thèses en cours :

G. Boulnois (02/2013), Ugo Pelay (09/2013), R. Borgogno (09/2013), A. Pubill (03/2014), A. Svensson (10/2015), J. Fito De la Cruz (10/2014), S. Cheikh (codirection Algérie, 09/2015).

CDD recherche : E. Kurt (06/2013), J. Iacono (09/2014), G. Marck (12/2014), H. Thibault (06/2015).

Stages Master : H. Do (2013), A. Goumba (2013), R. Borgogno (2013), X. Yao (2014), X. Li (2014), M Hacheche (2015)

Professeurs /Chercheurs invités : J. Dutta (IITKanpur, Kanpur, Inde), J. Cotrina (Univ. Pacifico, Lima, Pérou), Y. Garcia (IMCA, Lima, Pérou), M. Cervinka (Acad. des sciences, Prague, Rép. tchèque), M. Marechal (Univ. Diego Portales, Santiago, Chili)

Mots clés

Sorption Solide/gaz - Transferts couplés chaleur / masse - Conversion thermohydraulique - Modélisation dynamique de procédés - Analyse thermodynamique - Optimisation et modèles économiques de l'Energie

Les thèmes

Stockage d'énergie thermique par procédé thermochimique

Conversion énergétique chaleur basse température / travail par procédé thermohydraulique

Optimisation et modèles économiques de l'énergie

Les collaborations

Nationales

- N. Le Pierrès (LOCIE, Univ. Savoie, Aix les Bains), L. Luo (LTN, Nantes), JP Bedecarat (LaTEP, Pau), F. Lucas (PIMENT -La Réunion), M Pons (LIMSI, Orsay), P. Papillon (CEA INES, Le Bourget du Lac), F. Kuznik (CETHIL, Lyon), P. Ortega (GEPASUD, Univ. Polynésie Française), M. Boix, S. Domenech, L. Montastruc (ENSIACET, Toulouse), P. Bendotti (EDF R&D, Clamart)

Internationales

- J. Cotrina (Univ. Pacifico, Lima, Pérou), Y. Garcia (IMCA, Lima, Pérou), A. Mehra (IIT Delhi, Delhi, Inde), J. Dutta (IITKanpur, Kanpur, Inde), A. Iusem (IMPA, Rio de Janeiro, Brésil), M. Cervinka (Acad. des sciences, Prague, Rép. tchèque), M. Marechal (Univ. Diego Portales, Santiago, Chili), M. Fabian (Acad. des sciences, Prague, Rép. tchèque), R. Correa (CMM, Santiago, Chili), A. Eberhard (RMIT, Australie), Y. Azoumah (2IE, Ouagadougou, Burkina-Faso), A. Xu (MIT, USA), S. Sagratella (Univ. Sapienza, Rome, Italie), V. Vetrivel (IIT Madras, Madras, Inde), A. Coronas (Crever, Taranona, Espagne), H. Semmari (Univ. Constantine, Algérie), D. Zebbar (Univ Djillali Liabes- Sidi Bel Abbès, Algérie), E. Tsukpoe (2IE, Ouagadougou, Burkina)

Industrielles

- COLDWAY (Perpignan), EDF-Département R&D Osiris (Clamart), EXOES (Bordeaux), PSA (La Garenne Colombe, CREMHYG (Grenoble)

Contrats

- Projet IN-STORES (Coordinateur, ANR, 02/2013 - 07/2017)
- Projet ESSI (Coordinateur, ANR, 12/2008 - 05/2013) - *"Stockage intersaisonnier de chaleur solaire"*
- Projet IROE de la Fondation PGMO (09/2012 -08/2015) - *"Nash equilibrium problems for the valorization of daily offers: the point of view of the producer"*
- Contrat Industriel PSA (01/2013 - 07/2013) - *"Climatisation de véhicules automobiles"*
- Contrat Coldway SA /CNRS adossé à convention CIFRE A. Pubill (03/2014 - 03/2017) - *"Production de froid pour transport réfrigéré à T négative"*
- Contrat Industriel CREMHYG (2015) *"Développement d'une turbine hydraulique pour cycle thermo-hydraulique CAPILI"*
- Projet DACSOL - *"Rafraichissement de locaux techniques de relais Telecom"* - projet de maturation SATT AxLR / Coldway SA / CNRS (05/2014 - 09/2016)
- Projet TRIGETHYSOL - *"Trigénération solaire pour l'habitat par procédé thermo-hydraulique CHV3T"* - projet de maturation SATT AxLR / CNRS (09/2014-11/2016)
- Projet DEPOTHS - *"Dessalement solaire d'eaux saumâtres par procédé thermohydraulique CAPILI"* - projet de pré-maturation SATT / CNRS (01/2015 - 07/2015)
- Contrat ENERNET (Cellule Énergie du CNRS, 2013-2014) *"Méthodologie pour la conception optimale d'un réseau d'énergie au sein d'un éco-parc industriel dans le territoire français"*

Références

4, 5, 6, 7, 8, 9, 53, 107, 108, 109, 163, 177, 178, 194, 195, 201, 213, 214, 215, 246, 247, 255, 256, 257, 261, 262, 268.

Rapport scientifique

INTRODUCTION

Contexte national et international

Les travaux de recherches de l'équipe TES portent sur des procédés à finalité énergétique visant principalement des applications liées à l'habitat, et élargis récemment aux hautes températures pour les applications solaires sous concentration: la production de travail convertible en électricité, la production et le stockage de froid ou de chaleur à diverses températures à partir d'une source primaire thermique (en particulier solaire). Ces travaux s'inscrivent dans une logique d'exploitation des énergies renouvelables ou de chaleurs fatales, de recherche de solutions innovantes pour minimiser l'impact environnemental et la consommation énergétique liée au secteur du bâtiment en France (25% des émissions de GES, 44% de la consommation en énergie primaire).

Nos travaux ciblent essentiellement le développement de procédés thermo-chimiques et thermo-hydrauliques, dont la spécificité est d'exploiter la thermicité de transformations physico-chimiques monovariantes couplées : changements d'états liquide/vapeur ou réactions chimiques. Nous abordons l'ensemble des échelles impliquées dans de tels procédés et leurs interactions : le matériau réactif ou fluide de travail, le composant (réacteur, condenseur, pompe,...), le système jusqu'au réseau de distribution énergétique (marchés de l'énergie, écoparc). Notre domaine d'expertise, bien reconnu au plan national et international, couvre la modélisation, la simulation dynamique, l'analyse thermodynamique, l'optimisation et l'étude expérimentale.

Enjeux et défis

L'équipe TES développe des recherches répondant à des enjeux sociétaux et environnementaux importants et ouvrant de nouvelles problématiques scientifiques.

Le stockage de chaleur à HT est un atout considérable de la filière CSP car il permet des stratégies de fonctionnement conduisant à une réduction du coût de l'électricité produite. Les procédés thermo-chimiques peuvent apporter une solution nouvelle à cette problématique par leurs qualités intrinsèques : densité énergétique élevée et mode opératoire contrôlable.

La valorisation de chaleur BT (solaire ou autre) et sa conversion à forte valeur ajoutée en froid, en travail ou en électricité, est également un défi et un enjeu énergétique important.

D'autres part, les problématiques cruciales liant l'eau et l'énergie telles que le dessalement d'eaux de mer ou saumâtres peuvent également être avantageusement traitées par des procédés thermo-hydrauliques délivrant un travail directement utile pour l'application sans transformation électrique.

La production de froid à haute efficacité à partir d'énergie mécanique est actuellement un enjeu majeur pour les systèmes embarqués. Les cycles thermo-hydrauliques, par leurs fortes efficacités énergétiques potentielles, constituent une solution alternative aux systèmes classiques.

Enfin, la dérégulation récente des marchés de l'électricité dans de nombreux pays européens a créé une forte demande de modélisation et de calcul. Les modèles développés reposent sur l'analyse variationnelle et la résolution de problèmes d'optimisation bi-niveaux complexes. Le développement de tels modèles doivent permettre de proposer un dimensionnement optimal, au sens économique, du système à l'échelle du procédé mais aussi l'analyse des marchés de l'électricité.

Objectifs scientifiques

Nos objectifs scientifiques sont centrés sur :

- La modélisation à des niveaux d'échelle et de précision pertinents de systèmes hors équilibre et instationnaires couplant différents composants transférant entre eux des extensités : masse, chaleur (par conduction, convection ou rayonnement) et travail.
- La maîtrise des limitations par transfert de ces extensités dans des procédés thermo-chimiques : par des configurations de composants adaptées (réseau de diffuseurs de vapeur, échangeurs de chaleur), ou des mises en œuvre de milieux poreux réactifs performantes.
- La conception de procédés énergétiques, basés sur différentes associations de composants et prenant en compte les contraintes thermodynamiques (températures des sources et puits de chaleur disponibles, pression des gaz purs ou dilués,...);
- L'optimisation des procédés sous contraintes (densité énergétique, puissance volumique ou massique, critères environnementaux,...) ou de réseaux énergétiques (écoparc industriels), ainsi que leur analyse par le biais de l'analyse mathématique d'indicateurs pertinents de performances thermodynamiques ou économiques.

Sommaire

1. Stockage d'énergie thermique par procédé thermochimique

1.1. Stockage de chaleur solaire HT pour cycle de puissance

1.2. Stockage de chaleur solaire BT pour l'habitat

1.3. Stockage de froid pour application transport à température négative

1.4. Production de froid solaire par procédé thermochimique

1.5. Production et stockage de froid par couplage intégré de systèmes à absorption et thermochimique pour la climatisation solaire

2. Conversion énergétique chaleur basse température / travail par procédé thermo-hydraulique

2.1. Trigénération par transformateur et convertisseur thermo-hydraulique

2.2. Dessalement osmotique d'eau saumâtre par cycle thermohydraulique solaire

3. Optimisation et Modèles économiques pour l'Énergie

3.1. Modélisation et analyse mathématique des marchés de l'énergie

3.2. Optimisation de procédés et écoparcs industriels

1. STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE PAR PROCEDE THERMOCHIMIQUE

Les procédés thermochimiques associent deux processus monovariants renversables : changement d'état ou réaction solide/gaz. Ces deux processus échangent un gaz actif, générant un effet endothermique dans l'un des processus et exothermique pour l'autre. Ces procédés sont largement étudiés dans l'équipe TES pour différentes finalités énergétiques (production de froid, revalorisation de chaleur) mais leur fonctionnement permet aussi un stockage de chaleur original, sous forme de potentiel chimique, grâce au stockage séparé des réactifs. Il présente plusieurs avantages: forte densité énergétique (en kWh/m³ de matériau stockeur), pas de pertes dans le temps, puissance contrôlable via le contrôle des conditions thermodynamique de fonctionnement.

Le stockage thermique est un enjeu énergétique et environnemental considérable, en particulier pour l'utilisation de la ressource solaire, mais les solutions thermochimiques sont encore rarement envisagées. Nous avons donc décidé d'approfondir cette problématique, et de l'aborder dans 2 domaines : à haute température (300-500°C) en ciblant son application aux procédés au cœur du laboratoire PROMES : les centrales solaires thermodynamiques (ANR-SEED In-STORES 2013-2017), et à basse température (<80°C) en visant un stockage intersaisonnier d'énergie solaire appliqué au chauffage de l'habitat (ANR-StockE ESSI 2009-2013).

La problématique scientifique résulte dans les 2 cas de plusieurs objectifs : (i) maximiser la densité énergétique du procédé : cela passe par la densification du milieu poreux réactif et la minimisation des volumes de diffuseurs /échangeurs, l'ensemble pouvant pénaliser les transferts de masse; (ii) sous conditions opératoires défavorables : pour des contraintes sécuritaires, la vapeur d'eau est le seul gaz envisageable, les pressions opératoires faibles, et vont aussi dans le sens d'une limitation massique; (iii) sous contrainte de puissance restituée, fixée par l'utilisateur (habitat, cycle moteur de la centrale) : cette puissance étant conditionnée par les transferts de masse et chaleur au sein du milieu réactif. Une connaissance fine des transferts, en particulier de masse dans ces milieux poreux réactifs est donc indispensable.

Elle doit être approfondie dans la gamme de densité de milieu élevée et dans les conditions opératoires spécifiques aux applications. Cette approche est notablement différente des applications de production de froid/chaleur, qui visent de fortes densités de puissance plutôt que d'énergie stockée, et opèrent sous NH₃ donc sous pression plus élevée.

1.1. Stockage de chaleur solaire à haute température pour cycle de puissance

La filière solaire thermodynamique sous concentration (CSP) peut, contrairement aux autres énergies intermittentes, intégrer un stockage de chaleur lui permettant de décaler la production électrique vers des périodes à fort intérêt environnemental ou économique. Les procédés thermochimiques basés sur les réactions solide/gaz impliquant des hydroxydes (tel que CaO/Ca(OH)₂) sont prometteurs: fonctionnement entre 400 et 800°C, densités énergétiques intrinsèques jusqu'à 1000 kWh/m³ de solide. Quelques équipes (DLR, ...) les abordent au niveau de la réaction (cinétique) ou du réacteur (cyclage, performances). Notre équipe ayant déjà expérimenté le couple CaO/Ca(OH)₂, nous avons décidé d'analyser l'ensemble de la problématique du stockage thermochimique pour CSP, depuis le réactif jusqu'à l'optimisation globale des performances de la centrale intégrant ce stockage ainsi que les scénarios de stockage/production innovants pouvant y être associés. Les résultats portent actuellement sur les points suivants :

- Les caractérisations thermodynamiques, cinétique et transferts du milieu réactif : le réactif est mis en œuvre avec un liant graphité (GNE) conducteur et/ou dispersant (pour la maîtrise des limitations thermiques et/ou massiques) en quantité modérée ($w_g < 15\%$, pénalisant peu la densité énergétique) puis compacté (pour augmenter cette densité). Les paramètres de transfert (conductivité apparente, perméabilité) et leur évolution avec l'avancement de réaction doivent être caractérisés pour cette gamme de composites adaptée à l'application.

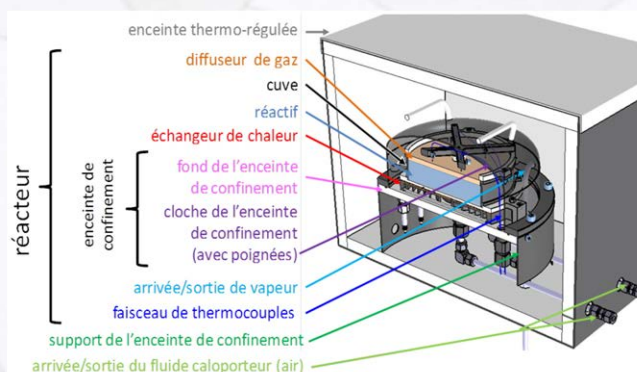


Figure 1 : Vue d'ensemble du réacteur de caractérisation et de son enceinte thermo-régulée.

Un banc expérimental a donc été conçu (Figure 1) et la gamme de perméabilité quantifiée (Figure 2). On obtient des perméabilités identiques pour les 2 sources de Ca(OH)_2 , en bonne adéquation avec la corrélation de Carman-Kozeny sans GNE. Pour les composites avec GNE, la perméabilité dépend à la fois du ratio des composants et de la densité du milieu. Ces deux constituants influencent donc cette perméabilité, contrairement aux composites utilisés jusqu'à présent, à plus forte densité apparente de GNE, où seul le GNE conditionnait les transferts de masse.

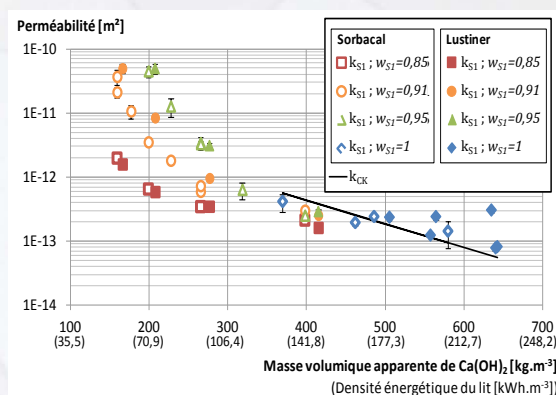


Figure 2 : Perméabilités de composites Ca(OH)_2 et différents taux massiques de GNE (0 à 0.15) en fonction de la masse volumique apparente Ca(OH)_2 . (ws1: taux massique de Ca(OH)_2 dans le composite. Pour deux origines d'hydroxydes et diamètre de grains: Sorbocal 5-8 microns, Lustiner 5-100 microns).

- Le réacteur thermochimique: les expérimentations ont permis de mesurer les puissances spécifiques en déstockage, et l'influence de paramètres de mise en œuvre et opératoires (écart à l'équilibre thermodynamique), (Figure 3). Ces puissances peuvent atteindre 200 kW.m^{-3} . Les durées de déstockage correspondantes sont de 1h à 12h, compatibles avec des scénarios allant de la production de pointe (~3h) jusqu'à celle de base pour une CSP intégrant un tel stockage. Il a aussi été mis en évidence en phase de stockage (décomposition) des réactions parasites entre la vapeur d'eau à 500°C et les matériaux constitutifs du banc, allant jusqu'au blocage des décompositions. Les causes ont été analysées mais nécessitent des travaux complémentaires pour les maîtriser.

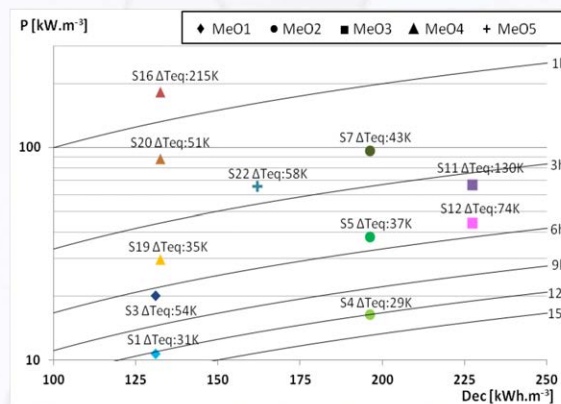


Figure 3 : Puissance spécifique (synthèse) vs densité énergétique et courbes d'iso-durées de déstockage. — : iso-durées ; ♦ : MeO1 ; ● : MeO2 ; ■ : MeO3 ; ▲ : MeO4 ; + : MeO5. Couleurs: foncées: fort écart à l'équilibre thermodynamique; claires: faible écart.

- En parallèle, un modèle local (2D, couplant cinétique et transferts, résolu sous Comsol) a été développé, et validé sur ces expérimentations. Il a permis d'établir les relations entre puissances, densité énergétique et configuration de réacteur (dimension, mise en œuvre du composite). Ces relations seront à la base de l'étude ultérieure d'optimisation de la configuration du stockage selon le scénario de production, pour des critères de performances énergétiques et de coût de l'électricité produite.
- Un autre verrou est l'intégration du cycle thermochimique et du cycle de Rankine maximisant les performances globales de la centrale. Des configurations innovantes ont été identifiées et leur performances évaluées. Leurs avantages peuvent permettre de compenser la complexité plus importante de ces procédés, comparé au stockage par chaleur sensible. Ce travail fait l'objet d'un brevet en cours de dépôt.

La prochaine étape intégrera l'analyse de scénarios de stockage/production qui vont de la production de pointe (quelques heures) à celle en base (sur 24h). Une étude d'optimisation économique par une approche globale couplant dimensionnement du système de stockage et scénarios de stockage/production sera réalisée. Plusieurs applications sont envisagées: centrale de grande taille, installation isolée ou couplée au réseau.

1.2. Stockage de chaleur solaire à basse température pour l'habitat

L'objectif est de maximiser la fraction solaire de couverture des besoins de l'habitat en mettant en œuvre un stockage de chaleur intersaisonnier. Par leur capacité à stocker sans perte au cours du temps, les procédés thermochimiques sont bien adaptés à cet objectif. Le couple $\text{SrBr}_2/2/6\text{H}_2\text{O}$ est sélectionné pour ces conditions opératoires ($T_h < 80^\circ\text{C}$). Ce stockage thermochimique intersaisonnier a été abordé à 2 échelles: le milieu poreux réactif de forte densité sur un banc de caractérisation dédié; et un prototype de réacteur de taille significative (500kg de réactif, en 8 modules, 388 kWh/m³ de lit réactif). Ainsi, la perméabilité a été caractérisée pour des milieux de densités énergétiques jusqu'à 600 kWh/m³. On observe une diminution importante de la perméabilité entre les états déshydraté et hydraté (de 1 à 2 ordres de grandeur, liée à la forte stoechiométrie de ces réactifs), et une dissymétrie d'évolution entre ces bornes (linéaire en décomposition et en 1/X en synthèse). Cette évolution, confirmée sur le prototype, montre l'attention à porter sur la phase d'hydratation dès son début pour la maîtrise de la limitation massique. Compte tenu des très faibles pressions de vapeur d'eau aux températures envisagées, le prototype a été conçu pour opérer sous flux d'air humide, pour des raisons de simplification de fabrication et de coût du procédé réel. Une modélisation couplant transferts et cinétique chimique a montré que, malgré des limitations différentes (thermique sous vapeur pure et massique sous air humide), le fonctionnement sous air humide permet d'atteindre des puissances spécifiques en déstockage, compatibles avec la demande de l'habitat. Les facteurs principaux pour contrôler cette puissance et l'adapter à la demande ont été identifiés: l'écart à la température de l'équilibre thermodynamique du réactif et le débit massique du flux d'air humide. Cependant, la température utile (en sortie du réacteur en déstockage) ne dépend pas du flux d'air mais uniquement des conditions d'entrée (T, humidité). Il s'avère donc indispensable de contrôler précisément ces conditions. Globalement, ce projet a démontré la faisabilité d'un tel stockage thermochimique.

1.3. Stockage de froid pour application transport à température négative

En France, la chaîne du froid assure l'approvisionnement de plus de la moitié des denrées alimentaires et sanitaires. La maîtrise de cette chaîne du froid constitue donc un enjeu majeur de santé publique et de sécurité sanitaire. Les systèmes actuels, basés sur des machines à compression mécanique de vapeur, ou sur l'usage de matériau à changement de phase ont des difficultés, voire sont incapables, d'assurer les deux fonctions majeures requises : la mise en température rapide du caisson avant le chargement des denrées et assurer la production de froid même lorsque le moteur du véhicule est arrêté, c'est-à-dire sans possibilité d'utiliser aucune source d'énergie.

Dans le cadre d'un partenariat CIFRE avec la société Coldway (thèse A. Pubill), qui propose actuellement des équipements de stockage thermochimique de froid positif pour le transport à température dirigée, un double objectif est visé : il s'agit de développer un procédé thermochimique permettant d'une part une production de froid de forte puissance instantanée afin de d'obtenir une mise en température rapide du container, et d'autre part son maintien en température sur une longue durée (de l'ordre de la dizaine d'heures) et en particulier lorsque le moteur du véhicule est arrêté. Un tel procédé, dans sa version de base, est constitué de deux éléments couplés via le gaz réactif : un évaporateur/condenseur siège d'un changement d'état liquide/gaz, et un réacteur ou un ensemble de réacteurs dans lequel est confiné le matériau réactif poreux qui absorbe ou désorbe le gaz actif par réaction chimique renversible avec des effets respectivement exo- ou endo-thermiques.

Plusieurs voies originales sont ici explorées pour l'obtention de fortes puissances frigorifiques à basse température. Un procédé thermochimique, répondant à une telle finalité énergétique, implique d'intervenir à différents niveaux de la conception du procédé et de prendre notamment en compte les interactions existantes à diverses échelles allant du matériau jusqu'au procédé : le choix des réactifs et de leur mise en œuvre, les contraintes opératoires appliquées, le protocole de gestion du ou de plusieurs réacteurs, le dimensionnement du réacteur (épaisseur de couche réactive, surfaces d'échanges, diffuseurs de gaz,...) impliquant des problématiques scientifiques liées aux transferts de chaleur à forte densité de flux, de masse à basse pression, les deux étant couplés à une cinétique chimique, et enfin la gestion dynamique du réacteur thermochimique au cours d'un cycle de fonctionnement du procédé. Une modélisation globale du réacteur et du procédé dans son ensemble est actuellement en cours de développement pour permettre le dimensionnement des différents composants impliquant la gestion énergétique de plusieurs réacteurs thermochimiques.

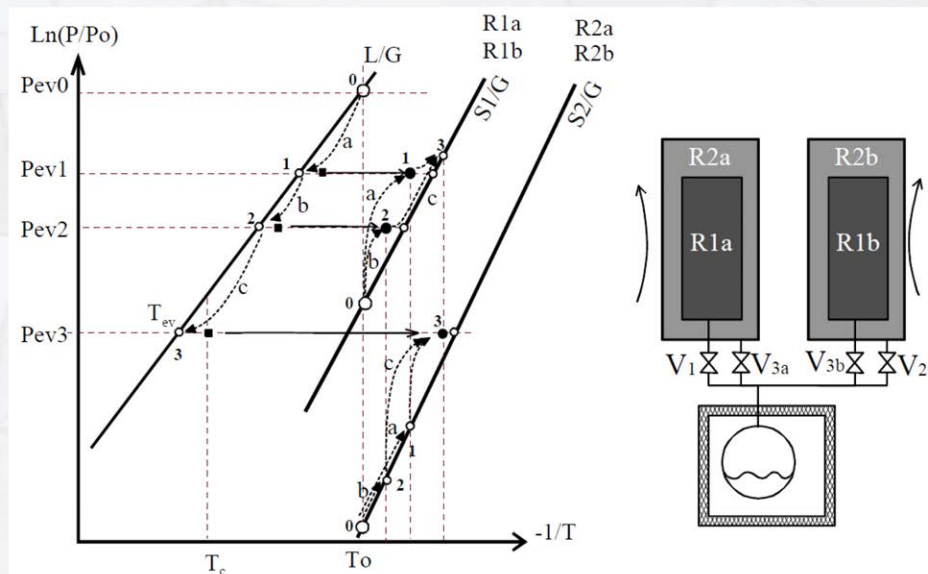


Figure 4 : Représentation schématisée dans le diagramme de Clausius-Clapeyron d'une configuration de procédé thermochimique impliquant deux ensembles de réacteurs imbriqués et de leur gestion temporelle pour la production de froid de forte puissance à très basse température (-40°C)

1.4. Production de froid solaire par procédé thermochimique

La valorisation de chaleur basse température, en particulier la transformation de l'énergie solaire thermique en froid, est également un enjeu énergétique important. Le projet de maturation DACSOL, financé par la SATT AxLR, vise à démontrer la faisabilité et l'intérêt technico-économique d'un procédé thermochimique permettant de produire du froid de manière totalement autonome sur des sites isolés en utilisant uniquement de l'énergie solaire thermique, notamment pour la production de glace, la conservation de produits denrées thermosensibles, la climatisation de bâtiments ou locaux techniques isolés. Ce procédé thermochimique utilise un sel réactif, typiquement du chlorure de calcium ou de baryum, qui réagit chimiquement avec l'ammoniac dans un réacteur exposé au soleil le jour et refroidi naturellement la nuit. Son fonctionnement comporte deux phases principales : une phase diurne de régénération du système durant laquelle le réacteur chauffé par le soleil est connecté au condenseur où est condensé l'ammoniac gazeux produit par le réacteur, puis une seconde phase nocturne de production de froid durant laquelle le réacteur refroidi à la température ambiante est connecté à l'évaporateur où est produit le froid par évaporation de l'ammoniac liquide.

L'une des applications visées dans le projet DACSOL est la climatisation autonome de stations de télécommunication (relais GSM) isolées en zone désertique ou non desservies par le réseau électrique. En effet, de 30 à 50% de l'énergie électrique consommée par les relais de télécommunication est utilisée pour assurer la sécurité thermique du local et éviter des avaries du relai dues à un fonctionnement dans une ambiance trop chaude. A l'heure actuelle, les systèmes de climatisation solaire par voie thermochimique ne sont pas encore commercialisés bien qu'ils présentent de nombreux avantages par rapport aux systèmes concurrentiels de climatisation photovoltaïque : pas de perte de performance dans le temps ni avec la température extérieure, système complètement silencieux, utilisation de fluides non polluant n'ayant pas d'impact sur la couche d'ozone ou le réchauffement climatique, maintenance très réduite et grande fiabilité (pas de pièces en mouvement), fonctionnement sans consommable, autonome et entièrement autorégulé par les conditions extérieures.

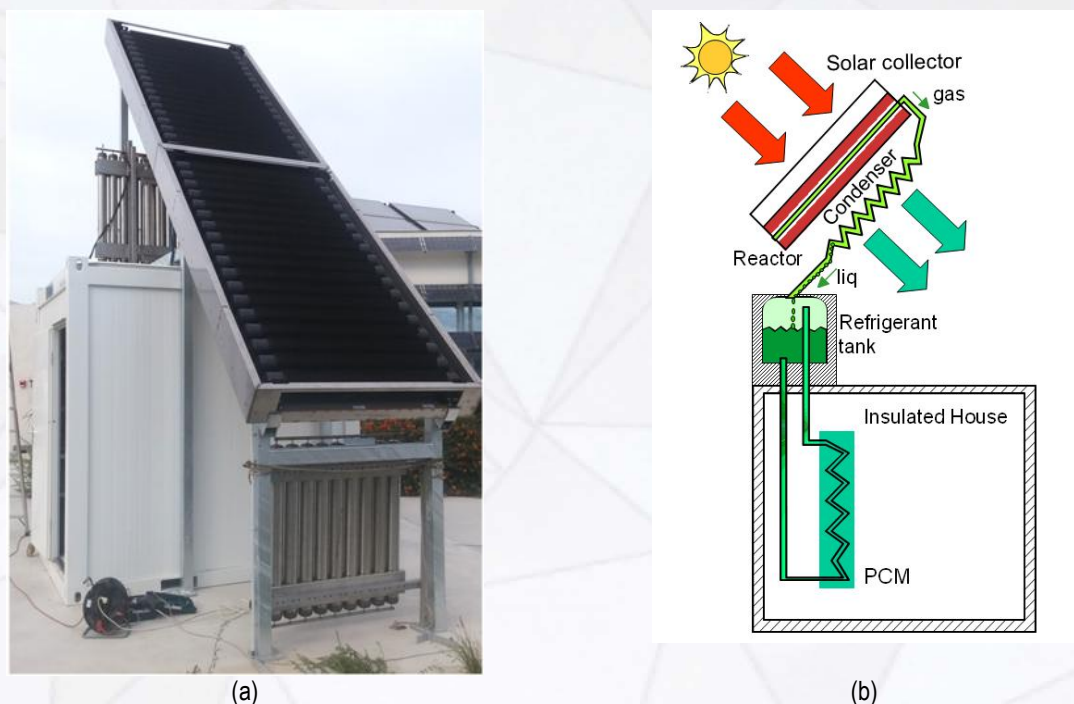


Figure 5 : Dispositif solaire de production autonome de froid actuellement en cours de test pour le maintien à 25°C d'abri technique de relai Telecom opérant en zone chaude désertique

1.5. Production et stockage de froid par couplage intégré de systèmes à absorption et thermochimique pour la climatisation solaire

L'inertie des bâtiments et les forts apports solaires pénalisants par les baies vitrées orientées à l'ouest font que les besoins de climatisation sont plus importants en fin d'après-midi alors que la ressource solaire susceptible d'être captée en toiture commence à décliner. Les systèmes à absorption (ABS) et les transformateurs thermochimiques (TCH) sont deux procédés connus permettant la climatisation tout en utilisant de la chaleur solaire basse température (<100°C) comme source d'énergie. Ces deux procédés ont des avantages qui pourraient se combiner dans un système hybride. Un exemple est représenté à la Figure 6(a).

Le condenseur et l'évaporateur sont communs car le fluide de travail (NH_3) est le même pour les deux sous-systèmes. Le coefficient de performance (COP) du système ABS est plus élevé (0,75 au lieu de 0,35 pour TCH, Figure 6(b), tandis que le système THC permet un stockage de l'énergie solaire lorsqu'elle est abondante pour une restitution de froid différée et donc une meilleure satisfaction de la demande, caractérisée par le critère CSD (=1 si satisfaction totale) lorsque le système ABS n'est plus en capacité de le faire. Une collaboration avec l'Université de Tarragone a été initiée, avec codirection d'un doctorant, pour la définition et l'optimisation d'un tel système hybride.

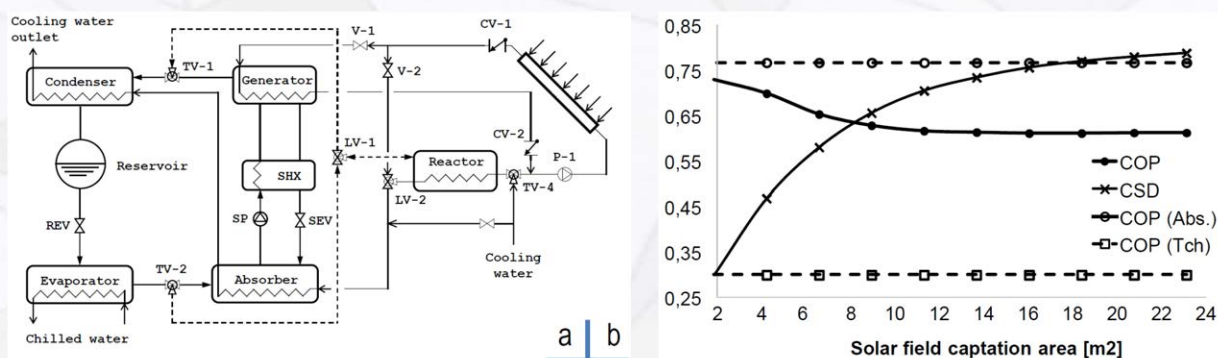


Figure 6 : a/ Schéma de principe du système hybride absorption/thermochimique partageant le même gaz (NH_3). b/ Évolutions des COP et CSD (Coefficient de Satisfaction de la Demande) avec la surface du champ solaire.

2. CONVERSION ENERGETIQUE CHALEUR BASSE TEMPERATURE / TRAVAIL PAR PROCEDE THERMO-HYDRAULIQUE

2.1. Trigénération par transformateur et convertisseur thermo-hydraulique

Les augmentations de l'efficacité des procédés énergétiques et de la part relative des énergies renouvelables dans le mix énergétique sont deux objectifs clairement affichés dans le cadre de la lutte contre le réchauffement climatique. La trigénération par procédé thermo-hydraulique, visant à satisfaire les besoins de chauffage, de climatisation et électriques, est bien en adéquation avec ces deux objectifs dans ce secteur résidentiel-tertiaire.

L'équipe TES développe depuis 2007 une recherche originale sur des procédés thermo-hydrauliques. Il s'agit de machines thermiques, motrice ou réceptrice, ou d'association de telles machines, dans lesquelles les échanges de travail entre le fluide dit "de travail" et l'environnement se font par l'intermédiaire d'un liquide dit "de transfert" assurant une fonction de piston liquide dans des cylindres de transfert (CT). L'intérêt est que ce transfert de travail peut se faire potentiellement avec une très bonne efficacité. Deux filières thermo-hydrauliques, dénommées Capili et CHV3T, assurent respectivement les besoins électriques d'une part, de chauffage et de climatisation d'autre part, tout en utilisant de la chaleur à "basse température", notamment solaire, comme source quasi exclusive d'énergie.

Dans le moteur Capili le liquide de transfert oscille alternativement entre deux cylindres mus par un différentiel de pression du fluide de travail, lui-même résultant d'équilibres liquide/vapeur dans l'évaporateur connecté à la source chaude à T_h et le condenseur connecté au puits froid à T_m . La transformation hydraulique/mécanique/électrique peut se faire par une turbine hydraulique couplée à une génératrice. Le cycle décrit par le fluide travail se rapproche (1^{er} type), voire se confond (2nd type) avec le cycle de Carnot et donc potentiellement avec d'excellents rendements exergétiques. Néanmoins l'alternance dans le cycle thermodynamique de phases à différentiels de pression constants (correspondant aux 2 isothermes) puis décroissants (correspondant aux 2 isentropes) aux bornes de la turbine hydraulique implique un fonctionnement instationnaire de la turbine, préjudiciable à son rendement.

Le transformateur CHV3T est constitué par l'association de deux machines thermo-hydrauliques, l'une motrice, l'autre réceptrice, utilisant deux fluides de travail différents et échangeant de la chaleur avec deux sources (à T_h et T_b) et un puits (à T_m). Le transfert de travail entre les deux parties de ce système tritherme se fait par le liquide de transfert, avec un différentiel de pression nul, et directement c'est-à-dire sans transformation hydraulique/mécanique. En revanche ce transfert de travail purement hydraulique induit des irréversibilités intrinsèques dans les parties motrice et réceptrice mais celles-ci peuvent être atténuées par des récupérations internes d'énergie selon des variantes plus ou moins sophistiquées (WL, WG, WLG, WGL,...) de cette filière CHV3T.

Des premières études, avec validation expérimentale, ont montré l'intérêt de ces deux filières séparément : CHV3T appliqué à la climatisation solaire de l'habitat, Capili moteur pour l'exploitation de l'énergie thermique des mers. En 2013 la société PSA a financé une étude théorique pour l'utilisation du procédé Capili en mode pompe à chaleur pour la climatisation de véhicules automobiles. Depuis 2014 la SATT-AxLR et la région Languedoc-Roussillon financent, dans le cadre du projet Trigéthysol, la réalisation d'un prototype de trigénérateur thermo-hydraulique qui combine le sous-système CHV3T (variante WG) et le sous-système Capili (1^{er} type) et utilisant essentiellement de la chaleur compatible avec l'énergie solaire basse température ($T_h < 100^\circ\text{C}$).

Les performances visées, conformes à l'habitat individuel en région méditerranéenne, sont :

- une puissance de chauffage $\dot{Q}_m$ de 12 kW à une température de 40°C et avec un coefficient d'amplification thermique COA_{th} de 1,4 (rapport de la puissance $\dot{Q}_m$ et de la puissance thermique absorbée à "haute" température $\dot{Q}_h$) et électrique COA_{el} de 8 (rapport de la puissance $\dot{Q}_m$ et de la puissance électrique absorbée par les auxiliaires tels que les électrovannes,...) ;
- une puissance de climatisation $\dot{Q}_b$ de 5 kW à une température de 10°C et avec un coefficient de performance thermique COP_{th} de 0,5 (rapport $\dot{Q}_b / \dot{Q}_h$) et électrique COP_{el} de 7 ;
- une puissance électrique $\dot{W}_{elec}$ de 1 kW avec un rendement η_{th} de 12% (rapport $\dot{W}_{elec} / \dot{Q}_h$).

La figure 7 indique le schéma de principe du système et les performances simulées pour un couple de fluides de travail de nouvelle génération (R1234yf / R1233zd) à faibles impacts environnementaux (PRG<7 & ODP nul).

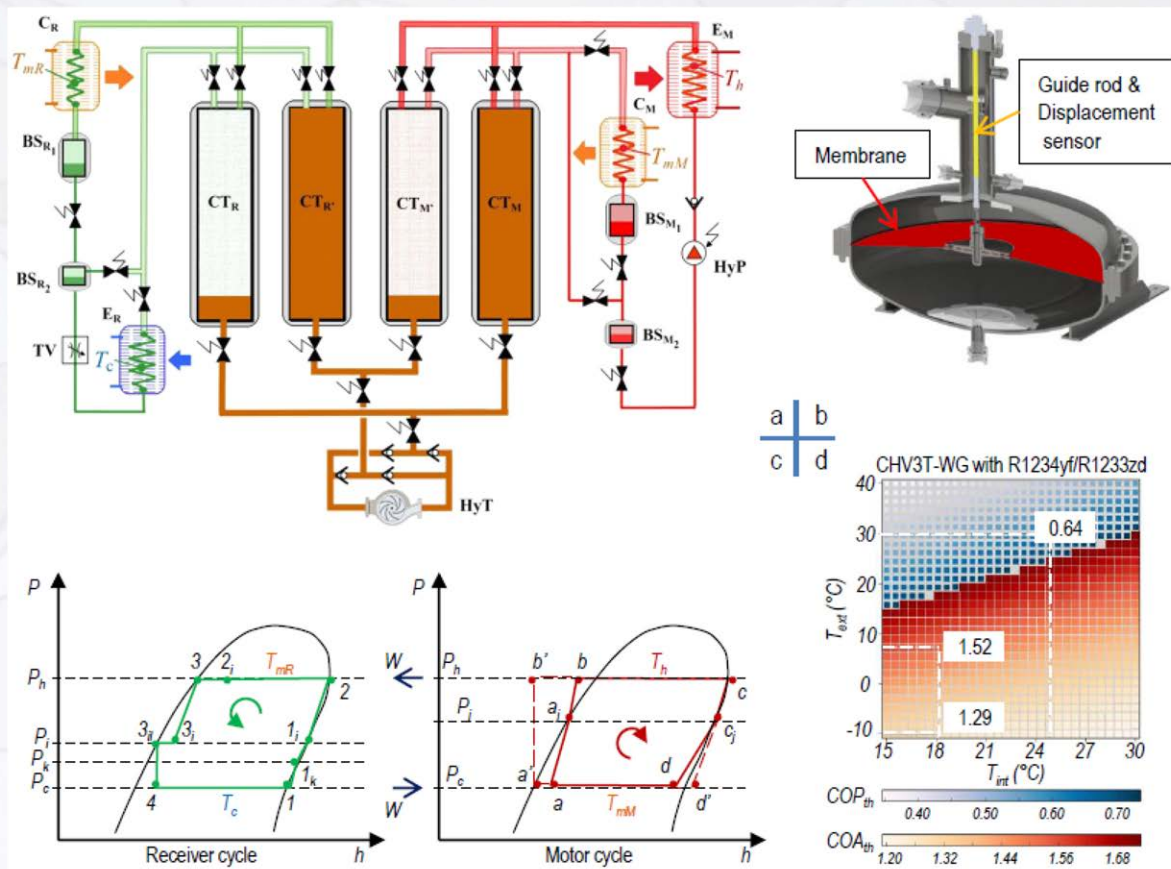


Figure 7 : Schéma de principe et performances du système Trigéthisol. a/ Composants du système : Liquide de transfert (en marron), fluide de travail moteur (indice M, circuit en rouge) et récepteur (indice R, circuit en vert), cylindres de transfert (CT), évaporateurs (E), condenseurs (C), bouteilles séparatrices (BS), pompe et turbine hydraulique (HyP et HyT). b/ Vue éclatée d'un CT avec membrane de séparation entre le liquide de transfert et le fluide de travail. c/ Cycles moteur et récepteur dans diagramme de Mollier pour la variante CHV3T-WG. d/ Performances COP_{th} et COA_{th} pour un couple de fluides de travail en fonction des températures internes et externes.

En prenant en compte les variations de température externe, il s'est avéré que la variante CHV3T-WG était plus simple dans son contrôle-commande bien que légèrement moins performante que la variante WL précédemment testée. Les récupérations d'énergie interne dans chacun des cycles (moteur et récepteur) qui se font par mise en communication, via la phase gazeuse du fluide de travail, de composants à haute et basse pressions, induisent de plus forts COP et COA (par rapport à la variante de base W0). Les parties motrice et réceptrice étant couplées via le liquide de transfert, le calcul des pressions intermédiaires (P_i , P_j et P_k dans Figure 7c) n'est pas trivial. Pour un lieu donné (impliquant des données météorologiques) et un couple de fluides de travail donné, on peut montrer qu'il existe un ratio optimal entre les volumes des bouteilles séparatrices BS et des cylindres de transfert CT qui maximise ces coefficients COP et COA. La Figure 7d montre avec ce ratio optimal quels COP_{th} et COA_{th} peuvent être obtenus en fonction des températures externes (subies) et internes (voulues).

La définition, en collaboration avec le Centre de Recherche et d'Essai de Machines Hydrauliques de Grenoble (CREMHYG), d'une turbine hydraulique de type Francis lente, de petite puissance et ayant un bon rendement a pu être réalisée pour les phases du cycle Capili à ΔP_t constant, mais n'a pas pu être finalisée (dans la durée impartie du projet Trigéthisol) pour les phases du cycle à ΔP_t décroissant qui correspondent aux phases de détente isentropique du fluide de travail et donc à une part très conséquente du travail total du cycle.

En parallèle une recherche technologique a été menée sur le cylindre de transfert qui est le composant spécifique de ces systèmes thermo-hydrauliques. Des expériences précédentes avaient montré qu'une dissolution même très faible du fluide de travail dans le liquide de transfert induisait des émulsions problématiques pendant certaines phases du cycle. Un cylindre de transfert adapté, avec une membrane séparant les deux fluides a été conçu et réalisé en quatre exemplaires (voir vue

éclatée en Figure 7b). Pour le sous-système de production électrique une solution alternative a consisté à réaliser un cycle de Rankine organique, plus classique, mais qui partage néanmoins le même fluide de travail que le fluide moteur du CHV3T et les mêmes évaporateur et condenseur. Ainsi le prototype trigénérateur, en cours de réalisation, devrait atteindre un TRL de 5-6 avec des performances tout à fait intéressantes, surtout en termes de COA_{el} et COP_{el} (eux-mêmes proportionnels aux COA_{th} et COP_{th} escomptés), par rapport au système de référence que constituerait une pompe à chaleur réversible à compression mécanique de vapeur alimentée par des panneaux photovoltaïques.

2.2. Dessalement osmotique d'eau saumâtre par cycle thermohydraulique solaire

L'accès à l'eau potable devient actuellement au même titre que l'énergie, une préoccupation sociétale croissante à laquelle il est urgent d'apporter des réponses technologiques. Selon les Nations Unies, un milliard de personnes vivent actuellement dans des zones où l'eau est rare et deux tiers de la population sera en situation de stress hydrique d'ici 2025. Le dessalement d'eaux de mer ou saumâtres, ainsi que le traitement d'eaux usées ou pluviales constituent une alternative capable de répondre à ces besoins croissants, à condition qu'elle soit respectueuse de l'environnement et peu consommatrice en énergie primaire.

Le projet de maturation DEPOTHS vise à démontrer la faisabilité d'un concept innovant de procédé utilisant l'énergie thermique basse température telle que l'énergie solaire issue de capteurs thermiques plans, pour potabiliser de l'eau via un module membranaire d'osmose inverse. L'enjeu est de proposer à terme un dispositif autonome de production d'eau douce de faible consommation énergétique et d'une capacité maximale de production journalière de 100m³/jour, qui soit en mesure de répondre localement aux besoins en eau de populations n'ayant pas accès à l'eau potable, vivant par exemple dans des régions arides ou des régions côtières où les nappes phréatiques sont fortement salinisées du fait d'une activité agricole intensive. D'autres applications également très intéressantes peuvent être envisagées telles que le traitement des eaux usées ou pluviales ou la dépollution d'effluents industriels ou agricoles.

Le dispositif comporte 3 sous-ensembles connectés via l'eau salée. Un premier sous-ensemble permet de générer une différence de pression, par évaporation et condensation d'un fluide de travail gazeux subissant alors un cycle thermodynamique moteur proche de celui de Rankine. Un second sous ensemble constitué de deux réservoirs de transfert hydro-pneumatique, permet de pressuriser l'eau de mer à une pression suffisante pour être dessalée dans le module membranaire. Enfin un dernier sous-ensemble constitué de deux double-vérins hydrauliques double-effet, permet la récupération de l'énergie hydraulique de l'eau de mer concentrée sortant du module membranaire à haute pression, pour d'une part pressuriser le fluide de travail du dispositif thermique sous forme liquide du condenseur vers l'évaporateur, et d'autre part pour pomper et pré-pressuriser l'eau de mer à dessaler. Ce procédé permet ainsi, à partir d'une source de chaleur basse température à T_h (typiquement de 80°C) et d'un puits de chaleur à T_b (comme celle de l'eau pompée de la nappe, typiquement de 15°C), de produire un travail hydraulique qui *in fine* permet son fonctionnement autonome.

Les premières estimations de performances, obtenues par ce dispositif constitué de deux réservoirs hydropneumatiques de 40 litres et alimenté par 3m² de capteurs solaires plans, montre qu'il est possible de dessaler une eau saumâtre à 6g/l, avec à une productivité de l'ordre de 712 l/jour d'eau douce, soit une production spécifique journalière de 237 litres /m² de capteur et une consommation énergétique spécifique en énergie thermique (SEC) de 4.5 kWh_T/m³ d'eau douce produit. Ces premières évaluations ont démontré le potentiel énergétique de ce concept, avec une consommation spécifique SEC thermique 2 fois plus faible que les procédés actuels de dessalement par osmose inverse considérés comme les plus performants et dont la consommation spécifique est de l'ordre de 10 kWh_T/m³.

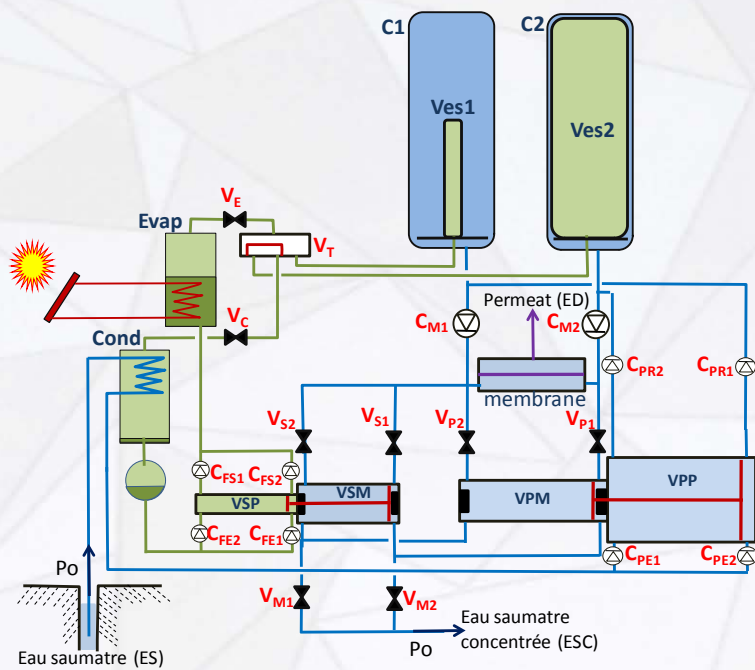
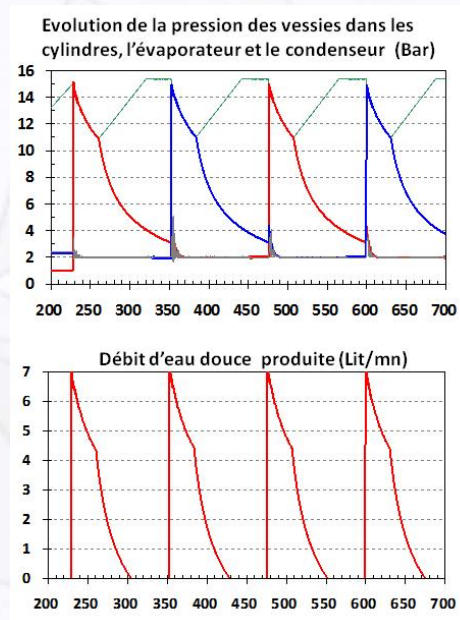


Figure 8 : Schéma de principe du dispositif DEPOTHS pour le dessalement osmotique d'eau saumâtre par chaleur basse température. Evolution cyclique des pressions et production d'eau potable résultante.



3. OPTIMISATION ET MODELES ECONOMIQUES POUR L'ÉNERGIE

Les compétences de l'équipe TES en termes d'analyse mathématique touchent l'optimisation et les applications de la théorie de l'équilibre non coopératif dans la modélisation et l'étude, tant théorique que numérique, des procédés.

3.1. Modélisation et analyse mathématique des marchés de l'énergie

La dérégulation des marchés de l'énergie, et en particulier des marchés de l'électricité, a généré d'importants besoins de modélisation et analyse mathématique. En partenariat avec le Département Osiris de EDF R&D, nous avons réalisé une étude d'un modèle simplifié de marché "pay-as-bid", de type marché de l'ajustement, et avons déterminé la meilleure réponse d'un acteur du marché. Cette meilleure réponse, basée sur une estimation de la demande et sur une évaluation des offres des autres acteurs du marché, a été déterminée de façon totalement analytique, permettant ainsi, non seulement une analyse qualitative de cette meilleure réponse, mais aussi de caractériser les équilibres possibles de ce marché.

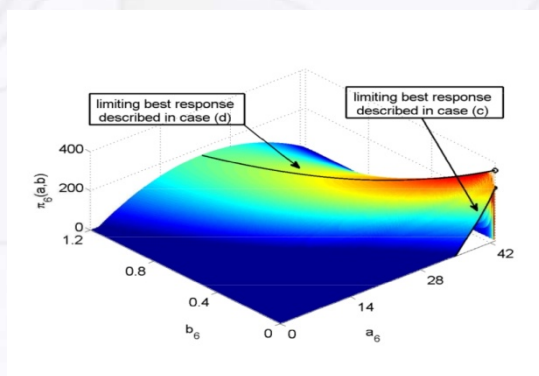


Figure 9 : exemple de surface de meilleure réponse d'un producteur dont l'enchère est caractérisée par une forme quadratique de coefficients a_6 et b_6 .

Le modèle utilisé est de type multi-leader-common-follower dans lequel chaque producteur agissant sur le marché joue un rôle de leader et pour lequel le follower commun est le régulateur du marché. Nous avons montré que, bien que les enchères soient a priori sous forme quadratique, la meilleure réponse exacte est linéaire tandis que, dans la plupart des cas, la meilleure réponse approchée est quadratique.

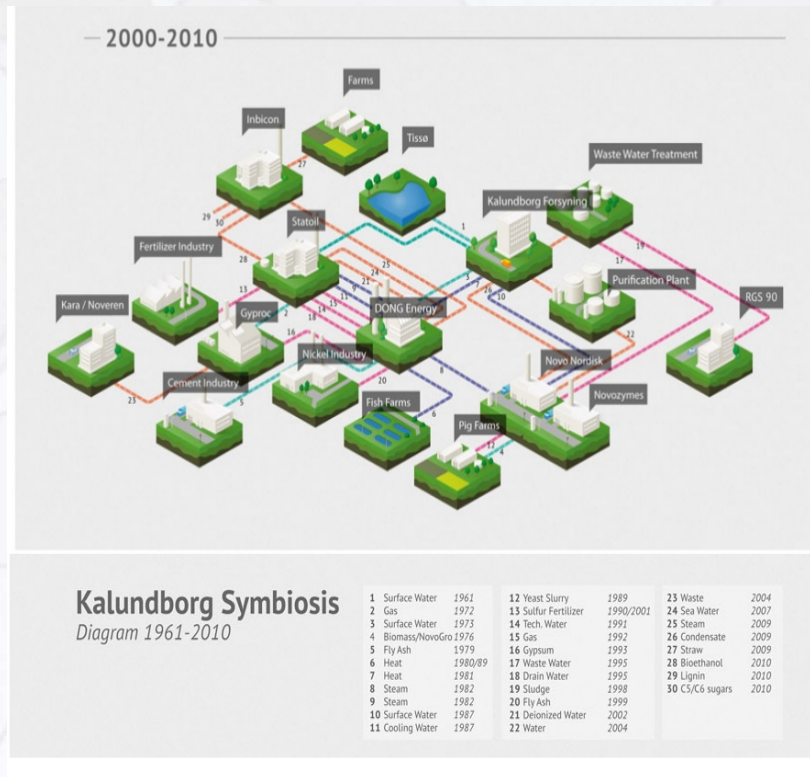
3.2. Optimisation de procédés et écoparcs industriels

L'équipe TES dispose d'une forte expérience dans le domaine de l'optimisation des procédés. Cette optimisation est basée sur une analyse mathématique. Durant la période considérée, deux approches distinctes ont été utilisées afin de déterminer des valeurs optimales des procédés.

Tout d'abord, notre équipe et l'équipe SHPE ont obtenu du laboratoire une action incitative afin de mettre en avant une nouvelle approche de l'optimisation, appelée l'optimisation polynomiale globale. Cette approche, développée ces dernières années au sein de laboratoires de mathématique français et étrangers, s'applique aux problèmes d'optimisation dits "polynomiaux". Il s'agit de problèmes de recherche de minimums d'une fonction polynôme sous contraintes décrites par des polynômes. Ces problèmes polynomiaux sont ensuite transformés en problèmes d'optimisation semi-définie puis traités avec des algorithmes adaptés. L'avantage indéniable de cette approche est qu'elle permet de "certifier" les solutions optimales obtenues. En effet, les méthodes classiques d'optimisation numériques sont, soit basées sur des conditions du premier ordre et dans ce cas elles ne déterminent en fait que des optimums locaux, soit basées sur des approches heuristiques et elles ne déterminent alors rien d'autre qu'une meilleure valeur.

L'optimisation polynomiale globale, non seulement ne détermine que des optimaux globaux, mais de plus permet d'en certifier ce statut global. Nous avons donc voulu appliquer cette méthode d'optimisation à l'optimisation de procédés thermodynamiques, via la notion de cycles thermodynamiques équivalents. Les résultats obtenus, aussi bien sur des cycles de Rankine que sur des cycles Brayton sont excellents et seront très bientôt publiés. Notons qu'il s'agit là d'une grande première internationale puisque que c'est la première fois que cette méthode est appliquée en physique.

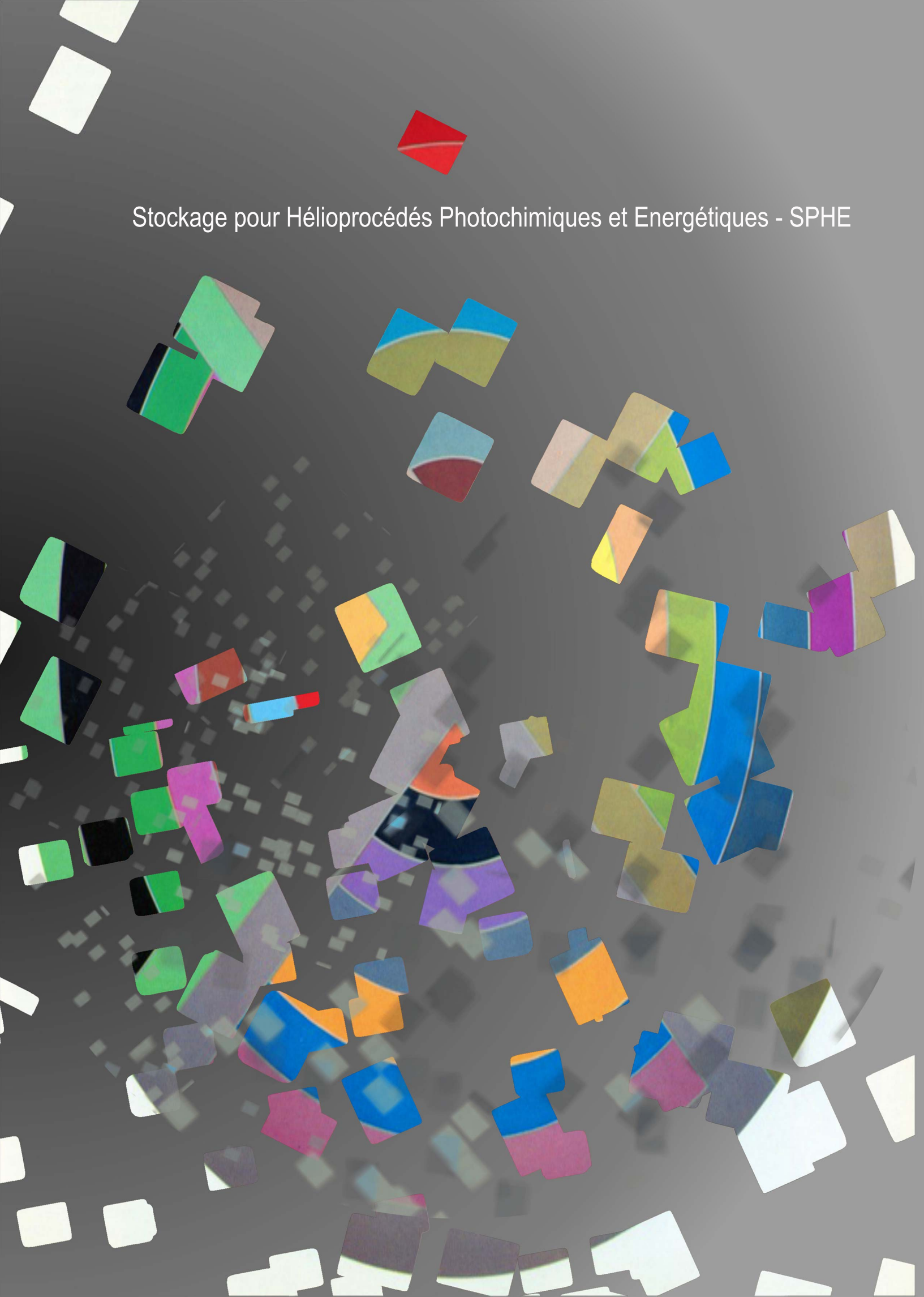
L'autre domaine dans lequel nous avons développé les applications de l'optimisation concerne les éco-parcs industriels. Cette nouvelle façon de constituer des parcs industriels est basée sur la mise en commun, entre entreprises, de "fluides" (eau, vapeur, ammoniac, solvants...) ou énergie, afin de réduire l'impact écologique de la production de ces entreprises. Cette étude a été menée dans le cadre d'un projet "cellule énergie CNRS", en commun avec une équipe de génie des procédés de l'ENSIACET-Toulouse.



Afin que cette approche soit pertinente, elle doit à la fois assurer la réduction de la consommation de "fluides" ou d'énergie, tout en permettant à chacune des entreprises impliquées de réaliser leur production à un coût inférieur à celui qu'elles auraient eu si elle ne s'étaient pas impliquées dans l'éco-parc. Et c'était jusqu'alors un problème essentiel car les méthodes mathématiques utilisées, au niveau international, étaient basées sur l'optimisation multicritères et la détermination de "fronts de Pareto". Les résultats obtenus ne permettaient pas en général d'obtenir un gain pour chacune des entreprises, compromettant ainsi leur future participation à l'éco-parc.

Pour prendre en compte l'aspect non coopératif de ces éco-parcs, nous avons utilisé le modèle dit "multi-leader-multi-follower". Ce modèle constitue un cas particulier de problème d'équilibres de Nash dans lequel le problème d'optimisation (maximisation du revenu, minimisation des coûts) d'un ou plusieurs acteurs est un problème d'optimisation bi-niveaux. Nous avons ainsi pu déterminer, sur des exemples-type, des structurations optimales d'éco-parcs dans lesquels, d'une part chacune des entreprises impliquées aura un gain significatif en participant à l'éco-parc et d'autre part permettant de diminuer de façon très importante la consommation globale de fluides/énergie de l'éco-parc. Un projet ANR JCJC a été déposé afin de prolonger ce travail.

Stockage pour Hélioprocédés Photochimiques et Energétiques - SPHE



Stockage pour Hélioprocédés Photochimiques et Energétiques - SPHE

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable : V. Goetz, (DR CNRS)

Permanents : X. Py (PR UPVD), D. Sacco (PR UPVD), P. Neveu 50% (PR UPVD), G. Plantard (MDC UPVD), R. Olives (MDC UPVD), Q. Falcoz 50% (MDC UPVD), N. Sadiki (Conv. Educ. Nat.), G. Hernandez 50% (AI CNRS), J.M. Mancaux (IGE UPVD)

Non permanents :

Post doctorants : F. Delaleux (12 mois, 2012/2013), F. Motte (12 mois, 2012/2013)

Doctorants :

(1) thèses soutenues : A. JeanJean (10/06/2013), A. Meffre (27/06/2013), S. Jacob (22/11/2013), K. Elatmani Co-tutelle (15/06/2013), A. Kéré (14/03/2014), G. Dejean (12/09/2014), M. Brienza Co-tutelle (12/03/2015), M. Kacem (07/07/2015), M. Miguet (20/11/2015), J.F. Hoffmann (03/12/2015)

(2) thèses en cours : H. Espargillière (02/2013), T. Nahhas (03/2013), A. Rosset Co-direction (09/2013), C. Télégang Co-tutelle (09/2013), C. Zhou Co-direction (04/2015), E ; Kenda Co-Tutelle (09/2013), T. Fasquelle Co-direction (10/2014), Y. Seshie Co-tuelle (09/2013), A. Benberrah Co-direction (03/2014), C. François Co-direction (10/2014), N. Lopez-Ferber Co-direction (11/2015)

CDD recherche : J.M. Mancaux (18 Mois 2011/2013)

Mots clés

Stockage ; Oxydation Avancée ; Eau ; Energie ; Déchets.

Les thèmes

Stocker l'énergie à haute température et améliorer l'impact environnemental des centrales solaires.

Traiter l'eau par oxydation avancée.

Les collaborations

Nationales

- S. Chiron (HSM, Montpellier), S. Brosillon (IEM, Montpellier), N. Wery (LBE, Narbonne), C. Calas (Images, Perpignan), F. Maury (Cirimat, Toulouse), J. Pruvost (GEPEA, Nantes), J.F. Cornet (Institut Pascal, Clermont Ferrand), A ; Nzihou (Rapsodee, Albi), C. Bessada (CEMHTI, Orléans), Dupont C. (CEA, LITEN, LTB, Grenoble), J. Walker (Arkéma, Lyon), M. Muselli (SPE, Corse), F. Delaleux (CERTES, Lieusaint), B. Cagnon (ICMN-CRMD, Orléans), O. Vidal (ISterre, Grenoble), F. Ricci (Art-Dev, Montpellier), J.-F. Henry, M. Chirtoc (GRESPI/LTP, Reims).
- Y. Jaegger (Véolia, Montpellier), C ; Bourdil (EDF, Paris), G. Jeangros (Aqylon, Paris), A. Meffre (ETC, Perpignan), Da Silva Perez D. (FCBA, Pôle NMA, Grenoble), D. Rochier (Exosun, Mansle).

Internationales

- J. Blin (2iE-Cirad, Burkina Faso), S. Bufo (Univ. Basilicata, Italie), B. Rhouta (Univ. Marrakech, Maroc), L. Cabeza (GREa, Univ. Lleida, Espagne), D. Yamegueu (LESEE-2iE, Burkina Faso), A. Romagnoli (NTU, Singapour).
- N. Calvet (Masdar Institute, EAU)

Contrats

- ANR Stock-E: « SACRE », 2010, 42 mois (Partenaire).
- Projet Européen China-EU « ICARE », 2010, 60 mois (Partenaire)
- Contrat CNRS Institut technologique FCBA n° 0599822010, 2011, 36 mois.
- Projet Européen 7 ième PCRD: « OPTS », 2011, 36 mois (Partenaire).
- Contrat CNRS-EDF n° 62893 : 2012, 36 mois.
- Contrat CNRS-Aqylon-EDF n°87698 + Avenant n°1 et n°2, 2012, 36 mois.
- Contrat CNRS-Véolia n°84294, 2012, 36 mois.
- ANR SEED: « DRYRSP », 2013, 48 mois (Coordinateur).
- Communauté de Travail des Pyrénées: 2013, (Coordinateur).
- Projet DEFI CNRS « PaleoStock », 2013, 12 mois (Coordinateur)

- Contrats de collaboration de recherche CNRS-Université de Basilicata n°CT 085385 et n°CT 094167 ; 2012 + Avenant de prolongation d'un an en 2013, 18 mois.
- Chercheur d'Avenir Région LR : « Hybridation procédés membranaires AOPs » ; 2013, 24 mois (Coordinateur).
- Contrat Européen H2020, « SOLAREUROMED », 2013, 48 mois (Partenaire)
- PHC Toubkal Franco-Marocain n°30339QC: « Photocatalyseurs sur argiles naturelle » ; 2014, 36 mois (Partenaire).
- Contrat Européen H2020, « INPATH-TES », 2015, 36 mois (Partenaire).
- Defi-ENRS - ReMinER, 2014, 48 mois (Partenaire)
- Contrat de collaboration de recherche CNRS-IRD n°134844, « Isote-Ph7 », 2015, 6 mois (Partenaire).

Références

14, 15, 21, 27, 28, 29, 38, 48, 58, 67, 71, 72, 74, 79, 83, 89, 118, 130, 132, 142, 144, 206, 230, 249, 250, 251.

Rapport scientifique

INTRODUCTION

L'eau et l'énergie sont les deux matières premières indispensables au développement de la communauté humaine. Elles sont étroitement liées, fortement interdépendantes et les avancées, nouveaux développements, législations prises dans l'un de ces domaines se répercutent directement ou indirectement sur l'autre. Si la quantité d'eau nécessaire pour produire de l'énergie dépend du type de production énergétique choisi, il est dans tous les cas essentiel de minimiser celle-ci tout particulièrement dans les zones de stress hydrique où l'énergie est en concurrence directe avec d'autres utilisateurs (irrigation, industries, eau potable,...). Les eaux usées, auparavant considérées comme « déchets », commencent aujourd'hui à être envisagées comme une ressource d'intérêt pour la production de combustible ou la récupération de chaleur. Leur revalorisation pour des usages comme l'irrigation constitue un gain énergétique mais aussi économique non négligeable. Au-delà d'exemples particuliers, l'ensemble eau-énergie-déchets constitue un cadre tout particulièrement favorable à la mise en application de l'économie circulaire qui abordée sous le prisme de l'énergie solaire, conduit à la notion d'éco-technologies solaires. Celle-ci définit l'axe prioritaire numéro 4 du Labex SOLSTICE piloté par le laboratoire Promes, et constitue le cadre général de la démarche adoptée au sein de l'équipe SHPE. L'objectif assumé comme appliqué est de tirer partie de la valeur ajoutée de l'association de la ressource solaire avec des éléments du triptyque eau-énergie-déchets. C'est en s'appuyant sur des collaborations, notamment dans le domaine spécifique de la valorisation des déchets (Rapsodee Mines d'Albi, partenaire de Solstice), que nous développons une approche basée sur le génie des procédés et matériaux et qui se veut fortement pluridisciplinaire. Au regard de cet objectif d'ordre général, deux thématiques sont aujourd'hui tout particulièrement étudiées.

La première s'inscrit dans un ensemble de propositions qui ont pour vocation à améliorer l'impact environnemental des centrales solaires à concentration qui constituent « le cœur de métier » du laboratoire PROMES. L'activité centrale repose sur le développement d'un stockage d'énergie haute température basé sur la valorisation de déchets. Elle est complétée par différentes approches qui relèvent de la triangulation eau-énergie-déchets : diminuer la consommation d'eau des centrales qui constitue l'un des points critiques, tester des fluides de transfert durables. La seconde thématique qui s'inscrit dans la filière du traitement de l'eau est l'oxydation avancée par voie solaire d'effluents contenant des agents pathogènes et/ou des polluants chimiques. Ce procédé avantageusement associé à la séparation par adsorption offre l'opportunité unique d'améliorer le niveau sanitaire d'un effluent considéré comme un déchet à coûts énergétiques nuls en vue d'une réutilisation des eaux par exemple à des fins d'irrigation.

Les questionnements scientifiques soulevés par ces actions de recherche seront détaillés dans les différents sous-thèmes. Néanmoins au cours de la période 2013-2015, cette approche a permis d'obtenir des avancées significatives concrétisées notamment par : (i) la création de la Startup EcoTechCeram (ETC) par Antoine Meffre ancien doctorant de l'équipe, lauréat du Concours Mondial de l'Innovation et dont l'objectif est la production de céramiques à partir de différents matériaux en fin de cycle de vie : déchets amiantés, cendres volantes, laitiers de la sidérurgie, ... ; (ii) la mise en place par Véolia d'une installation échelle 1, directement issue d'une collaboration (thèse Cifre) et assurant une production d'eau potable à partir d'une nappe phréatique polluée par des composés organiques volatiles. L'eau potable est obtenue par séparation sur colonne d'adsorbant. Cette étape s'inscrit dans le cadre des recherches menées sur le développement d'une filière durable de traitement de l'eau incluant la séparation, la régénération de l'adsorbant par voie solaire et la minéralisation des polluants par oxydation avancée.

Sommaire

1. Stocker l'énergie haute température et améliorer l'impact environnemental des centrales solaires.

1.1. Céramiques haute température issues de déchets

1.2. Eco-fluide innovant pour CSP et stockage thermocline.

1.3. Minimiser la consommation d'eau dans les centrales

2. Traiter l'eau par oxydation avancée

2.1. Oxydation par voie solaire de micro-polluants et d'agents pathogènes

2.2. Filière durable de production d'eau potable

2.3. Matériaux pour photo-activation dans le domaine du visible

1. STOCKER L'ÉNERGIE HAUTE TEMPÉRATURE ET AMÉLIORER L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES CENTRALES SOLAIRES.

1.1. Céramiques haute température issues de déchets.

Le développement mondial estimé des centrales électrosolaires thermodynamiques en vue de la transition énergétique est de l'ordre de 10% du mix en 2050. Sur le plan technologique, cet objectif peut être aisément relevé par le CSP dont les réalisations telles qu'Andasol ou Gemasolar ont largement démontré la maturité. Cependant, les récentes études d'analyse de cycle de vie ou de besoins correspondant en ressources minérales ont démontré que l'empreinte environnementale de ces technologies peut être avantageusement réduite et que certaines ressources pourraient être limitantes ou fortement impactées. C'est en particulier le cas du stockage en chaleur sensible à base de sels de nitrate fondus, historiquement mis au point à Themis et aujourd'hui appliquée à toutes les centrales CSP. Ce stockage thermique représente 20% de l'empreinte environnementale du procédé et les enjeux de 2050 induisent un dépassement de la production mondiale de nitrates naturels. Ce constat a conduit le laboratoire à proposer une nouvelle approche dans le cadre du programme Solstock visant à remplacer la majeure partie de ces sels par des céramiques recyclées issues de déchets. Divers déchets industriels inorganiques ont été ainsi expérimentés au cours des projets ANR Solstock, SACRE et SESCO et des programmes Européens OPTS et Eurosunmed: déchets amiantés, cendres volantes (de centrale thermique au charbon ou d'incinérateur de déchet), mâchefers, laitiers sidérurgiques. Ces déchets sont portés à 1400°C puis soumis à un refroidissement contrôlé de manière à obtenir la structure cristalline appropriée et former des modules de stockage (Figure. 1) favorisant les échanges thermiques avec les fluides caloporteurs tout en minimisant les pertes de charge. Malgré les besoins énergétiques du traitement du déchet, l'application de stockage haute température visée permet d'avoir des temps de retour environnementaux inférieurs à 2 ans. Une analyse de cycle de vie comparative entre la technologie de stockage conventionnelle et l'alternative proposée a été effectuée et démontre le bien fondé de la démarche. Les laitiers étant initialement produits à l'état fondu, ces coproduits présentent un avantage supplémentaire. Les céramiques ainsi obtenues ont été caractérisées en termes de propriétés thermophysiques et thermomécaniques. Elles présentent des propriétés d'usage comparables aux céramiques de synthèse commerciales telles que la mullite et des propriétés thermomécaniques exceptionnelles en termes de tenue à la fatigue au cyclage et de résistance aux chocs thermiques jusqu'à plus de 1000°C. Cette étude a été l'occasion d'initier, en collaboration avec le GEMH (Limoges), une nouvelle activité au laboratoire concernant la caractérisation des céramiques par échographie ultrason et émission acoustique. Les céramiques de stockage recyclées ont aussi été étudiées en termes de compatibilité avec les fluides de transfert (huiles, sels fondus, air chaud atmosphérique ou sous pression) et testées à l'échelle pilote selon différentes géométries.

Sur le plan industriel, le gisement en déchets inorganiques est très largement supérieur aux besoins en matériaux de stockage et les céramiques obtenues sont 4 à 1000 fois moins coûteuses que les produits de synthèse du marché.

Très récemment, cette thématique de recherche a été étendue à la formulation en exploitant non plus un seul déchet initial mais un mélange de coproduits complétés éventuellement de produits naturels. C'est le cas des matériaux développés pour le projet CSP4Africa en collaboration avec le 2iE pour lesquels des mélanges de cendres de foyer de centrale thermique au charbon, de chaux éteinte de l'industrie de l'acétylène et la latérite sont exploités.

Dans un autre registre, la conductivité thermique des céramiques de stockage en chaleur sensible (notamment les céramiques recyclées) est souvent faible, de l'ordre de 1.5 W/(m K). Les SiC étant reconnues comme présentant de fortes conductivités à haute température, la démarche a été appliquée à la formulation visant à élaborer des céramiques contenant du SiC 100% issues de coproduits industriels. Ce sujet émergent a déjà permis d'obtenir des céramiques 30% SiC - 70% Mullite (Figure 2) à partir de déchets exclusivement tout en réduisant favorablement de 20% la température de synthèse.

Ces travaux ont été primés en 2011 (prix des Techniques innovantes pour l'Environnement Pollutec-Ademe), en 2015 (prix scientifique du pôle de compétitivité DERBI) et dans le cadre du Concours Mondial de l'Innovation CMI-1 2014 et CMI-2 2015 pour la Start-Up "Eco-Tech Ceram" créée par l'ex-doctorant du programme SESCO.



Figure 1 : Module de stockage thermique en céramique issue de coproduits inorganiques industriels.

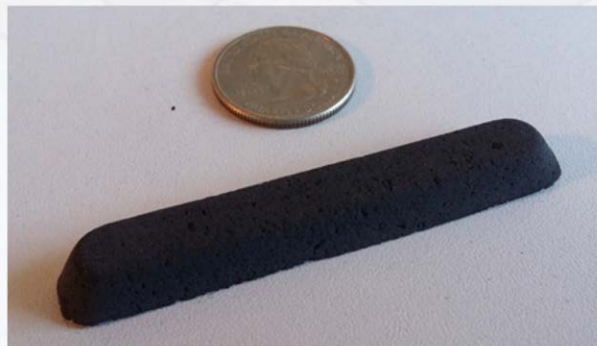


Figure 2 : Céramique 30% SiC - 70% Mullite élaborée à partir de déchets industriels.

1.2. Eco-fluide innovant pour CSP et stockage thermocline

Les céramiques élaborées à partir de déchets industriels apportent une solution durable à la question du solide capable d'assurer un stockage par chaleur sensible de grande dimension et susceptible de travailler à des températures de plusieurs centaines de degrés °C. L'air est aujourd'hui le fluide de transfert (HTF) qui permet d'envisager de faire fonctionner des solutions de stockage jusqu'à des températures de 800°C. Les sels fondus sont couramment utilisés comme moyens de stockage dans les centrales solaires et les huiles thermiques synthétiques sont mises à contribution comme HTF dans de très nombreuses installations qui atteignent des températures de 400°C. Aujourd'hui l'utilisation des cycles ORC pour une production d'électricité par la voie du solaire thermique permet d'envisager des installations fonctionnant à température modérée, de l'ordre de 200°C, tout en garantissant des rendements acceptables, ce qui implique de fait un très bon compromis technico-économique. Dans cette gamme de température l'huile végétale représente un candidat de choix comme HTF durable. Associée aux céramiques issues de déchets, mais aussi à des roches naturelles qui deviennent compatibles avec ces niveaux de température, l'huile végétale permet de combiner un coût de fonctionnement faible avec un bilan environnemental nécessairement favorable. Déterminer, sur la base de caractérisations physico-chimiques, de tests de vieillissement et de compatibilité (Thèse de J.F. Hoffmann), le potentiel réel des huiles végétales a constitué l'un des objectifs de recherche. Il s'inscrit en effet pleinement dans la volonté de mettre en place des solutions innovantes pour améliorer l'impact environnemental des centrales solaires. Sept huiles végétales : colza ; soja ; tournesol ; palme ; coprah ; coton ; jatropha ; représentant plus de 90% de la production mondiale aujourd'hui estimée à plus de 180 millions de tonnes ont été soumises à une série de tests et caractérisations à des températures allant jusqu'à 250°C. Ceci a permis de générer une banque de données jusqu'alors inexistante à ces niveaux de température : la conductivité thermique ; la chaleur spécifique (Figure. 3) ; la viscosité dynamique ; la masse volumique ; la stabilité thermique et l'évolution de la composition en acide gras avant et après vieillissement à 250 °C sur des périodes de plusieurs mois ; ont été systématiquement déterminés et traduits sous la forme de corrélations en fonction de la température. Sur l'ensemble de ces critères aucun point bloquant n'a été mis en évidence. Les huiles végétales et plus particulièrement l'huile de colza apparaissent aujourd'hui comme des HTF pertinents dans le cas de température de fonctionnement ne dépassant pas les 250°C. Au-delà de l'acquisition d'un ensemble de corrélations, ce travail a permis de dégager une relation entre la stabilité thermique -T3- (Figure 4) d'une huile et son indice d'acide, grandeur très facilement accessible qui peut être considérée comme un paramètre permettant de définir le renouvellement d'une partie de l'huile dans une installation en fonctionnement.

Les huiles végétales présentent une très bonne compatibilité physicochimique avec divers matériaux de stockage, qu'il s'agisse de roches naturelles ou de céramiques élaborées à partir de déchets. Ceci permet d'aboutir à un ensemble cohérent pour la définition d'un stockage thermocline sur lit de roche (DMT) regroupant avantage économique et compatibilité environnementale. Réalisé avec une seule cuve (ce qui lui permet d'être compétitif économiquement) ce stockage impose néanmoins une maîtrise stricte des échanges thermiques entre le fluide de transfert et le solide. Ceci afin de garantir en sortie de stockage un niveau de température qui soit compatible avec l'utilisation souhaitée (cycle ORC). Afin de disposer d'un outil de dimensionnement, un système thermocline d'une capacité de stockage de 10 kWh (Figure.5) a été conçu mis en service et testé.

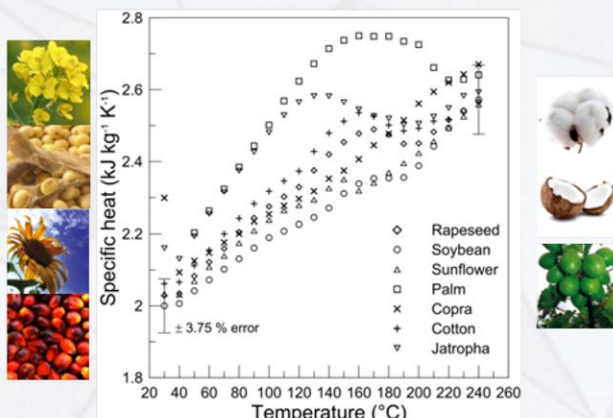


Figure 3 : Chaleurs spécifiques des huiles fonction de la température.

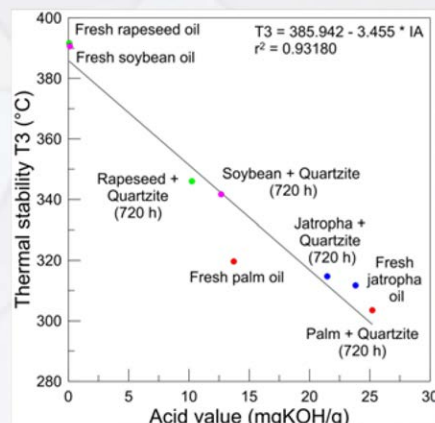


Figure 4 : Stabilité thermique des huiles en fonction de l'indice d'acide.

Cette installation permet d'effectuer des cycles de charges et de décharges sur des périodes allant de 1 à 5 heures. Conçu pour travailler dans une gamme allant de 150°C à 220°C, ce pilote a été expérimenté avec l'huile de colza comme fluide de transfert et le quartzite comme garnissage. Le pilote a permis de caractériser le fonctionnement thermique du réservoir pour une série de conditions opératoires qui se déclinent plus particulièrement en termes de tailles des particules du garnissage et de vitesse d'entrée du fluide. Cette dernière est le paramètre clé qui conditionne la taille de la zone thermocline, qui correspond à la zone de fort gradient de température. C'est en effet l'établissement d'un thermocline ou front de température à l'intérieur du réservoir (Figure. 6) qui garantit une température de sortie suffisamment haute et stable conduisant ainsi à un système de stockage efficace. Ceci n'est effectif que dans le cas de régimes fortement laminares, pour des nombres de Reynolds de l'ordre de la dizaine correspondant à des vitesses de l'ordre du mm par seconde. Dans le meilleur des cas, pour ce démonstrateur on parvient à atteindre une efficacité de l'ordre de 70% correspondant à une hauteur de thermocline de 0.8m. 70% de la chaleur initialement stockée à 210°C est ainsi délivrée à une température supérieure à 200°C.

La compréhension d'un système thermique passe par l'expérimentation mais également par la modélisation. Dans le cas d'un réservoir travaillant selon le principe du thermocline, un formalisme 1D est suffisant pour rendre compte des profils de température dans le fluide selon le sens d'écoulement. Une discrétisation des particules solides n'est pas nécessaire sous réserve de respecter un nombre de Biot suffisamment faible. Un modèle 1D rendant compte de deux phases (liquide et solide) a été validé sur la base de comparaisons systématiques expérience/simulation portant sur des grandeurs locales (profils de température dans le réservoir, à la sortie de celui-ci), mais aussi sur l'efficacité thermique du stockage. La pertinence de cette modélisation a par ailleurs été confirmée via la comparaison avec des résultats issus des expérimentations à grande échelle menée au laboratoire Sandia et à la centrale solaire Solar One (USA).



Figure 5 : Démonstrateur (avant isolation). 10 kWh de stockage correspondant à 500 kg de quartzite, HTF = huile de Colza.

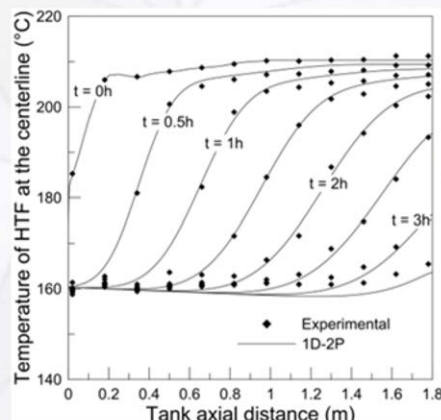


Figure 6 : Profils de températures axiales expérimentaux et simulés, phase de déstockage. Particules de 15mm de diamètre, débit = 20 10⁻³ kg/s.

L'ensemble de cette approche est actuellement étendue à d'autres couples HTF/solide avec comme objectif de disposer d'un panel de solutions maîtrisées qui permettront de proposer des stockages thermoclines adaptés sur l'ensemble de la gamme de température des CSP mais aussi aux ressources disponibles localement. Le latérite abondamment disponible dans le sol africain est ainsi étudié comme solide de stockage dans le cadre d'une coopération avec le 2iE (Thèse d' E. Kenda). Le granit très présent dans le sous-sol égyptien est testé dans le cadre du projet Européen SolarEuromed. (Thèse de N. Tamar). La compatibilité des céramiques issues de déchets avec les fluides de transfert « plus conventionnels » que sont les sels fondus et les huiles thermiques synthétiques est également caractérisée sur un banc d'essai dédié. Enfin, les travaux menés sur le stockage thermocline sont poursuivis avec l'intégration d'un réservoir au sein d'une boucle solaire complète installée à Odeillo dans le cadre de l'Equipex SOLSTICE (Thèse inter-équipe de T. Fasquelle).

1.3. Minimiser la consommation d'eau dans les centrales.

Les centrales électriques industrielles à champ de concentrateurs solaires (CSP) fonctionnent sur la base de cycles de Rankine. Elles bénéficient d'un retour d'expérience industriel de plus de 30 ans et sont depuis une dizaine d'années l'objet d'un fort déploiement mondial. Le système de refroidissement du condenseur du cycle thermodynamique est identifié depuis quelques années comme un verrou technologique majeur. Pour chaque MW électrique produit, de l'ordre de 2 MW thermiques doivent être évacués à 55°C dans l'environnement. Ces procédés étant destinés à être implantés en zones arides, cette température de condensation est souvent trop proche de la température ambiante. Actuellement, cette chaleur fatale est évacuée à l'aide soit d'une tour humide responsable d'une forte consommation d'eau (3.7 m³/MWh) ou soit d'aérothermes responsables d'une baisse de rendement du cycle et d'une forte consommation électrique. En zone aride, la ressource en eau est trop précieuse et peut présenter un conflit d'usage majeur alors que les aérothermes rendent le procédé tributaire de la température ambiante. Dans le cas des centrales fonctionnant à plus basse température avec des cycles organiques, le rendement est d'autant plus impacté par l'efficacité du refroidissement au niveau du condenseur. Le développement de systèmes de refroidissement sec performants s'avère donc primordial pour le déploiement de telles technologies dans les régions fortement ensoleillées. L'objectif est donc de concevoir et de valider un système innovant permettant d'évacuer la chaleur de condensation sans consommation d'eau, de sous refroidir le cycle en dessous de sa température sèche pour s'affranchir de la température ambiante et le cas échéant de produire de l'eau par condensation nocturne de l'humidité de l'air (Thèse d'H. Espargillière, projet ANR DryRSP). L'approche étudiée au sein du programme DryRSP consiste à exploiter le champ solaire de la centrale (qui ne représente pas moins de 50% de son investissement) en tant que macro-échangeur de chaleur. On bénéficie ainsi d'une surface d'échange considérable disponible le jour comme la nuit pour des échanges convectif (avec l'air ambiant) et radiatif (avec l'espace à 3 K via la fenêtre atmosphérique). Cette technologie a été brevetée par les deux partenaires CNRS et Exosun du programme ANR.

Bénéficiant des travaux historiques de Félix Trombe concernant le refroidissement radiatif des surfaces terrestres par rayonnement infra rouge dans la fenêtre atmosphérique 8-14 μm , les partenaires du projet ont tout d'abord caractérisé les surfaces de miroir tant traditionnelles qu'innovantes (Figure 7). Ces caractérisations sont réalisées sur des surfaces neuves mais aussi sur des surfaces soumises à des procédures de vieillissement accéléré. On démontre ainsi que les miroirs en verre traditionnels présentent déjà des performances adaptées et supérieures à celles des miroirs métalliques mais que les films réfléchissants présentent une émissivité élevée sur toute la bande spectrale concernée. Ces surfaces ainsi mises en œuvre, tant en vue de concentrer le rayonnement solaire, que de dissiper les chaleurs fatales du condenseur doivent être aussi associées à un échangeur de chaleur couplé au fluide caloporteur (Figure 8). Des circuits de fluide caloporteur innovants sont ainsi intégrés en face arrière des surfaces réfléchissantes conventionnelles. La maîtrise des transferts thermiques couplés nécessite l'optimisation des circuits afin de dissiper au mieux la chaleur sur l'ensemble des optiques. L'analyse thermodynamique et l'approche constructale s'avèrent pertinentes pour mener à bien cette optimisation. Il s'agit là d'un vaste champ d'étude qui reste encore à pleinement explorer. En découlent des optiques innovantes qui sont aussi testées dans différentes configurations météorologiques. On peut ainsi mieux justifier de l'intégration des nouveaux matériaux dans la conception des champs solaires pour CSP, intégration qui reste pour le moment plutôt lente.

Sur la base de la technologie de concentration type Fresnel linéaire, une comparaison est en cours entre la configuration la plus simple type tube-ailette et celle plus innovante intégrant un échangeur structuré type « roll bond ». Les expérimentations sont réalisées dans des conditions climatiques diverses (Perpignan, Ajaccio, Burkina-Faso) et selon des modes variés (dissipation thermique avec fluide circulant, sous refroidissement statique pour production d'eau). Les résultats obtenus, tant expérimentaux que simulés, démontrent que l'approche proposée permet effectivement de dissiper la chaleur de condensation du cycle sans consommation d'eau et sans impacter le rendement du procédé. Sur le site de Perpignan qui ne présente pas les conditions météorologiques optimales pour les échanges radiatifs, on obtient une puissance moyenne dissipée de l'ordre de 50 W/m² lors d'expérimentations nocturnes, avec des pics à 80-90 W/m² dans les conditions les plus favorables. Les estimations des besoins démontrent que la chaleur fatale à dissiper représente de l'ordre de 250 W/m², besoins souvent déjà couverts par les échanges convectifs. Le refroidissement radiatif peut donc arriver en complément et permettre un sous-refroidissement au bénéfice du rendement de cycle. Lorsque le concentrateur n'est pas alimenté par le

fluide de transfert venant du condenseur, la surface peut alors être sous-refroidie et si les conditions atmosphériques le permettent condenser l'humidité de l'air pour produire alors de l'eau douce. Cette dernière fonctionnalité, spécialité du laboratoire SPE, est actuellement étudiée expérimentalement sur le site de Vignola.

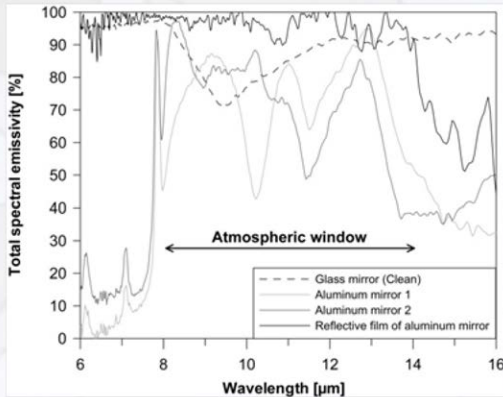


Figure 7 : Emissivité spectrale comparée des surfaces réfléchissantes conventionnelles et innovantes.

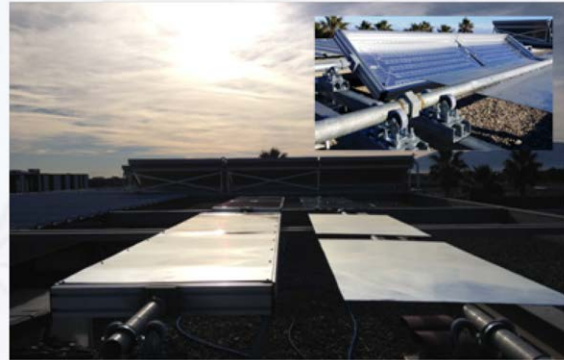


Figure 8 : Prototype expérimental de refroidissement radiatif intégrant en face arrière un échangeur de chaleur.

Si le froid est essentiellement produit la nuit par effet radiatif, il doit alors être stocké et utilisé en journée pour assurer la fonction de refroidissement souhaitée (ou pour condenser l'humidité et ainsi produire de l'eau douce). La gestion optimisée des déphasages entre les besoins et la production de froid renouvelable conduit alors à repenser l'intégration du stockage dans la centrale solaire. Dans ce cadre, le stockage par matériau à changement de phase peut constituer un atout intéressant du fait de la forte densité énergétique ainsi que de sa température autorégulée. Néanmoins, compte tenu des faibles valeurs de conductivité thermique de ces matériaux, de l'ordre de 0.24 W/(m K) , l'intensification des transferts par ailettes ou par ajout de matériaux conducteurs est un préalable nécessaire à la conception d'un réservoir. Des études d'optimisation sont actuellement menées au sein du programme DryRSP sur la base de l'analyse des irréversibilités au sein du matériau au cours des phases de stockage et déstockage en fonction de la forme géométrique des ailettes (Figure 9). Ces travaux complètent à une autre échelle les études précédentes menées sur les composites PCM/graphite.

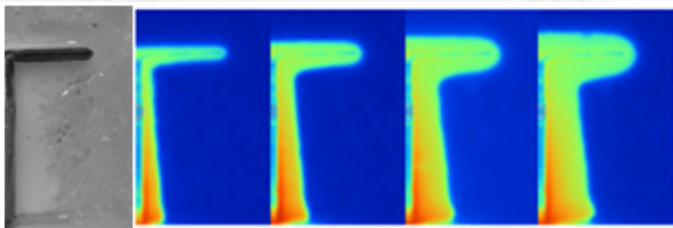
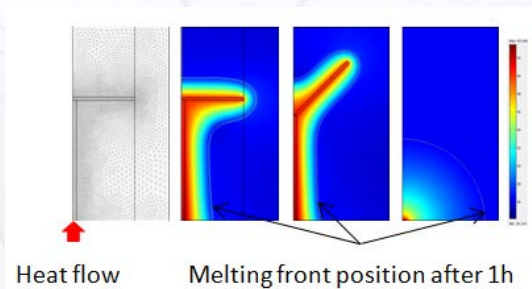


Figure 9 :
a: Images IR de la fusion d'un composite dans le cas d'une ailette en forme de T (photographie de gauche).



b : Comparaison de simulation numériques de fusion de PCM dans le cas de différentes formes d'ailettes ou de composite graphite/PCM.

2. TRAITER L'EAU PAR OXYDATION AVANCEE

2.1. Oxydation par voie solaire de micro-polluants et d'agents pathogènes

La littérature scientifique est aujourd'hui très abondante sur le sujet du traitement de la pollution par oxydation avancée (AOP). Sensiblement moins importante pour les expériences menées en conditions d'irradiation solaire réelle, elle se raréfie véritablement sur le sujet des effluents complexes. Ceci est la conséquence des difficultés analytiques imposées par ce type d'expérimentations qui demandent in fine d'être capable d'assurer la détection de micropolluants présents dans des matrices complexes à des concentrations environnementales ; ce qui définit une thématique de recherche en tant que telle. Si la minéralisation des micro-polluants constitue le processus physico-chimique lié à l'oxydation avancée, la finalité de toute opération de dépollution et d'abaisser le niveau de toxicité de l'effluent grâce au traitement appliqué. Là aussi, compte tenu des niveaux de concentrations mis en jeu, les méthodes standardisées de mesure de toxicité (telle que Microtox) sont souvent très loin d'être adaptées et des techniques biologiques spécifiques permettant une mesure de l'activité ostrogénique, de la génotoxicité, sont les outils pertinents pour juger de l'efficacité du traitement. Assurer le suivi des différents micropolluants présents dans un effluent, être capable de quantifier un niveau de toxicité n'en reste pas moins un objectif qu'il est impératif de chercher à atteindre afin de pouvoir confronter les procédés d'oxydation avancée (solaires) aux applications pour lesquelles ils sont destinés à moyen terme. Cette démarche a donc été réalisée en procédant par étapes successives et par l'intermédiaire, lorsque nécessaire, de collaborations fortes avec des laboratoires tels que Hydrosience et l'Institut des Membranes qui disposent des compétences analytiques requises.

Une première étape a consisté à effectuer le suivi d'un perturbateur endocrinien spécifique, utilisé comme marqueur de pollution, le 17β œstradiol, au sein d'un effluent collecté à la sortie liquide d'une station d'épuration. Ces essais ont été réalisés pour la majeure partie en condition extérieure avec l'un des deux bancs d'essai solaire disponibles à PROMES. Ils ont également permis d'étendre le domaine d'expertise de l'équipe au-delà de la photocatalyse hétérogène solaire, aux procédés d'oxydation avancée en phase homogène de type photo-fenton (Thèse de M. Brienza). Les essais avec le peroxymonosulfate comme promoteur d'agent oxydant associé aux ions ferreux (Fe^{2+}) comme catalyseur ont été privilégiés. La génération de radicaux sulfates présente en effet l'avantage d'une sélectivité accrue (par rapport aux radicaux hydroxyles), l'utilisation de réactifs moins coûteux et dont la manutention est facilitée (réactif solide), ceci tout en conservant l'intérêt de l'oxydation en phase homogène qui permet d'obtenir des cinétiques de minéralisation élevées. Dans un deuxième temps des séries d'expérimentations en phase homogène et hétérogène ont été effectuées sur des mélanges de plusieurs polluants injectés par dopage au sein d'une solution. Qu'il s'agisse d'un « cocktail » de pesticides (Clothianidin + Mesotrione + Bifenthrin) ou de produits pharmaceutiques (Diclofenac + Carbamazépine + Sulfaméthazole) mélanges représentatifs d'un très large spectre de polluants, les AOP s'avèrent être un outil efficace pour leur minéralisation. C'est un travail à l'échelle du laboratoire sur une quinzaine de litre mais toujours en condition extérieure et effectué directement sur une eau prélevée en sortie de station qui a clôturé cette partie de notre activité. Sur plus de 60 micropolluants qui sont regroupés (Fig. 1) selon leur appartenance à une famille (antibiotique, antidépresseurs, anti-inflammatoire, produit hormonaux, pesticides, ...) et initialement détectés dans l'effluent, une très grande majorité a soit totalement disparue, soit été fortement altérée après quelques heures sous irradiation solaire en présence d'oxydant.

Ce résultat démontre que le principe d'oxydation avancée appliqué à une matrice complexe, donc nécessairement chargée en divers produits organiques (30 mg/l), en bicarbonate et en nitrate, en ions de différentes formes (chlore, calcium, sodium et potassium)...., correspond à une réalité pour éradiquer de nombreux micropolluants présents à des concentrations très inférieures au $\mu g/l$. Cette suppression permet comme cela a été quantifié d'améliorer la compatibilité environnementale de l'effluent en abaissant par exemple son activité de perturbateur endocrinien. Au-delà de cette démonstration de principe l'objectif est à présent de qualifier la performance avec une installation de petite taille positionnée sur site sur une échelle de temps de fonctionnement de plusieurs mois.

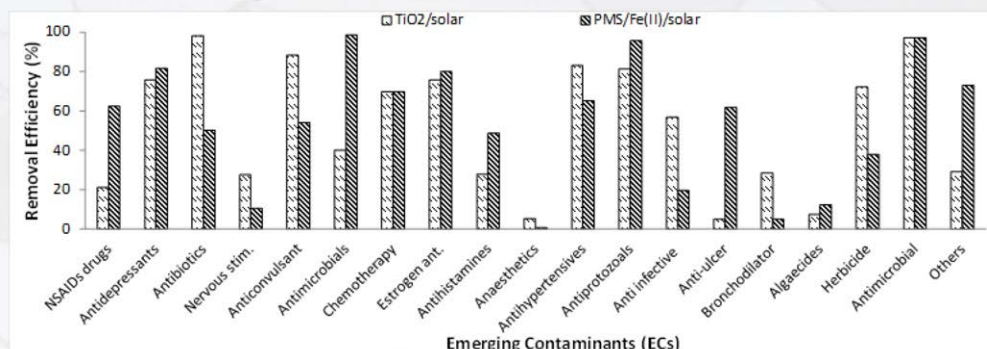


Figure 10 : Famille de contaminants émergents éliminés par le principe d'oxydation avancée par voie solaire (TiO₂-UV solaire ; PMS/Fe(II)/Solaire).

L'un des avantages des AOP est d'offrir l'opportunité de pouvoir à coût de fonctionnement quasi-nul, effectuer une opération simultanée de dépollution et de désinfection. Les aspects de désinfection ont été abordés dans le cadre de la thèse M. Kacem réalisée en étroite collaboration avec le Laboratoire de Biologie Environnementale (LBE) de l'INRA-Narbonne. Parmi les quatre espèces qui font aujourd'hui l'objet d'une réglementation pour la ré-utilisation des eaux usées en matière d'irrigation ou d'aspersion: les entérocoques fécaux ; les phages ARN F-spécifiques ; les spores de bactéries anaérobies sulfitoréductrices ; *Escherichia coli* ; seul le dernier pathogène a été utilisé pour effectuer des essais, ceci en prenant soin de travailler à partir d'une souche inoffensive. Les résultats obtenus dans ce domaine, qui constituent les premiers essais de désinfection menés au laboratoire, sont donc à considérer comme des résultats « préliminaires » qu'il conviendra de compléter le cas échéant par des campagnes à venir portant sur l'ensemble des pathogènes à maîtriser pour une ré-utilisation des eaux usées.

L'inactivation de *E. coli* a été abordée essentiellement du point de vue génie des réacteurs en proposant un mécanisme de dégradation qui repose sur le couplage du transfert des bactéries vers une interface avec le photocatalyseur et une attaque des membranes par les radicaux produits par le TiO₂ sous rayonnement UV (artificiel ou solaire). Le modèle proposé s'appuie ainsi sur la mise en équation : (i) d'un phénomène d'adhésion, notamment validé par des clichés issus d'observation au microscope environnemental (Figure 11) ; (ii) l'écriture d'un mécanisme d'inactivation qui se déroule simultanément dans la phase liquide au voisinage immédiat du catalyseur et sur les bactéries en adhésion avec les particules de TiO₂. Cette écriture a permis de rendre compte des vitesses d'inactivation (Figure 12) pour des rapports de forme variables bactéries/particules de catalyseur et pour un large panel de conditions opératoires en terme de population initiale de bactéries ou d'intensité de flux d'irradiation.

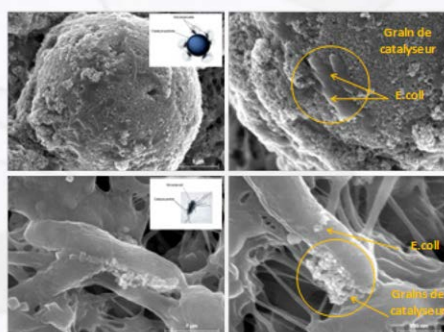


Figure 11 : Exemple d'adhésion de *E. coli* dans le cas d'un catalyseur de taille supérieure ou inférieure.

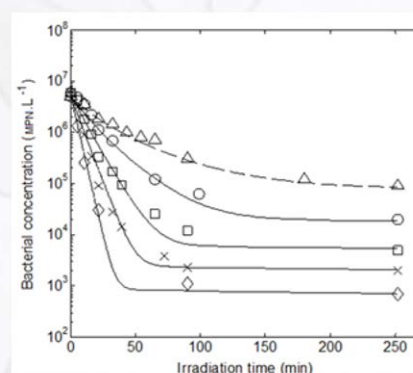


Figure 12 : Profils de concentration de *E. coli* expérimentaux et simulés. Suspension de Degussa P25 sous différentes intensités UV (0 à 35 W/m²).

L'efficacité d'une opération de désinfection est souvent évaluée via l'utilisation des techniques de culture. Cependant, les cellules soumises à un environnement stressant sont parfois susceptibles de perdre temporairement leur faculté de croissance, on parle alors de bactéries viables mais non cultivables (VBNC). Afin d'éviter tout phénomène de persistance, il est donc essentiel de pouvoir qualifier précisément le résultat des attaques radicalaires. Ceci a été possible grâce à l'utilisation combinée des méthodes de culture et des méthodes biologiques de quantification de l'ADN : q-PCR et q-PCR associée avec le monazide de propidium. Ce panel de caractérisation a ainsi permis de proposer une approche originale qui intéresse le génie des procédés et la biologie et qui met en évidence des vitesses différentes pour l'inactivation des bactéries (non culturabilité), l'altération irréversible des membranes des bactéries et la destruction de l'ADN correspondant à la destruction de nucléotides.

2.2. Filière durable de production d'eau potable

Les procédés d'oxydation avancés (AOP) par voie solaire permettent d'envisager le traitement d'un grand nombre de pollution. Très séduisant dans leur principe car parfaitement en accord avec le principe de développement durable, leur dissémination est néanmoins de fait limitée par des capacités de traitement qui restent très modestes. Ces éco-procédés extrêmement vertueux du point environnemental mais aussi économique sont ainsi aujourd'hui uniquement envisagées dans le cas d'applications de niches qui engendrent de faibles volumes à traiter. Ceci est compatible avec une dissémination dans les pays du sud, à fort ensoleillement, ou le réseau électrique est parfois défaillant et qui demande des procédés de traitement simples, robustes avec des coûts de fonctionnement les plus faibles possibles. Mais ceci est très pénalisant si l'on souhaite répondre à moyen ou long terme au problème aujourd'hui reconnu comme réel (et souligné par une série de directives cadres européennes) des rejets de micropolluants en sortie de station d'épuration. Par ailleurs à l'exception de l'ozonation qui ne peut être activée par voie solaire et nécessite une consommation d'électricité pour sa production, aucun AOP n'est aujourd'hui agréé en Europe pour la production d'eau potable. Pour l'ensemble de ces raisons il est tout à fait souhaitable d'étudier l'intérêt d'une hybridation des AOPs avec des procédés aujourd'hui largement reconnus et utilisés dans la filière global de traitement de l'eau. Ceci afin de surmonter les difficultés précédemment évoquées tout en conservant les avantages environnementaux liés aux AOP activés par voie solaire.

Dans cet esprit le couplage d'un traitement de type oxydation avancée avec l'adsorption constitue une voie privilégiée. Ceci permet d'associer très efficacement les fortes capacités de séparation de polluants (mais aussi d'agents pathogènes) sur colonne d'adsorbant à un traitement différé dans le temps et dissocié dans l'espace de la pollution au cours de périodes plus longues par photocatalyse solaire. C'est cette option qui a été étudiée dans le cadre d'une collaboration avec la société Véolia (Thèse Cifre de M. Miguet) avec pour objectif à moyen terme de proposer une filière durable de production d'eau potable. Appliqué au cas très concret d'une production d'eau potable à partir d'une nappe phréatique polluée au perchloroéthylène (PCE), ce procédé se décline selon trois étapes distinctes : Adsorption/séparation du polluant sur colonne de charbon actif ; régénération thermique de l'adsorbant à partir d'énergie solaire ; minéralisation des condensats issus de la régénération par photocatalyse solaire. La première étape a fait l'objet d'un développement complet. Les résultats obtenus en laboratoire : mesures d'isothermes d'adsorption sur un banc dédié adapté aux composés volatils ; essai sur colonnes avec détermination des courbes de percée ; ont permis de mettre en place une modélisation du phénomène de sorption en régime dynamique (Figure. 13a). Ce modèle a été validé par un pilote pré-industriel (capacité de traitement de 1 m³/h) installé sur site et fonctionnant en conditions réelles (Figure. 13b). L'installation à échelle 1 pour le traitement d'un débit de 100 m³/h est actuellement en cours de réalisation sur le site de production.

La régénération thermique par voie solaire (Figure. 13c) qui peut s'effectuer avec un système de concentration de type cylindro-parabolique compte tenu des niveaux de température nécessaire, permet d'éviter le remplacement de l'adsorbant une fois celui-ci saturé. Bien qu'imparfaite, plus de 60% de la capacité initiale est préservée après cinq cycles de régénération (Figure. 13c) ce qui démontre le potentiel de ce mode de régénération dans le cas des composés volatils. Enfin la minéralisation du condensat par AOP solaire, étape ultime de la filière testée a été démontrée à l'échelle laboratoire. Grâce à l'opération de concentration du perchloroéthylène, une surface de réacteur de un mètre carré irradiée sur une durée de un à deux mois d'été est suffisante pour détruire la totalité de la quantité de polluant piégée au cours de trois mois de fonctionnement de la colonne pré-industrielle. L'enchaînement des trois phases, permet d'aboutir à la destruction du polluant avec un bilan environnemental extrêmement favorable.

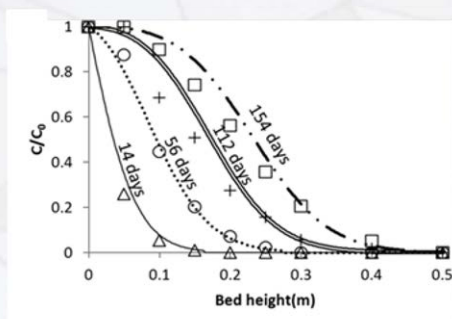


Figure 13a : Profils de concentration expérimentaux et simulés du PCE. Colonne de laboratoire ($v=2$ m/h).



Figure 13b : Pilote pré-industriel.

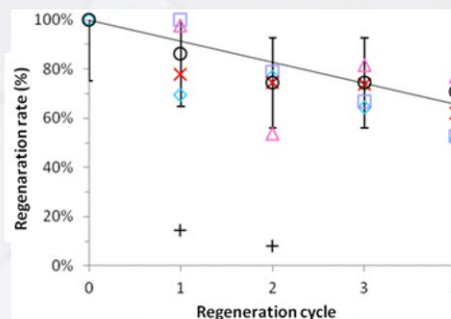


Figure 13c : Régénération pour T_{reg} variant 130 à 400°C. (+) = régénération à 25°C.

L'association oxydation-sorption peut également être abordée à l'échelle de la particule d'adsorbant. Ceci suppose de développer des méthodes d'élaboration de composites AC/TiO₂ efficaces qui permettent de conserver le pouvoir adsorbant du charbon actif et la photo-activité du catalyseur. Ce type de matériau présente la double fonctionnalité oxydation-sorption (Figure. 14a). Il permet d'envisager à terme un processus de régénération in situ. Il permet également sous réserve de respecter des critères de proportion et de tailles respectives des deux entités d'envisager une amélioration des vitesses de minéralisation grâce à la concentration naturelle du polluant au voisinage du photocatalyseur. Une première série de composites testés est issue de la collaboration avec un laboratoire marocain de l'Université Caddi Ayad, le LCMN et le Cirimat de Toulouse (Prog. Toubkal) : ces nano-composites sont synthétisés par voie sèche via l'association d'argiles naturelle (développant des propriétés d'adsorbant) au sulfate de titane utilisé comme précurseur moléculaire de TiO₂ (obtenu après activation sous air à 600°C). Une seconde série de composites a été synthétisée dans le cadre d'un doctorat effectué en co-tutelle avec le 2iE du Burkina Fasso (C. Telegang). Dans ce dernier cas l'adsorbant est élaboré préalablement selon des voies d'activation classiques avec la volonté de travailler à partir de biomasses disponibles localement (bois d'eucalyptus ou de karité), puis il est associé par *coating* avec un sol de titane disponible commercialement. Dans les deux cas on obtient des matériaux caractéristiques de l'intérêt de cette association qui assure une véritable modularité des propriétés possibles à obtenir. Le photocatalyseur supporté sur argile rejoint les vitesses de traitement obtenus avec le Degussa P25 considéré comme référence en catalyse hétérogène alors que le second matériau permet de développer les propriétés adsorbantes classiques des charbons actifs tout en présentant une fonctionnalité de minéralisation du polluant (Figure. 14b).

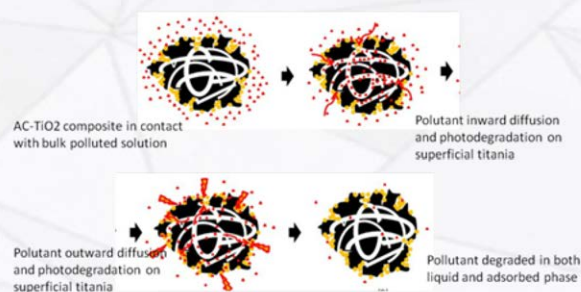


Figure 14a : Schéma « réactionnel » de disparition du polluant de la phase liquide en présence du composite.

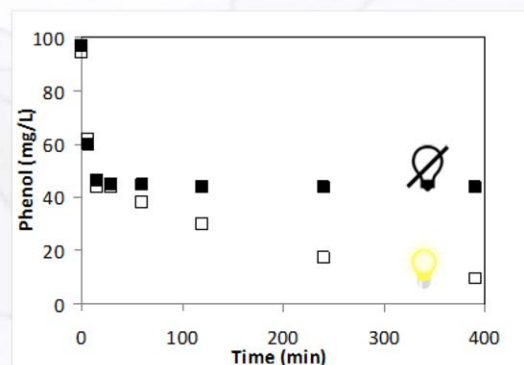


Figure 14 b : Concentration en phénol d'une solution au contact d'un composite AC/TiO₂ 48% avec et sans UV.

Le principe de la valeur ajoutée du couplage AOP solaire à un procédé bien établi dans le domaine du traitement de l'eau a été également exploré dans le cas de la séparation sur membrane. Dans le cadre du financement « Chercheur d'Avenir » de la région Languedoc Roussillon, les Laboratoires PROMES et l'Institut Européen des membranes collaborent pour évaluer l'intérêt d'une hybridation AOP solaire/procédé membranaire. Appliquer aux effluents en sortie de STEP qui contiennent de nombreux μ -polluants sous forme de traces, le procédé membranaire assure la séparation de ceux-ci et offre la possibilité de les stocker sous forme concentrée en phase liquide ; ce stockage permet de lisser les flux entrants à traiter. La deuxième étape est constituée par le traitement de ces effluents très fortement concentrés en polluants dits bio-récalcitrants qui n'ont pu de fait être traités par un procédé biologique classique. Nous montrons que cette hybridation assure une minéralisation des polluants organiques diminuant fortement leur résistance aux attaques biologiques. Après

traitement l'effluent peut potentiellement être rejeté dans l'environnement ou renvoyé en tête de STEP pour que la filière biologique joue pleinement son rôle. A terme, il s'agit de pouvoir proposer une filière globale zéro rejet.

2.3. Matériaux pour photo-activation dans le domaine du visible

Notre activité de recherche est construite autour de l'utilisation de la ressource solaire qui implique une gestion de la discontinuité mais également de la faible disponibilité du rayonnement dans le domaine UV. Cette part de rayonnement disponible, soit une densité de flux maximale de 50 W.m^{-2} lors de belles journées d'ensoleillement, ne représente que 5 - 7% de la part globale contre 50 % par exemple pour le domaine visible. Les performances photocatalytiques des semi-conducteurs actuellement disponibles industriellement ou élaborés en laboratoire sont insuffisantes et rendent quasi rédhibitoire tout développement à grande échelle du concept de traitement par photocatalyse. L'origine de ces faibles performances se trouve dans le principe même du processus de photo-excitation qui se déroule en trois étapes clefs. Une première étape de photo-excitation consiste en l'absorption de photon par un semi-conducteur qui a lieu quand le contenu énergétique des photons est suffisant pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une paire électron/trou. Lors de la deuxième étape de ce processus, cette paire de charges a la possibilité de migrer en surface ou de se recombiner selon plusieurs processus. La dernière étape est la réaction d'oxydation réduction en surface du catalyseur. Actuellement, notre travail s'inscrit au niveau des deux premières étapes, principalement à l'origine des faibles rendements des catalyseurs et qui font l'objet de nombreuses études. L'efficacité des catalyseurs peut être définie par le rendement qui informe sur le nombre de charges effectivement disponibles pour produire des radicaux selon le nombre de charges initialement photo-générées. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, il faut être capable d'une part, -de décrire le transfert de rayonnement et les interactions onde-matière ayant lieu dans le milieu poly-phasique que constitue le milieu réactionnel (eau-catalyseur), mais -également les processus de photo-excitation et de migration de charges pour initier les réactions redox.

La compréhension des transferts de rayonnement dans le milieu réactionnel est abordée de manière expérimentale et théorique. Des mesures optiques sur des médias fortement diffusants tels que les suspensions de catalyseur, les mousses revêtues de catalyseur, les fibres.... sont réalisées à l'aide d'un banc constitué d'un simulateur solaire émettant une source collimatée du spectre solaire, d'un spectrophotomètre couplée à une sphère intégrante. L'objectif est de quantifier expérimentalement les propriétés optiques effectives du milieu que sont l'absorption, la transmission et la réflectivité de manière à décrire le transfert de rayonnement ayant lieu dans le milieu réactionnel. Ces résultats expérimentaux sont confrontés au travers d'une collaboration avec l'équipe TRECS au modèle radiatif développé par C. Caillot. Il s'agit d'identifier les propriétés optiques caractéristiques des différents médias et de modéliser la distribution du rayonnement. Cette approche rend possible l'évaluation du rendement optique du catalyseur. Il correspond au nombre de photons interagissant avec le catalyseur de manière efficace et donc effectivement disponibles pour photo-exciter le catalyseur en libérant des paires électrons/trous.

Pour intensifier les performances du procédé solaire, il est essentiel d'améliorer de manière significative le rendement du catalyseur fortement limité par les processus de recombinaison. Dans la littérature scientifique les voies proposées consistent à augmenter le nombre de photons effectifs en élargissant la bande spectrale au domaine du visible. Pour aborder cette thématique, nous collaborons avec différents partenaires (LGC, CIRIMAT), et en particulier avec l'équipe PPCM du laboratoire PROMES, qui maîtrise les modes de synthèse des nanocatalyseurs et les outils de caractérisation associés. Notre démarche vise à mettre en œuvre des catalyseurs et à évaluer leurs rendements sous différentes conditions d'irradiations à savoir rayonnement uniquement UV, visible ou solaire en vue de discriminer les domaines de fonctionnement et de proposer des pistes d'élaboration. Cette collaboration s'appuie sur la co-direction de la thèse d'Aurélien Rosset (Labex SOLSTICE) qui se déroule en deux parties – un premier volet qui consiste à maîtriser la synthèse de nanoparticules photocatalytiques en définissant les conditions de d'élaboration optimale et – un deuxième volet qui correspond à une quantification expérimentale des efficacités photocatalytiques de catalyseurs. La méthode d'élaboration de nanocatalyseur d'oxyde de Zinc, choisi comme catalyseur de référence, est basée sur une mise en œuvre sol-gel. Le sol est séché en conditions super critique et calciné pour activer le catalyseur. Les propriétés de structure (MEB, RX) et optique (réflectivité) sont caractérisées de manière à répondre au standard d'élaboration. Le focus est mis sur la taille et la cristallinité des nanoparticules qui constituent le catalyseur (Figure 15a, 15b).

Pour agir sur le rendement, des alliages catalyseur/dopant ont été synthétisés en faisant varier les conditions de synthèse (température, type de précurseur, ratio solvant/précurseur) et le dopage (type et composition en dopant). Au regard de ce qui est fait dans la bibliographie, un très large spectre de dopant et de composition ont été testés. Par exemple, des tests ont été réalisés sur une série de dopants appartenant aux différentes familles (alcalins, alcalino terreux, métaux, métaux de transition, organique....) et une étude plus poussée a été effectuée sur le $\text{Zn}_{(1-x)}\text{OCa}_x$ obtenu à partir de différents précurseurs et pour des compositions (x) allant de 0.01 à 0.2.

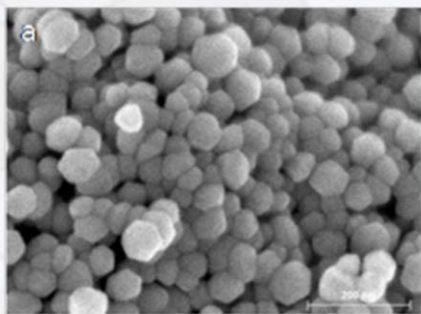


Figure 15a : Photographie MEB de $\text{Zn}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}$ calciné à 573°K .

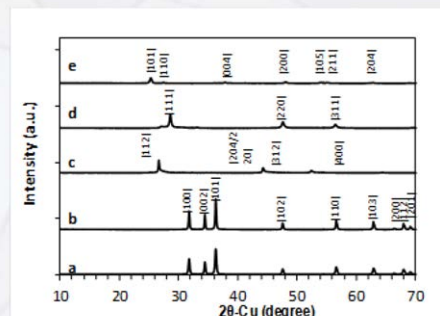


Figure 15b : DRX de nanoparticules de catalyseur élaborées par méthode sol-gel et calcination à 573°K : (a) $\text{Zn}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}$, (b) $\text{Zn}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$ (c) CuInSe_2 , (d) ZnS et (e) P25.

Pour répondre à une problématique forte liée à la diversité des méthodes d'élaboration, des conditions de synthèse, de la nature des catalyseurs et de leur dopant, notre démarche a consisté à mettre en œuvre un très large panel de catalyseur, représentatif de ceux étudiés, sur la base d'une méthode de synthèse unique. Pour réaliser une étude comparative, l'efficacité des nanocatalyseurs synthétisés a été établie par des mesures expérimentales réalisées sous conditions d'irradiations parfaitement maîtrisées (Figure 16). L'efficacité est déduite de cinétiques de minéralisation modélisées de manière à extraire une constante cinétique exprimant la variation de la quantité de molécules photo-dégradées par rapport au nombre de photons absorbés efficacement. Ces résultats montrent que les efficacités des catalyseurs sont faibles (Figure 17). Il ressort principalement que les photons absorbés sont d'autant moins efficaces que leur contenu énergétique est faible du fait que la structure des catalyseurs capables de les absorber (faible gap énergétique) facilite le processus de recombinaison.

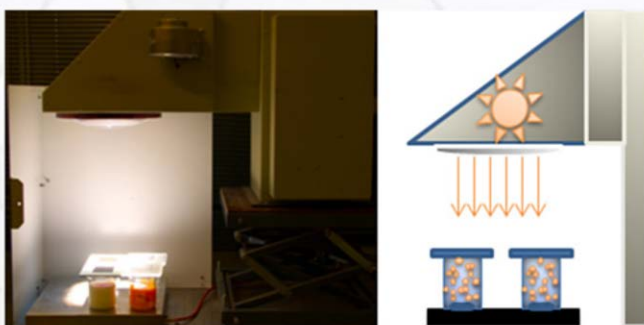


Figure 13 : Mesures de vitesses de minéralisation avec un simulateur solaire associé à différents types de filtres optiques.

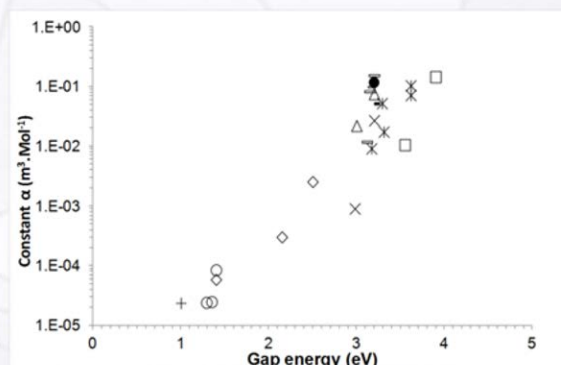


Figure 14 : Variation de la constante (α) en fonction du gap énergétique dans le cas des : (□) Oxydes, (◇) sulfures, (Δ) Alliages ZnO, (○) Disulfures, (+) Sélénide, (X).

Pour conclure, notre approche vise à moyen terme à établir une corrélation entre les propriétés de catalyseurs et leur rendement. Nos résultats montrent l'importance des conditions de synthèse. Ils mettent principalement l'accent sur le lien entre le rendement du catalyseur et son domaine spectral de fonctionnement : les photons faiblement énergétiquement sont peu efficaces. Sur le domaine du visible, améliorer le rendement de ces catalyseurs intensifierait les performances du procédé solaire de manière très significative. Limiter les processus de recombinaison pour produire un plus grand nombre de radicaux pour un nombre de photons donné, est le verrou à lever.

Electronique, Automatique et Systèmes - ELIAUS

Electronique, Automatique et Systèmes - ELIAUS

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s) : S. Grieu, (PR UPVD)

Permanents : M. Caussanel, (MCF UPVD), B. Claudet, (PR UPVD), H. Duval, (TCE UPVD), J. Eynard, (MCF UPVD), O. Fruchier, (MCF UPVD), D. Gachon, (MCF UPVD), M. Polit, (PR émérite UPVD), T. Talbert, (MCF UPVD), F. Thiéry, (MCF UPVD), S. Thil, (MCF UPVD), A. Traoré, (MCF UPVD)

Non permanents :

Post doctorants : J. Nou (01/2013-12/2016)

Doctorants :

(1) thèses soutenues : S. Royer (date soutenance : 16/06/2014), M. Bressan (date soutenance : 19/06/2014), A. Chabaud (date soutenance : 04/07/2014), A. Garnier (date soutenance : 08/07/2014), M. Labidi (date soutenance : 30/04/2015) ;

(2) thèses en cours : R. Chauvin (date début : 01/01/2013), P. Leconte (date début : 22/04/2014), G. Beauvois (date début : 01/09/2014), E. Duverger (date début : 01/10/2015)

ATER : A. Salomé (09/2012-08/2013), A. Chabaud (09/2013-08/2015), S. Royer (09/2015-08/2016)

Mots clés

Modélisation, diagnostic et commande des systèmes, systèmes embarqués, micro-réseaux électriques, systèmes de production d'énergie, caractérisation de composants et de matériaux

Les thèmes

Micro-réseaux électriques : efficacité énergétique et gestion de la production décentralisée

Conduite et optimisation des systèmes de production d'énergie

Caractérisation de composants et de matériaux

Les collaborations

Nationales

- C. Calmon (Pyrescom, Canohès), J.M. Cabanat (Pyrescom, Canohès), A. Garnier (Pyrescom, Canohès), R. Falcand (Thermodyn, Le Creusot), D. Guénard (Thermodyn, Le Creusot), T. Palin-Luc (ARTS, Paris), J.P. Touzain (SPG, Montreuil), C. Pascual (Cylergie, Lyon), M. Labidi (Cylergie, Lyon), A.S. Provent (Cofely GDF-Suez, Lyon), D. Terrailon (Cofely GDF-Suez, Montpellier), G. Roux (LAAS-CNRS, Toulouse), C. Alonso (LAAS-CNRS, Toulouse), B. Jammes (LAAS-CNRS, Toulouse), P. Alexandre (La Compagnie du Vent, Montpellier), C. Pénin (La Compagnie du Vent, Montpellier), K. de Renty (upOwa, Paris), A. Foucaran (IES, Montpellier), P. Notingher (IES, Montpellier), S. Holé (Univ. Paris 6, Paris), A. Laurent (LIRMM, Montpellier), F. Briant (IBM, Montpellier), B. Dussardier (LPMC, Nice), M. Ude (LPMC, Nice), J.L. Bodnar (GRESPI, Reims), D. Dumur (Centrale-Supélec, Gif-sur-Yvette), H. Gueguen (Centrale-Supélec, Rennes), R. Bourdais (Centrale-Supélec, Rennes), C. Bourdil (EDF R&D, Chatou), D. Faille (EDF R&D, Chatou), S. Blairon (EDF R&D, Chatou), F. Taillade (EDF R&D, Chatou), D. Boldo (EDF R&D, Chatou), O. Gilard (CNES, Toulouse), P. Blanc (OIE Mines ParisTech, Sophia Antipolis), J. Legrand (GEPEA, Nantes), M. Titica (GEPEA, Nantes), J. Pruvost (GEPEA, Nantes), C. Bourguin (Sélécom, Prades), D. Falguère (Sélécom, Prades), Y. Fourmond (Uniteck, Béziers)

Internationales

- F. Mermoud (Université de Genève, Genève, Suisse), G. François (EPFL, Lausanne, Suisse), A. Català (UPC, Vilanova i la Geltrú, Espagne), C. Angulo (UPC, Vilanova i la Geltrú, Espagne), I. Berazaluce (Acciona Energia, Pampelune, Espagne), J. Arraiza Ruiz de Galarreta (Acciona Energia, Pampelune, Espagne), E. Guelbenzu Michelena (Acciona Energia, Espagne), A. Pagliantini (Nuovo Pignone, Florence, Italie), C. Carmone (Nuovo Pignone, Florence, Italie), C. Gueymard (Solar Consulting Services, Daytona Beach, USA), Y. N'Goran (LPMCT, Abidjan, Côte d'Ivoire), D. Laré (ACDI-Solar, Lomé, Togo)

Contrats

- CIFRE Pyrescom/PROMES-CNRS, *Système expert d'efficacité énergétique et de confort pour la gestion des bâtiments*, coordinateur : Pyrescom
- CIFRE Cofely GDF-Suez/PROMES-CNRS, *Développement d'un outil de simulation et d'optimisation de chaufferies collectives mixtes*, coordinateur : Cylergie (Cofely GDF-Suez)

- CIFRE EDF R&D/PROMES-CNRS, *Capteur à fibre optique basé sur l'effet Raman pour la mesure de hautes températures en environnement radiatif*, coordinateur : EDF R&D
- Contrat de collaboration CNES/PROMES-CNRS, *Caractérisation sous radiations de fibres optiques commerciales*, coordinateur : PROMES-CNRS
- Contrat de collaboration Uniteck/PROMES-CNRS, *Architecture innovante de convertisseurs onduleurs*, coordinateur : Uniteck
- Projet ANR DROID, *Développement d'un dosimètre à fibre optique distribué*, coordinateur : PROMES-CNRS
- Projet OSEO PRIMERGI, *Programme de Recherche, Ingénierie et Maintenance pour les Energies Renouvelables et leur Gestion Industrielle*, coordinateur : LAAS-CNRS
- Projet Région Languedoc-Roussillon RIDER, *Réseau et Inter-connectivité Des Energies classiques et Renouvelables*, coordinateur : IBM Montpellier
- Projet EUROGIA CSPIMP, *Concentrated Solar Power plant efficiency IMProvement*, coordinateur : Thermodyn (General Electric Oil & Gas)
- Projet PReSeD-CI EPNES-ASPA, *Estimation et prédiction du potentiel national d'énergie solaire et application au séchage de produits agricoles*, coordinateur : LPMCT, Université d'Abidjan, Côte d'Ivoire
- Projet CRE La Compagnie du Vent/PROMES-CNRS, *Réseau électrique intelligent pour les nouveaux usages*, coordinateur : La Compagnie du Vent

Références

12, 69, 92, 119, 120, 124, 164, 170, 171, 174, 186, 187, 208, 218, 239, 252, 253, 254, 258, 264, 274

Rapport scientifique

INTRODUCTION

Contexte national et international

L'équipe ELIAUS (Electronique, Automatique et Systèmes), aux activités pluridisciplinaires, compte dans ses rangs des automaticiens et des électroniciens. Elle possède une expertise reconnue, tant sur le plan national qu'international, en optimisation des systèmes complexes, notamment des systèmes énergétiques. Elle dispose d'un large panel de compétences, ce qui en fait la force, en particulier dans les domaines de la modélisation et de la commande des systèmes, du développement de systèmes embarqués et de capteurs innovants ainsi que de la caractérisation de composants et de matériaux. Les approches méthodologiques considérées sont plurielles et s'appuient en particulier sur les outils de l'intelligence artificielle, la commande prédictive et les outils du traitement du signal et de l'image. Les activités de l'équipe sont structurées selon trois axes thématiques : (1) l'efficacité des micro-réseaux électriques et la gestion de la production décentralisée, (2) la conduite et l'optimisation des systèmes de production, exploitant notamment l'énergie solaire, et (3) la caractérisation de composants et de matériaux. ELIAUS collabore, depuis plusieurs années, par l'intermédiaire de projets nationaux et internationaux, avec des acteurs majeurs du secteur de l'énergie (Cofely GDF-Suez, La Compagnie du Vent GDF-Suez, EDF, GE Oil & Gas, Acciona Energia...) et avec des entreprises locales (Pyrescom, Selecom, Uniteck...). L'équipe, sur la base des besoins et des verrous scientifiques qu'elle a identifiés, souhaite renforcer son positionnement, d'une part, sur l'instrumentation et l'automatisation des centrales solaires à concentration (activité initiée en 2012 par l'intermédiaire du projet CSPIMP, projet au sein duquel la contribution d'ELIAUS a pour objet la prédiction à court terme de la disponibilité de la ressource solaire à des fins d'optimisation de la conduite de centrales à capteurs cylindro-paraboliques) et, d'autre part, sur la gestion de la production décentralisée d'énergie renouvelable, à l'échelle du micro-réseau électrique, qu'il soit résidentiel ou industriel. L'équipe, de par les compétences de ses membres, est en mesure d'apporter une contribution significative à ces domaines scientifiques.

Enjeux et défis

Dans un contexte de raréfaction des énergies fossiles et, par conséquent, de développement d'une production d'énergie renouvelable, diffuse et intermittente, des solutions innovantes pour la gestion et la supervision des systèmes, promouvant l'efficacité énergétique, sont plus que jamais nécessaires. A l'échelle du micro-réseau électrique, qu'il s'agisse d'un bâtiment, d'un éco-quartier ou d'une zone industrielle, le pilotage des charges et des équipements, en particulier des systèmes de CVC, le stockage de la production locale et l'interaction avec le réseau électrique sont au cœur des préoccupations de l'équipe. Ainsi, ELIAUS et la Compagnie du Vent collaborent depuis quelques mois au développement d'un superviseur dédié à la gestion des flux d'énergie transitant au sein d'un micro-réseau industriel. Pour ce qui est de l'instrumentation et de l'automatisation des centrales solaires à concentration, le développement, avec l'appui d'EDF R&D, d'une stratégie de visée en boucle fermée destinée aux centrales à tour, ayant pour finalité le rejet des perturbations subies par le champ solaire, est à l'étude. Autre perspective à court terme, l'adaptation des outils développés dans le cadre du projet CSPIMP à la gestion des centrales PV du parc Acciona Energia qui seront, dans les mois à venir, équipées de systèmes de stockage. Par ailleurs, les activités de l'équipe traitant de la caractérisation de composants et de matériaux contribuent à la nécessaire efficacité des systèmes de production et de conversion d'énergie. La caractérisation de fibres optiques soumises à des radiations ionisantes, par la mesure de l'atténuation radio-induite sur une large gamme spectrale, destinées notamment au développement de capteurs innovants, répond à ce besoin. La caractérisation des couches de passivation, grâce à la méthode de l'onde thermique, ainsi que l'optimisation de la structure de cellules PV fonctionnant sous concentration, grâce à la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires, ont pour finalité l'amélioration des rendements des cellules solaires. Est également abordée la caractérisation thermophysique de matériaux pour, d'une part, l'étude et le suivi du vieillissement des récepteurs solaires et, d'autre part, la détection de défauts de structure non apparents. Des algorithmes innovants sont en cours de développement.

Objectifs scientifiques

Des modèles de connaissance, des modèles semi-paramétriques et des "boîtes noires" sont développés, grâce notamment aux outils de l'intelligence artificielle, selon la complexité des systèmes étudiés et le niveau d'information disponible. Les structures de contrôle-commande considérées sont plurielles, allant de solutions simples et facilement implantables *in situ* à des solutions avancées, permettant la résolution de problèmes d'optimisation sous contraintes. La commande prédictive, qui requiert l'anticipation du comportement à réguler, est, de par son efficacité et son adéquation avec les problèmes à résoudre, priorisée. Des systèmes embarqués sont également développés, tout comme des capteurs innovants et des outils pour la détection et l'identification de défauts (dysfonctionnements). La prédiction de la ressource énergétique, notamment solaire, à

partir de modèles basés sur la notion de série temporelle ou d'algorithmes de traitement d'images, fournies par des satellites ou des caméras au sol, est une composante importante du développement d'approches de gestion et de supervision.

Sommaire

- 1. Micro-réseaux électriques : efficacité énergétique et gestion de la production décentralisée*
 - 1.1. Modélisation multi-échelle du comportement thermique de bâtiments*
 - 1.2. Gestion prédictive des systèmes de CVC dans les bâtiments tertiaires*
 - 1.3. Gestion des ressources énergétiques au sein d'un micro-réseau résidentiel*
- 2. Conduite et optimisation des systèmes de production d'énergie*
 - 2.1. Evaluation de la ressource solaire pour la gestion de centrales CSP*
 - 2.2. Outil de supervision destiné aux installations solaires photovoltaïques*
 - 2.3. Conception d'un régulateur de charge MPPT pour les accumulateurs au plomb destinés aux applications photovoltaïques à faible puissance*
 - 2.4. Gestion prédictive de chaufferies collectives mixtes*
- 3. Caractérisation de composants et de matériaux*
 - 3.1. Caractérisation de fibres optiques en environnement radiatif*
 - 3.1.1. Evaluation de fibres optiques commerciales*
 - 3.1.2. Développement d'un dosimètre à fibre optique distribué*
 - 3.1.3. Capteur à fibre optique basé sur l'effet Raman pour la mesure de hautes températures en environnement radiatif*
 - 3.2. Caractérisation de diélectriques pour le solaire photovoltaïque*

1. MICRO-RESEAUX ELECTRIQUES : EFFICIENCE ENERGETIQUE ET GESTION DE LA PRODUCTION DECENTRALISEE

Le premier axe thématique traite de l'efficacité énergétique et de la gestion de la production décentralisée au sein de micro-réseaux électriques. Sont ici présentées : (1.1) une procédure générique de modélisation multi-échelle du comportement thermique de bâtiments, développée dans le cadre du projet RIDER ("Réseau et Inter-connectivité Des Energies classiques et Renouvelables"), (1.2) une approche intelligente destinée au pilotage des systèmes de CVC zonés équipant les bâtiments tertiaires (projet Batnrj) et (1.3) une approche prédictive et multicritère de gestion des ressources énergétiques au sein d'un micro-réseau résidentiel.

1.1. Modélisation multi-échelle du comportement thermique de bâtiments

Contexte et objectifs

Le projet RIDER a été initié afin de montrer qu'il est possible de contribuer à l'efficacité énergétique d'un bâtiment ou d'un groupe de bâtiments par l'intégration des nouvelles technologies de l'information et de la communication. L'équipe ELIAUS du laboratoire PROMES-CNRS s'est ainsi intéressée à l'amélioration du pilotage des systèmes de CVC (cf. projet Batnrj). Les structures de contrôle les plus communément utilisées sont des TOR ("Tout Ou Rien") et des PID ("Proportionnel, Intégral, Dérivé"). Toutefois, ces structures ne permettent pas de prendre en compte les apports internes au bâtiment, ses propriétés intrinsèques (en particulier, son inertie thermique) ou des contraintes comme, par exemple, le prix de l'énergie. Une façon de pallier ces limitations est d'avoir recours à la commande prédictive, à savoir une stratégie avancée permettant de suivre une consigne, tout en satisfaisant à diverses contraintes. L'objectif est ici de prédire le comportement du système considéré, sur un horizon de temps, grâce à un modèle dynamique. Ces prédictions permettent d'anticiper la séquence de commande à appliquer au système afin d'atteindre la consigne désirée (le comportement désiré), tout en suivant une trajectoire de référence. C'est pourquoi, dans le cadre du projet RIDER, l'équipe ELIAUS a développé une procédure permettant de modéliser le comportement thermique de bâtiments ou de zones de bâtiments. Plusieurs échelles ont ainsi été considérées : l'échelle locale, à savoir une pièce, l'échelle dite "intermédiaire", plusieurs pièces ou un étage, et l'échelle globale, à savoir le bâtiment dans son ensemble. Cette procédure se veut générique, c'est-à-dire adaptable, sans évolution majeure, à différents types et configurations de bâtiments, quelle qu'en soit la localisation géographique. Le modèle doit par ailleurs être suffisamment simple afin d'être utilisable en tant que modèle interne d'une structure de commande prédictive.

Approche méthodologique

Afin d'étudier la faisabilité de ce travail, l'équipe ELIAUS s'est dans un premier temps attachée à modéliser un bâtiment réel à l'aide d'EnergyPlus, un logiciel de simulation thermique dynamique (STD). L'intérêt principal de cette étape préliminaire était de pouvoir effectuer des tests sur le modèle STD qu'il était difficile, voire impossible, de réaliser sur un bâtiment réel. Le bâtiment choisi est le département "énergétique et énergies renouvelables" de l'école d'ingénieurs Polytech Montpellier. Situé sur la zone d'activités économiques Tecnosud (à Perpignan), à moins de 100 m du laboratoire PROMES-CNRS, il a permis d'effectuer les tests nécessaires à la bonne avancée des travaux. Les relations privilégiées entre l'école et le laboratoire ont facilité l'accès et l'instrumentation des salles, la proximité entre les deux bâtiments autorisant la maintenance rapide et efficace du matériel déployé. Le modèle STD obtenu a pu être validé suivant plusieurs étapes (il est important de rappeler que le bâtiment était occupé pendant les expérimentations) : tout d'abord l'enveloppe, quelles que soient les conditions climatiques associées aux différentes périodes de l'année, puis le bâtiment équipé de son système de CVC. Les résultats obtenus furent jugés satisfaisants. Par conséquent, le modèle STD obtenu a pu être utilisé afin d'élaborer la procédure de modélisation multi-échelle du comportement thermique de bâtiments, objet de la contribution de l'équipe ELIAUS au projet RIDER. D'un point de vue méthodologique, le choix s'est porté sur les techniques d'identification des systèmes, ces techniques permettant l'obtention d'un modèle mathématique adéquat, à partir de données expérimentales. Par conséquent, aucune connaissance *a priori* du système à modéliser, quelle que soit l'échelle considérée, n'est nécessaire. A l'aide d'une co-simulation EnergyPlus/Matlab, il a été possible de : (1) sélectionner les signaux d'entrée et de sortie permettant de modéliser le comportement thermique du bâtiment considéré, (2) déterminer l'excitation minimale que doit subir le bâtiment afin que puissent être récoltées des données de fonctionnement suffisamment informatives et (3) constater qu'un modèle linéaire de type représentation d'état (une "boîte noire"), qui autorise la modélisation dynamique d'un système à partir de variables d'état, concilie simplicité et adaptabilité (à plusieurs échelles). Les résultats furent jugés satisfaisants, que ce soit à l'échelle locale (une pièce), à l'échelle intermédiaire (plusieurs pièces) ou à l'échelle globale (le bâtiment). Enfin, la dernière étape du travail effectué a consisté à valider le caractère générique de la procédure de

modélisation, à nouveau par l'intermédiaire d'une co-simulation EnergyPlus/Matlab, pour différents localisations (Tampa, San Francisco et Madison, aux Etats-Unis) et, par conséquent, différentes conditions climatiques et de ressources.

Résultats

Les principaux résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1, pour toutes les pièces du bâtiment considéré. Ils sont globalement satisfaisants. Le coefficient de ressemblance (ou "fit") est, dans la majorité des cas, supérieur à 70 %. Toutefois, une baisse de performance a été constatée en cas de conditions climatiques extrêmes. Il est à noter qu'au cours de la période considérée, la température extérieure observée à Madison était d'environ -15°C.

Tableau 1 : Evaluation du modèle développé, pour différentes localisations ("fit", en %)

Ville	Perpignan	Tampa	San Francisco	Madison
Salle 01	73	73	78	72
Salle 02	71	74	75	69
Foyer	69	78	87	56
Bureau	70	78	85	70
Salle 11	70	68	86	67
Salle 12	74	77	81	66
Salle informatique	65	87	92	51
1 ^{er} étage	70	80	90	60
Bâtiment	71	79	88	62

1.2. Gestion prédictive des systèmes de CVC dans les bâtiments tertiaires

Contexte et objectifs

Le secteur du bâtiment, gros consommateur d'énergie, contribue de façon significative aux émissions de gaz à effet de serre. Les systèmes de CVC (Chauffage, Ventilation et Climatisation), souvent mal dimensionnés et/ou pilotés, parfois anciens et centralisés, sont à l'origine d'une part importante de cette consommation. C'est pourquoi, dans un contexte de nécessaire efficience énergétique du secteur du bâtiment, la société Pyrescom s'est associée au laboratoire PROMES-CNRS afin de développer des approches intelligentes destinées au pilotage des systèmes de CVC zonés (projet Batnrj). Ces approches, à caractère prédictif, ont pour but d'optimiser le fonctionnement de ces systèmes afin d'en minimiser la consommation énergétique et de garantir le confort thermique des occupants du bâtiment. Les algorithmes développés, à coût calculatoire réduit, ont vocation à être implantés au sein d'un système embarqué. Le cas d'étude est un bâtiment tertiaire de la zone industrielle "Saint Charles" située à Perpignan. Trois pièces du bâtiment (des bureaux et une zone de production), thermiquement couplées mais régulées indépendamment, sont ici considérées pour le développement et la validation, dans un premier temps en simulation, des approches de gestion prédictive proposées.

Approche méthodologique

La première étape de ce travail a porté sur la modélisation du comportement thermique du bâtiment grâce au logiciel EnergyPlus afin de disposer d'un modèle permettant de réaliser des simulations et de tester/valider les approches de gestion des systèmes de CVC développées. L'isolation thermique du bâtiment, d'une surface de 1000 m² et orienté sud, satisfait à la réglementation thermique 2005 (RT 2005). Il est équipé d'un système de CVC zoné. L'approche développée permet de réguler par anticipation la température dans les pièces considérées, en mode "chauffage" ou "climatisation", avec l'objectif de déterminer les instants optimaux d'enclenchement et d'arrêt des différents sous-systèmes ($\bar{t}_{opt}$) : il est donc nécessaire de définir combien de temps avant l'arrivée des occupants il est nécessaire de démarrer ces sous-systèmes afin de garantir leur confort thermique et à partir de quelle heure il est possible de mettre fin à leur fonctionnement sans dégradation significative de ce confort, tant que le bâtiment tertiaire est occupé. Le PMV (*Predicted Mean Vote* ou, en français, vote moyen prédit) est utilisé comme indicateur de confort thermique. Six modèles paramétriques ont été développés, à partir de réseaux de neurones artificiels à apprentissage supervisé (l'algorithme d'entraînement dit de "corrélation en cascade" a été utilisé afin de rechercher les topologies optimales), pour les trois pièces considérées et les deux modes de fonctionnement. T_j^a et T_j^r sont les températures ambiante et radiative de la pièce j du bâtiment. Ces modèles sont internes à la structure de commande proposée et permettent l'estimation du PMV ainsi que de la puissance électrique consommée par les sous-systèmes de CVC. La structure s'appuie sur un module de prédiction et sur trois blocs (un bloc de calcul, un bloc d'optimisation et un bloc de décision). Les grandeurs exogènes, à savoir la température extérieure (T_{ext}) et l'irradiation solaire (I_s), sont prédites sur un

horizon de temps fixé à 8h. L'occupation des pièces du bâtiment (O_j , pour la pièce j) est connue. Le bloc de calcul définit à chaque pas de temps les consignes de température permettant aux contraintes de confort thermique d'être respectées. Le bloc d'optimisation recherche $\bar{T}_{opt}$ afin de minimiser la puissance électrique consommée. Le bloc de décision, à partir des informations transmises par les blocs de calcul et d'optimisation, définit à chaque pas de temps les consignes de température destinées aux régulateurs des sous-systèmes. Finalement, le problème d'optimisation peut être formulé comme suit : minimiser la puissance électrique consommée tout en satisfaisant les contraintes de confort thermique, grâce à la détermination des instants optimaux d'enclenchement et d'arrêt des sous-systèmes de CVC.

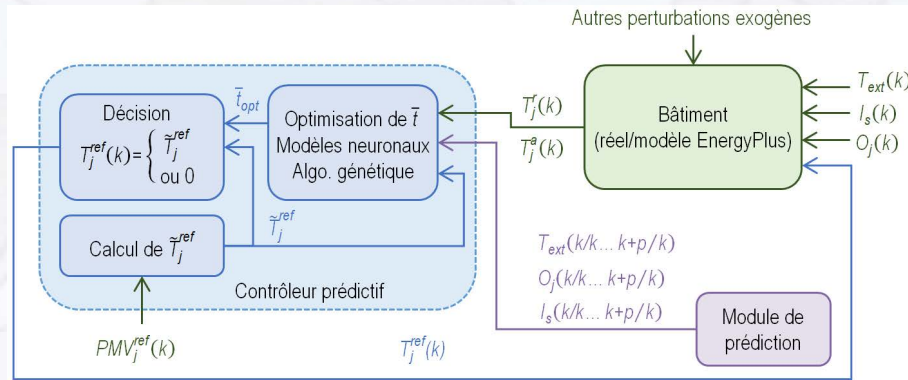


Figure 1 : Structure du contrôleur prédictif proposé pour la gestion des systèmes de CVC (pièce j du bâtiment).

Le problème est résolu grâce à un algorithme génétique, paramétré afin de limiter le coût calculatoire associé à la recherche de la solution optimale. A chaque pas de temps, la décision est prise d'enclencher un sous-système, de l'arrêter ou de ne pas modifier son mode de fonctionnement. La structure de commande proposée est robuste, rejetant efficacement les perturbations subies et les erreurs de modélisation (Figure 1).

Résultats

Afin de quantifier l'apport de l'approche prédictive proposée, cinq stratégies basiques, fréquemment utilisées pour le pilotage des systèmes de CVC, zonés ou non, équipant les bâtiments tertiaires, ont été considérées. Avec S1, les systèmes fonctionnent 24h/24 et 7j/7. Avec S2, les systèmes fonctionnent continûment de 6h à 18h alors qu'avec S3, ils fonctionnent continûment de 8h à 16h. Avec S4, les systèmes alternent fonctionnement et non fonctionnement, par tranche d'une heure, de 6h à 17h. Avec S5, les systèmes fonctionnent de 5h à 7h, de 8h à 12h et de 13h à 18h. Ces stratégies sont appliquées du 1^{er} novembre au 31 mars (mode "chauffage") et du 1^{er} juin au 30 septembre (mode "climatisation"). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2. L'inconfort thermique est ici défini comme le pourcentage de temps pour lequel les contraintes de confort thermique ne sont pas respectées au sein du bâtiment (le PMV est en dehors de l'intervalle $[-0.5 ; +0.5]$, défini comme l'intervalle de confort optimal). Clairement, quel que soit le mode de fonctionnement ("chauffage" ou "climatisation"), l'approche prédictive proposée (S6 dans le Tableau 2) offre le meilleur compromis entre confort thermique des occupants et consommation énergétique. En prenant S2 comme référence (il s'agit de la stratégie actuellement utilisée au sein du bâtiment tertiaire de la zone industrielle "Saint Charles", à Perpignan, pour piloter les sous-systèmes de CVC), la consommation énergétique est réduite de 15 % entre le 1^{er} novembre et le 31 mars et de 5 % entre le 1^{er} juin et le 30 septembre. L'inconfort thermique est quant à lui réduit de 56 % entre le 1^{er} novembre et le 31 mars et de 50 % entre le 1^{er} juin et le 30 septembre.

Tableau 2 : Performances des stratégies S1, S2, S3, S4, S5 et S6 en mode "chauffage", du 1^{er} novembre au 31 mars, et en mode "climatisation", du 1^{er} juin au 30 septembre.

Stratégie	Mode "chauffage"		Mode "climatisation"	
	Consommation énergétique [Wh/jour.m ²]	Inconfort thermique [%]	Consommation énergétique [Wh/jour.m ²]	Inconfort thermique [%]
S1	209,5	19,4	198,5	0,1
S2	80,9	14,4	122,6	0,2
S3	54,2	18,5	96,7	13,4
S4	59,5	17,6	90,5	25,4
S5	81,0	16,5	119,8	0,1
S6	69,0	6,4	116,2	0,1

1.3. Gestion des ressources énergétiques au sein d'un micro-réseau résidentiel

Contexte et objectifs

La raréfaction des ressources énergétiques fossiles, l'augmentation de la demande énergétique mondiale ainsi que la nécessité de réduire l'impact environnemental des émissions de gaz à effet de serre sont des enjeux majeurs. Pour y répondre efficacement, le développement des énergies renouvelables et la maîtrise de la demande, notamment dans le secteur résidentiel, gros consommateur d'énergie, sont des pistes intéressantes. Ainsi, des approches innovantes sont nécessaires afin de gérer la production locale, de piloter son injection sur le réseau électrique et de maintenir le nécessaire équilibre entre offre et demande. Les travaux entrepris traitent du développement et de la validation, en simulation, d'une approche intelligente et multicritère de gestion des ressources énergétiques au sein d'un micro-réseau résidentiel, à savoir un habitat individuel raccordé au réseau électrique qu'il est possible d'équiper de systèmes de production et de stockage d'énergie. Son isolation thermique satisfait à la réglementation thermique 2005 (RT 2005), ses charges sont pilotées. Deux stratégies sont ici proposées : une stratégie dite de référence, non prédictive, et une stratégie basée sur l'anticipation de la charge du micro-réseau considéré, de la charge du réseau électrique et de la production locale. Quelle que soit la stratégie, l'état du réseau électrique est pris en compte, via des seuils réseau, afin de minimiser l'impact des processus d'injection et d'extraction d'énergie. Le juste dimensionnement des systèmes de production et de stockage est au cœur des travaux entrepris, tout comme l'évaluation, d'une part, du mix-énergétique proposé et, d'autre part, des mécanismes de pilotage des charges du micro-réseau.

Approche méthodologique

Le comportement thermique de l'habitat considéré, ainsi que les systèmes de production (des panneaux solaires photovoltaïques et une éolienne à axe vertical) et de stockage (des batteries) d'énergie susceptibles de l'équiper, ont été modélisés. L'exploitation des courbes de charge de l'habitat a permis la mise en évidence des principaux vecteurs de consommation énergétique. Ce dernier est équipé d'un système de CVC (Chauffage, Ventilation et Climatisation) ainsi que d'un ballon d'eau chaude pour la production d'ECS (Eau Chaude Sanitaire). Les appareils électriques et électroniques sont pilotés par des régulateurs locaux. La température au sein d'une pièce est considérée comme homogène ; les gains thermiques résultant de l'apport solaire sont calculés pour chaque pièce de l'habitat. Le mode de vie des occupants a été modélisé, par l'intermédiaire de scénarios d'occupation et de comportement. Ces derniers impliquent des mécanismes de pilotage des charges qui contribuent à moduler la courbe de charge de l'habitat et, conjointement au pilotage des systèmes de production et de stockage, à réduire les contraintes pesant sur le réseau électrique, notamment en période de pointe. Des critères d'évaluation (énergétique/économique) sont définis : en particulier, le taux de couverture en énergie renouvelable ($\%_{\text{EnR}}$), le taux d'autoconsommation ($\%_{\text{ac}}$) et le coût économique ($J_{\text{coût}}$). Des critères relatifs à l'état du réseau électrique et à l'impact sur le réseau des processus d'injection (I_{inj}) et d'extraction (I_{ext}) d'énergie sont également proposés. L'impact global est défini comme suit : $I_{\text{tot}} = I_{\text{inj}} + I_{\text{ext}}$. L'état du réseau est évalué à partir de seuils, le seuillage effectué caractérisant la capacité du réseau à "absorber" une production décentralisée. Ainsi, un seuil réseau fixé à 30 % (resp. 70 %) définit un réseau électrique capable d'absorber une production décentralisée quelle que soit la période considérée (resp. uniquement en période de pointe). Ces critères permettent l'évaluation des stratégies proposées ainsi que du dimensionnement des systèmes de production et de stockage d'énergie. Que l'habitat considéré soit équipé ou pas d'un système de stockage, la stratégie de référence est définie sur la base de trois cas de figure : *surproduction*, *équilibre entre production et demande* et *sous-production*. Il en est de même pour la stratégie prédictive. Seule cette dernière est ici décrite. Elle s'appuie sur l'anticipation de la charge du micro-réseau, de la charge du réseau électrique et de la production locale d'énergie renouvelable.

- *Surproduction*. La production d'énergie renouvelable est supérieure à la consommation instantanée de l'habitat. La production locale satisfait donc la totalité des besoins énergétiques et, par conséquent, aucune énergie n'est soutirée au réseau électrique. La gestion de la production excédentaire est dépendante de l'état du réseau ainsi que de la capacité du micro-réseau à satisfaire ses besoins énergétiques lors du prochain pic de consommation. Si le réseau est soumis à une forte demande (période de pointe) et si le micro-réseau est à même de satisfaire ses besoins énergétiques, la production excédentaire y est injectée. Sinon, si les batteries ne sont pas déjà totalement chargées, la production excédentaire est en partie ou en totalité stockée.
- *Équilibre entre production locale et demande*. La totalité de l'énergie produite localement est autoconsommée. Toutefois, contrairement à la stratégie non prédictive, pour laquelle aucune interaction entre l'habitat, le réseau électrique et les batteries n'est nécessaire, de l'énergie pourra être soutirée au réseau, si ce dernier n'est pas soumis à une forte demande (période de pointe), afin de charger les batteries et de répondre à un futur pic de consommation auquel la production locale ne sera pas en mesure de faire face.
- *Sous-production*. La consommation instantanée de l'habitat est supérieure à la production d'énergie renouvelable. De ce fait, l'énergie produite localement est entièrement autoconsommée. Toutefois, contrairement à la stratégie non

prédictive, pour laquelle le déstockage de l'énergie présente dans les batteries est priorisé, il est tenu compte de l'état du réseau électrique ainsi que de la capacité du micro-réseau à satisfaire ses besoins énergétiques lors du prochain pic de consommation. Par conséquent, si le réseau électrique est soumis à une forte demande (période de pointe), le déstockage de l'énergie est priorisé. Hors période de pointe, l'énergie stockée dans les batteries n'est utilisée (déstockée) que si le micro-réseau est à même de satisfaire ses besoins énergétiques lors du prochain pic de consommation sans avoir recours à cette dernière. Dans le cas contraire, de l'énergie est soutirée au réseau électrique.

L'horizon de prédiction est ici glissant et variable. Il dépend de l'état du réseau électrique à l'instant considéré (en période creuse, pour un seuil réseau inférieur à 30 %, en période intermédiaire, pour un seuil réseau compris entre 30 et 70 %, ou en période de pointe, pour un seuil réseau supérieur à 70 %), ainsi que de son évolution à venir. Les grandeurs influentes sont prédites à partir d'observations corrigées par la température extérieure (pour la charge du micro-réseau et la charge du réseau électrique), l'irradiation solaire et la vitesse du vent (pour la production locale d'énergie renouvelable). Le problème d'optimisation peut être formulé comme suit : définir la puissance crête des panneaux solaires photovoltaïques (P_{PV}), la puissance crête de l'éolienne à axe vertical (si le bâtiment en est équipé) (P_{WT}) et la capacité nominale des batteries (si le bâtiment en est équipé) (E_{bat}) permettant de maximiser la fonction "objectif" choisie. Cette fonction (J_{EnR}) combine le taux de couverture en énergie renouvelable ($\%_{EnR}$) et le taux d'autoconsommation ($\%_{ac}$). Cette optimisation est contrainte, d'une part, par la surface disponible sur le toit de l'habitat afin d'y installer les panneaux solaires photovoltaïques et, éventuellement, l'éolienne à axe vertical et, d'autre part, par la surface au sol qu'il est possible de réserver aux batteries.

Résultats

Les résultats obtenus en simulation montrent qu'il est possible, grâce au juste dimensionnement des systèmes de production et de stockage d'énergie, dès lors qu'ils sont pilotés grâce à l'une des stratégies proposées, de répondre aux besoins énergétiques de l'habitat considéré, tout en minimisant l'impact du micro-réseau sur le réseau électrique. Ainsi, plusieurs configurations remarquables (Tableaux 3 et 4), promouvant l'autoconsommation et permettant d'obtenir un taux de couverture en énergie renouvelable élevé, sont mises en avant. Par conséquent, une meilleure adéquation entre offre et demande est observée. Il est intéressant de noter que la stratégie prédictive permet une meilleure gestion du système de stockage et l'optimisation des processus d'injection et de soutirage d'énergie, soit une meilleure intégration réseau, comparativement à la stratégie non prédictive.

Par ailleurs, les résultats obtenus montrent que le mix énergétique proposé (à savoir des panneaux solaires photovoltaïques et une éolienne à axe vertical) est pertinent. Par contre, le pilotage des charges, du fait du nombre restreint de charges concernées, a un impact relativement limité sur l'efficacité énergétique du micro-réseau considéré.

Tableau 3 : Configurations remarquables, avec panneaux solaires photovoltaïques et système de stockage. Configurations 1 et 4 : stratégie prédictive. Configurations 2 et 5 : stratégie non prédictive, pour un seuil réseau fixé à 70 %. Configurations 3 et 6 : stratégie non prédictive, pour un seuil réseau fixé à 30 %.

Configuration	P_{PV} [kWc]	P_{WT} [kWc]	E_{bat} [kWh]	$\%_{EnR}$ [%]	$\%_{ac}$ [%]	J_{EnR} [%]	$J_{coût}$ [€]
1	8	n/a	140	29,17	66,76	19,47	-904
2	8	n/a	140	29,09	66,58	19,37	-904,8
3	8	n/a	140	20,46	46,84	9,59	-880,5
4	8	10	200	58,07	62,88	36,51	-165
5	8	10	200	58,07	62,88	36,51	-165
6	8	10	200	46,06	49,88	22,98	-131,9

Tableau 4 : Configurations remarquables, avec panneaux solaires photovoltaïques et système de stockage. Configurations 1 et 4 : stratégie prédictive. Configurations 2 et 5 : stratégie non prédictive, pour un seuil réseau fixé à 70 %. Configurations 3 et 6 : stratégie non prédictive, pour un seuil réseau fixé à 30 %.

Configuration	P_{PV} [kWc]	P_{WT} [kWc]	E_{bat} [kWh]	$I_{inj\ 30}$ [-]	$I_{ext\ 30}$ [-]	$I_{tot\ 30}$ [-]	$I_{inj\ 70}$ [-]	$I_{ext\ 70}$ [-]	$I_{tot\ 70}$ [-]
1	8	n/a	140	2601	3839	6440	1402	11314	12715
2	8	n/a	140	n/a	n/a	n/a	1404	5214	6617
3	8	n/a	140	3715	-2645	1069	n/a	n/a	n/a
4	8	10	200	4591	2105	6696	1434	6495	7929
5	8	10	200	n/a	n/a	n/a	1453	2694	4147
6	8	10	200	6672	-2077	4595	n/a	n/a	n/a

2. CONDUITE ET OPTIMISATION DES SYSTEMES DE PRODUCTION D'ENERGIE

Le deuxième axe thématique concerne l'optimisation des systèmes de production d'énergie. Sont ici présentés des travaux traitant : (1.1) de l'évaluation de la ressource solaire, à partir d'images du ciel fournies par une caméra hémisphérique, pour la gestion de centrales CSP (*Concentrated Solar Power*), (1.2) du développement d'un outil de supervision destiné aux installations solaires photovoltaïques, (1.3) de la conception d'un régulateur de charge MPPT pour les accumulateurs au plomb destinés aux applications photovoltaïques à faible puissance et (1.4) de la gestion prédictive de chaufferies collectives mixtes équipées de systèmes de stockage thermique.

2.1. Evaluation de la ressource solaire pour la gestion de centrales CSP

Contexte et objectifs

Le recours à la ressource solaire comme moyen de production d'énergie s'est fortement démocratisé au cours de la dernière décennie. Cette émergence s'explique, entre autres, par les aides et subventions étatiques, les récentes avancées technologiques de la filière solaire ainsi que le fort potentiel de son déploiement à grande échelle : en six heures, les déserts du monde reçoivent autant d'énergie que la population mondiale en consomme en une année. Parmi les moyens de production d'électricité exploitant l'énergie solaire, on distingue aujourd'hui deux grandes technologies : l'électricité solaire d'origine photovoltaïque (le solaire photovoltaïque) et celle d'origine thermique (le solaire à concentration ou CSP pour *Concentrated Solar Power*). Bien qu'actuellement la capacité installée du solaire photovoltaïque domine largement celle du CSP, les centrales CSP peuvent facilement être couplées à un système de stockage thermique, rendant leur production plus flexible que celle des centrales photovoltaïques. Cet atout sera décisif dans le développement de la filière CSP au cours des années à venir. Cependant, malgré un avenir prometteur, de nombreux défis restent à relever pour rendre la technologie compétitive face à des modes de production d'énergie plus conventionnels mais plus polluants. C'est pourquoi la recherche scientifique dans ce domaine, à laquelle le laboratoire PROMES-CNRS prend part, est en pleine expansion. Les travaux présentés ont été réalisés dans le cadre d'un projet européen (le projet CSPIMP, pour *Concentrated Solar Power efficiency IMProvement*) visant à améliorer la compétitivité des centrales solaires à concentration. Parmi les différents défis à relever, l'évaluation en temps réel de la disponibilité et de la variabilité de la ressource solaire est un point clé puisqu'elle permettrait une gestion optimisée des champs solaires et, par conséquent, une hausse de la productivité des centrales. L'objectif du projet est donc de développer un outil d'évaluation de la ressource solaire destiné à la gestion de centrales CSP, en particulier les centrales solaires à capteurs cylindro-paraboliques du groupe Acciona Energia.

Approche méthodologique

Pour parvenir à l'objectif susmentionné, une étude approfondie des interactions entre le rayonnement solaire et l'atmosphère a tout d'abord été menée. Cette étude a notamment permis de constater que l'éclairement normal direct (ou DNI pour *Direct Normal Irradiance*) pouvait se scinder en une composante déterministe (l'éclairement par ciel clair) et une composante stochastique (l'indice ciel clair). Cette séparation en deux composantes est le point de départ de l'évaluation de la ressource solaire. Ainsi, l'estimation et la prévision de l'éclairement par ciel clair ont fait l'objet des premiers travaux. L'étude réalisée a nécessité le développement d'un outil de détection en temps réel de données "ciel clair". L'outil tire parti de la faible variabilité infra-journalière du trouble atmosphérique afin de décider de la situation du ciel à chaque nouvelle mesure du DNI. Deux sites ont été considérés : Perpignan et Golden, aux Etats-Unis. Lorsque la situation du ciel est considérée comme "ciel clair", l'opérateur peut optimiser ses marges de manœuvre et la centrale peut alors fonctionner de façon optimale. Dans le cas contraire, lorsque la situation du ciel est considérée comme nuageuse, l'opérateur surestime habituellement l'éclairement par ciel clair dans le but de préserver les équipements. Dans ce cas de figure, une évaluation plus fine de l'éclairement par ciel clair est nécessaire, afin de maîtriser les risques et ainsi s'approcher des conditions optimales de fonctionnement de la centrale. C'est pourquoi, dans un second temps, un modèle d'estimation de l'éclairement par ciel clair a été développé. Ce modèle s'appuie sur le trouble atmosphérique défini par Ineichen et sur la dernière situation ciel clair connue. Une fois l'opérateur en mesure, à chaque instant, de connaître ou d'estimer l'éclairement par ciel clair, une prévision infra-horaire de cet éclairement est souhaitable, notamment dans le but d'anticiper l'influence du mouvement apparent du Soleil sur le DNI. Cette prévision repose sur une méthodologie identique à celle utilisée pour l'estimation de l'éclairement par ciel clair.

Concernant l'analyse de la couverture nuageuse et la prévision de l'indice ciel clair, une caméra hémisphérique a été utilisée. Le recours à cet instrument est le fruit d'une étude approfondie des besoins spécifiques et des solutions techniques existantes dans le domaine de la vision industrielle. Au cours du projet, trois PSI (pour *PROMES Sky-Imager*) se sont ainsi succédés. Le premier PSI a permis à l'équipe ELIAUS de se familiariser avec les différentes problématiques et contraintes inhérentes à l'évaluation de la ressource solaire au moyen d'une caméra hémisphérique. Ce premier PSI est d'ailleurs toujours opérationnel.

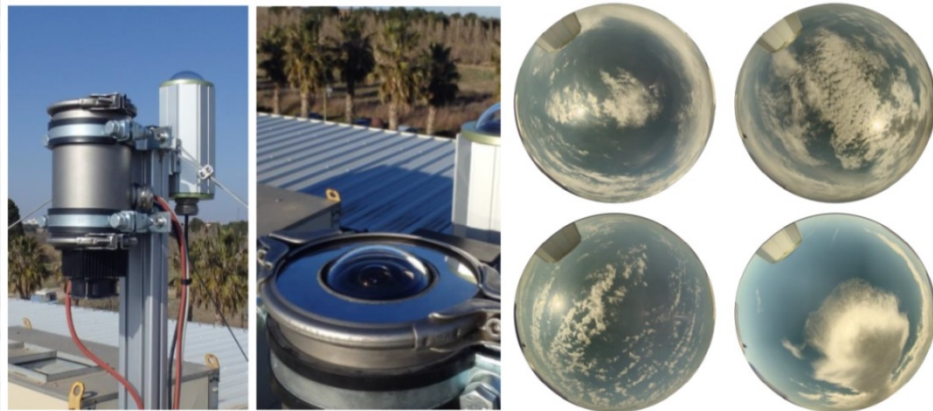


Figure 2 : Le PSI 3 et quelques clichés à haute dynamique.

Le second PSI fut un échec, dans la mesure où il n'a pas permis d'apporter de réponse aux limitations rencontrées par le PSI 1. Il fut donc rapidement remplacé par le PSI 3, dont l'innovation principale est sa capacité à générer des images HDR (*High Dynamic Range* ou, en français, à haute dynamique) (Figure 2).

Le PSI 3 est en effet capable de mesurer une information allant jusqu'à $0,9^\circ$ du Soleil, permettant ainsi la détection des nuages les plus exposés et, à terme, une évaluation du gradient lumineux dans la zone circumsolaire. Il est important de rappeler que ce gradient lumineux influe notamment sur les performances optiques du champ solaire. Son évaluation pourrait donc permettre à l'opérateur d'estimer plus finement l'énergie solaire réellement collectée par le récepteur, et ainsi améliorer sa production. Le PSI 3 se prête donc à un usage multifonctionnel, ce qui en fait un outil utile à la gestion d'une centrale CSP. Ce constat est partagé par Acciona Energia qui a investi dans un PSI 3 pour une installation sur site, à Palma del Rio (centrale solaire de Palma del Rio II), en Andalousie (Espagne) (Figure 3).



Figure 3 : Aperçu du système installé à Palma del Rio (centrale de Palma del Rio II, d'une puissance de 50 MW).

Les images prises par les PSI 1 et 3 ont permis le développement d'une série d'algorithmes dédiés à la détection des nuages et à l'estimation de leur mouvement. Pour ce qui est de la détection des nuages, la plupart des solutions existantes butent sur les nuages fins et la région circumsolaire. En effet, si les nuages fins sont régulièrement assimilés à du ciel clair, la région circumsolaire est quant à elle systématiquement identifiée comme un nuage, ce qui pénalise l'évaluation du taux de couverture nuageuse et, par conséquent, la qualité de la prévision infra-horaire du DNI. Pour tenter d'y remédier, un algorithme de détection des nuages a été développé. Cet algorithme s'appuie sur des images de synthèse d'un ciel dégagé, générées à l'aide d'une formulation de la distribution de la luminance dans le ciel spécialement développée pour résoudre le problème de la zone circumsolaire. Enfin, une étude de l'estimation du mouvement des nuages a été initiée. Elle aborde notamment l'optimisation d'un algorithme de correspondance de blocs, ainsi que les filtres spatial et temporel mis en place, afin d'évaluer le déplacement moyen de la couverture nuageuse. Sur la base de ces travaux, une étude de la prévision infra-horaire du DNI au moyen d'une caméra hémisphérique a été initiée. Dans cette étude, un modèle déterministe simple s'appuyant sur la fraction de nuages s'est révélé capable de surpasser la persistance à partir d'un horizon d'environ 23 minutes.

Résultats

Le modèle "ciel clair" développé, basé sur le trouble atmosphérique défini par Ineichen et sur la dernière situation ciel clair connue, a permis de maintenir l'erreur absolue moyenne commise sur l'estimation de l'éclairement par ciel clair en deçà de 40 W/m^2 , sur la période testée (à savoir 1 an) et pour les deux sites étudiés (Perpignan et Golden, aux Etats-Unis). Pour ce qui est de la prévision de l'éclairement par ciel clair, qui repose sur une méthodologie identique à celle utilisée pour son estimation, l'erreur quadratique moyenne obtenue est environ de 20 W/m^2 , pour un horizon de prévision de 30 minutes. Enfin, concernant la prévision infra-horaire du DNI au moyen d'une caméra hémisphérique, l'erreur quadratique moyenne obtenue est ainsi de l'ordre de 180 W/m^2 , toujours pour un horizon de prévision de 30 minutes, contre 190 W/m^2 pour le modèle persistant (même horizon). Le résultat est certes modeste, mais s'avère encourageant car de nombreuses pistes d'amélioration sont encore possibles. Ainsi, dans les perspectives à court terme, le principal problème à résoudre concerne les réflexions parasites survenant dans le système optique. En effet, ces réflexions dégradent la qualité des images HDR, induisant en erreur la plupart des algorithmes développés. Une fois le problème des réflexions résolu, il sera possible d'augmenter la densité du filtre et ainsi augmenter la dynamique de l'image. Le Soleil pourra alors être observé sans saturation des pixels, un nouvel algorithme de détection de situation ciel clair pourra être développé et le gradient lumineux dans la région circumsolaire pourra être étudié plus précisément. Il est par ailleurs souhaitable de poursuivre les recherches entreprises dans le domaine de la prévision infra-horaire du DNI. Dans les perspectives à moyen et long termes, il serait souhaitable de faire une étude sur la mesure des différents rayonnements (GHI, DNI, DHI) à l'aide des images prises par le PSI. À plus long terme, une étude en vision stéréoscopique est également envisagée afin de déterminer la hauteur des masses nuageuses pour ensuite en projeter l'ombre sur la centrale et ainsi réaliser une prévision spatiale du DNI. Ces travaux devraient permettre de franchir une nouvelle étape dans l'optimisation de la centrale, notamment en adaptant en temps réel le débit du fluide caloporteur sur la base de la distribution escomptée du DNI sur le champ solaire.

2.2. Outil de supervision destiné aux installations solaires photovoltaïques

Contexte et objectifs

Suite à diverses modifications du tarif de rachat de l'électricité photovoltaïque (PV), cette dernière est devenue, au fil des années, de plus en plus onéreuse. Par conséquent, le temps de retour sur investissement associé à une installation solaire photovoltaïque est devenu de plus en plus long. Un système de supervision efficace peut contribuer à limiter les pertes de production, optimiser les performances des installations et ainsi diminuer ce temps de retour sur investissement. Les travaux présentés ici, effectués dans le cadre du projet PRIMERGI (Programme de Recherche, Ingénierie et Maintenance pour les Energies Renouvelables et leur Gestion Industrielle), ont porté sur la réalisation, le test et la mise en place d'un système d'acquisition de données destiné aux installations solaires photovoltaïques raccordées au réseau électrique. Les mesures effectuées ont permis le développement d'une approche de détection de défauts pour la conduite et la supervision de ces installations. La production photovoltaïque est ainsi suivie et évaluée en temps réel.

Approche méthodologique

Deux installations photovoltaïques, l'une située à Perpignan (au laboratoire PROMES-CNRS), l'autre à Toulouse (au LAAS-CNRS, le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) ont été considérées au cours des travaux. L'installation du laboratoire PROMES-CNRS est constituée de trois champs photovoltaïques, connectés grâce à cinq onduleurs. Sa puissance est de $14,5 \text{ kWc}$. A Toulouse, le LAAS-CNRS dispose depuis 2012 d'un bâtiment dédié à l'optimisation énergétique et à l'intelligence ambiante, à savoir l'étude des objets communicants de demain. Une surface photovoltaïque de 720 m^2 , constituée de trois champs d'une puissance totale installée de 100 kWc , équipe le bâtiment. Les onduleurs sont

pourvus de systèmes d'acquisition intégrés. A partir de données collectées à Perpignan, et grâce au logiciel Matlab, un modèle d'ensoleillement a été développé. Ce modèle permet l'estimation de l'ensoleillement reçu par un champ photovoltaïque incliné à partir de l'ensoleillement global horizontal. L'analyse énergétique des installations de Perpignan et de Toulouse a par ailleurs permis d'en évaluer les performances, en particulier d'en quantifier les pertes lors du fonctionnement. Ces travaux ont mis en lumière la pertinence de considérer la caractéristique courant-tension (ou caractéristique I-V) des générateurs PV, sources de pertes importantes, comme outil d'évaluation. Ainsi, l'approche de détection de défauts proposée s'appuie, d'une part, sur la mesure de puissance effectuée par le système d'acquisition développé et, d'autre part, sur l'analyse fine de la caractéristique susmentionnée.

Résultats

Pour ce qui est du modèle d'ensoleillement, en cas de ciel "partiellement nuageux", l'erreur relative moyenne observée est inférieure à 20 %. En cas de ciel "très nuageux", le niveau d'erreur est plus important. Grâce aux différentes analyses effectuées, une méthodologie complète et efficiente pour la détection et l'identification de défauts a pu être proposée. Elle contribue à l'optimisation de la production photovoltaïque. L'utilisateur est ainsi prévenu en temps réel de la survenance d'un défaut, de la nature de ce défaut et de sa localisation. Grâce à cette approche, ont pu être détectés les défauts d'ombrage, les dysfonctionnements de l'onduleur ou du système d'acquisition et l'activation d'une ou de plusieurs diodes by-pass.

2.3. Conception d'un régulateur de charge MPPT (suivi du point maximal de puissance) pour les accumulateurs au plomb destinés aux applications photovoltaïques de faible puissance

Cette activité, menée en collaboration avec la société Uniteck, traite de la mise en œuvre de régulateurs de charge pour les applications faible puissance en sites isolés. Les accumulateurs au plomb sont encore très utilisés, du fait de leur faible coût et de leur simplicité de fabrication. Toutefois, ils présentent des inconvénients, en particulier une faible durée de vie et une sensibilité envers l'exploitation incorrecte (comparativement aux batteries Li-ion). Autrement dit, la durée de vie d'un accumulateur au plomb dépend des paramètres de charge et de décharge. Il est donc important que des dispositifs assurent une charge correcte et, en cas de sulfatation (comme conséquence d'une décharge profonde), soient capable de la rétablir. On appelle ces dispositifs des "régulateurs de charge" ou "chargeurs". Les travaux ont pour finalité l'augmentation de la durée de vie des accumulateurs au plomb et l'amélioration du rendement de la chaîne de conversion électrique. Afin de diminuer le temps de charge, il est recommandé d'utiliser des impulsions de courant au stade final de la charge (de 80 à 100 %). Le courant pulsé diminue le déséquilibre ionique (au cours de la charge à courant pulsé, la diffusion optimise la répartition des ions dans le volume d'électrolyte et la densité de courant augmente). La dissipation de la chaleur baisse la température dans l'accumulateur et permet, d'une part, de ralentir le grossissement de grains de la matière active et, d'autre part, de diminuer le développement de la couche de corrosion au cours du cyclage. Ceci doit contribuer à une augmentation de la durée de vie. L'algorithme P&O (*Perturb and Observe*) a été utilisé dans la recherche du point maximum de puissance. Les architectures considérées sont de type *Buck*, *Boost* ou *Buck-Boost*. Les résultats expérimentaux montrent des rendements supérieurs à 80 %, pour une chaîne de conversion de l'énergie électrique pas complètement optimisée à ce jour.

2.4. Gestion prédictive de chaufferies collectives mixtes

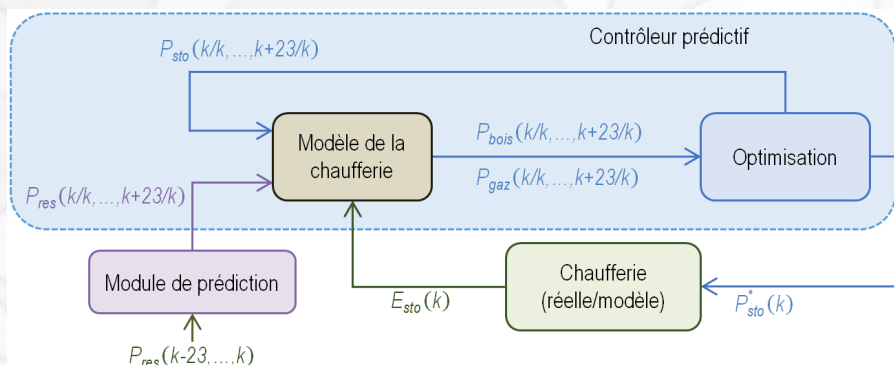
Contexte et objectifs

Dans le contexte actuel de nécessaire réduction de la consommation énergétique fossile, ainsi que des émissions de gaz à effet de serre qui lui sont associées, le groupe Cofely GDF-Suez (nouvellement ENGIE) cherche à optimiser les performances des chaufferies collectives mixtes (ou "multi-énergies") du parc qu'elle exploite. Ces chaufferies ont recours à des ressources énergétiques renouvelables (du bois) et fossiles (du gaz et/ou du fioul) afin de fournir de l'eau chaude sanitaire et du chauffage, via un réseau de chaleur urbain, aux habitations et aux bâtiments publics qui y sont raccordés (Figure 4). Il est possible d'optimiser les performances de ces chaufferies, les générateurs de chaleur étant généralement mal dimensionnés, grâce, d'une part, à une meilleure utilisation de l'énergie renouvelable et, d'autre part, à l'augmentation des rendements d'exploitation. Cette optimisation doit permettre une meilleure adéquation entre besoins et production de chaleur. Le stockage de l'énergie thermique est une option intéressante qui peut contribuer à l'optimisation du fonctionnement des chaudières biomasse qui, à bas régime, ont un rendement qui se détériore de façon significative et qui, par ailleurs, ont du mal à répondre à de brusques variations de puissance. Ainsi, l'installation d'un système de stockage de type "hydro-accumulation" au sein d'une chaufferie collective équipée d'une chaudière biomasse doit permettre de "lisser" le fonctionnement journalier de cette dernière. Encore faut-il être en mesure de gérer correctement le stockage et le déstockage de l'énergie thermique sur la base des besoins immédiats, mais aussi des besoins à venir, ainsi que de l'état

d'enclenchement des différents générateurs de chaleur (les chaudières). C'est pourquoi Cylergie, le centre de recherche et développement de Cofely GDF-Suez, s'est associé au laboratoire PROMES-CNRS afin de développer un outil de dimensionnement et de gestion prédictive des systèmes de stockage de type hydro-accumulation destinés aux chaufferies collectives exploitées par le groupe.

Approche méthodologique

La première étape de ce travail collaboratif a porté sur la modélisation du principe de fonctionnement d'une chaufferie collective mixte. Le modèle développé se veut générique et, par conséquent, facilement adaptable, moyennant l'identification de ses paramètres, à différentes configurations. Un modèle décrivant le phénomène de stratification survenant au sein d'un ballon d'eau chaude a ensuite été développé et validé expérimentalement. Une étude paramétrique a été menée afin d'étudier l'impact, sur les pertes thermiques, des principaux paramètres géométriques et météorologiques. Il est important de rappeler que l'efficacité d'un système de stockage thermique de type hydro-accumulation dépend de sa capacité à conserver l'énergie initialement stockée. Ainsi, afin de minimiser les pertes thermiques, le système doit être correctement isolé. Dans un deuxième temps, une approche de dimensionnement, fondée sur une stratégie de gestion séquentielle, a été proposée. Cette stratégie permet de définir, à chaque pas de temps, en fonction de la puissance appelée par le réseau de chaleur urbain ($P_{rés}$), des caractéristiques des chaudières et du volume du système de stockage, l'état d'enclenchement des différentes chaudières ainsi que la quantité d'énergie à stocker ou à déstocker. Cette phase des travaux a permis le développement d'un outil d'aide au dimensionnement des systèmes de stockage, cet outil est utilisé par Cylergie afin d'évaluer la pertinence de l'ajout de systèmes de type hydro-accumulation à ses chaufferies. Plusieurs critères énergétiques et économiques ont été évalués. Enfin, une stratégie fondée sur la commande prédictive a été proposée. Cette approche permet de minimiser une fonction de coût, définie à partir des puissances bois (P_{bois}) et gaz (P_{gaz}), sur l'horizon de temps choisi. Ainsi, l'optimiseur recherche, à chaque pas de temps, la puissance de stockage ou de déstockage (P_{sto}) minimisant le coût économique associé à la consommation de combustible ($J_{coût}$). Le modèle de la chaufferie est initialisé sur la base de la quantité d'énergie stockée à l'instant considéré (E_{sto}). Corollaire : satisfaire le taux de couverture bois contractuel (habituellement, 92 %). La structure de commande décide par ailleurs du fonctionnement de la chaudière biomasse. Afin de mettre en œuvre cette stratégie, la puissance thermique appelée par le réseau de chaleur doit être prédite sur l'horizon de temps choisi (en l'occurrence, 24 heures). Par conséquent, un outil de prédiction a été développé. Il exploite la notion de série temporelle et s'appuie sur une analyse multirésolution par transformée en ondelettes discrète ainsi que sur l'utilisation de réseaux de neurones artificiels à propagation avant (des réseaux multicouches à apprentissage supervisé). L'analyse multirésolution permet la décomposition d'un signal de forte variabilité en sous-signaux de variabilité plus faible (des coefficients d'approximation, ou basse fréquence, et de détail, ou haute fréquence) qu'il est, par conséquent, plus facile à prédire.



Chaque sous-signal est prédit par un réseau de neurones artificiels, avant recombinaison du signal (transformation inverse). La structure de commande proposée est robuste, rejetant efficacement les perturbations subies par le système et les erreurs de modélisation (Figure 4).

Figure 4 : Structure prédictive proposée pour la gestion d'une chaufferie collective équipée d'un système de stockage thermique de type hydro-accumulation.

Résultats

Les stratégies séquentielle et prédictive ont été appliquées à une chaufferie collective mixte située dans une commune de l'est de la France, à savoir Cernay (dans le Bas-Rhin). Les performances du site sont comparées aux performances observées en l'absence de stockage d'énergie (cas de référence) (Tableau 5). Pour ce cas d'étude, la stratégie prédictive démontre son efficacité. De plus, les résultats obtenus mettent en lumière que, quelle que soit la stratégie utilisée, équiper la chaufferie d'un système de stockage thermique de type hydro-accumulation, dès lors qu'il est correctement dimensionné, est un investissement rentable. La consommation en énergie fossile est minimisée et, par conséquent, le même constat s'applique au coût économique et aux émissions de CO₂. Le Tableau 5 met en lumière que l'ajout d'un système de stockage

d'un volume de 200 m³, piloté grâce à la stratégie séquentielle, permet de réaliser un gain économique conséquent (480 k€) sur la durée d'exploitation du site (24 ans), pour un taux de couverture bois supérieur à 90 %. Stocker l'énergie thermique permet par ailleurs de limiter la diminution de ce taux de couverture, en cas d'augmentation de la puissance appelée par le réseau de chaleur. La stratégie prédictive autorise une meilleure exploitation du système d'hydro-accumulation (à volume égal), diminuant ainsi le Temps de Retour Brut sur investissement (TRB) et augmentant le gain économique, sur la durée d'exploitation du site, de près de 140 k€.

Tableau 5: Performances des stratégies séquentielle et prédictive (Cernay, Bas-Rhin).

Stratégie	Référence	Séquentielle	Prédictive
Volume optimal [m ³]	n/a	200	200
Coût du système de stockage [k€]	n/a	98	98
Temps de retour brut sur investissement [année]	n/a	4,07	3,29
Gain [k€]	n/a	478,67	615,21
Taux de couverture bois [%]	86,12	93,76	95,88
Taux de couverture bois [%] avec P _{rés} + 10 %	75,65	82,27	85,52
Taux de couverture bois [%] avec P _{rés} + 20 %	61,01	65,36	67,49

3. CARACTERISATION DE COMPOSANTS ET DE MATERIAUX

Le troisième axe thématique traite de la caractérisation de composants et de matériaux. Sont ici présentés les travaux suivants : (1.1) la caractérisation de fibres optiques en environnement radiatif et (1.2) la caractérisation, par la méthode de l'onde thermique, de diélectriques pour le solaire photovoltaïque.

3.1. Caractérisation de fibres optiques en environnement radiatif

L'activité *Caractérisation de fibres optiques en environnement radiatif* se divise en trois volets : (1) l'évaluation de fibres optiques commerciales dans le cadre de contrats de collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES, Toulouse), (2) le développement, en collaboration avec le LPMC (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Nice) d'un dosimètre à fibre optique distribué (projet ANR DROÏD), et (3) l'étude d'un capteur à fibre optique basé sur l'effet Raman pour la mesure de hautes températures en environnement radiatif (thèse CIFRE en collaboration avec EDF R&D, Chatou).

3.1.1. Evaluation de fibres optiques commerciales

Depuis 2008, l'équipe ELIAUS du laboratoire PROMES-CNRS collabore avec le CNES à l'évaluation de fibres optiques commerciales. Les études entreprises permettent d'identifier des composants pertinents, ainsi que leurs longueurs d'onde d'utilisation optimales, pour un fonctionnement en environnement radiatif. Cette collaboration durable, qui fait l'objet de contrats successifs, assure le développement et l'amélioration régulière du banc qui permet la mesure de l'Atténuation Radio-Induite (ARI) dans les fibres testées. Ces dernières sont choisies en réponse à un besoin précis, dans le cadre d'un projet spatial en cours, ou alors sélectionnées parmi les composants disponibles sur le marché, sur la base d'une logique de prospection. Les échantillons sont soit achetés, soit obtenus gracieusement, en échange des résultats des mesures, via des partenariats initiés avec des fabricants, des distributeurs et des utilisateurs de fibres. Sur la période concernée, des fibres optiques fabriquées par la société Draka (Prysmian Group) ont été caractérisées. Les résultats expérimentaux obtenus depuis le début de l'activité sont désormais rassemblés dans une base de données en ligne nommée RadFiber (<http://radfiber.univ-perp.fr>). Depuis son ouverture au public en juin 2015, 56 demandes d'accès émanant de 45 établissements ont été comptabilisées. La liste rassemble des laboratoires, des instituts ainsi que des entreprises nationales et internationales du domaine. A ce jour, RadFiber met à disposition des mesures d'ARI réalisées sur 11 références de fibres, les doses testées atteignent 495 Gy, les débits de doses s'échelonnent de 2,98 à 10 Gy/h, certaines irradiations ont par ailleurs eu lieu à plusieurs températures (-50, 17 et 60 °C). Au total, 198242 valeurs d'ARI sont disponibles.

3.1.2. Développement d'un dosimètre à fibre optique distribué

Dans le cadre de l'appel à projets RSNR (Recherche en Sécurité Nucléaire et Radioprotection) de l'ANR, l'équipe ELIAUS du laboratoire PROMES-CNRS a obtenu en mai 2013 une réponse positive pour la réalisation du projet DROÏD. Ce projet, mené en collaboration avec le LPMC de l'Université de Nice, a pour objectif le développement d'un dosimètre à fibre optique distribué. Ce dosimètre ne fonctionnera pas à partir d'une fibre scintillante dont le principe ne permet pas de localiser précisément la portion de fibre irradiée.

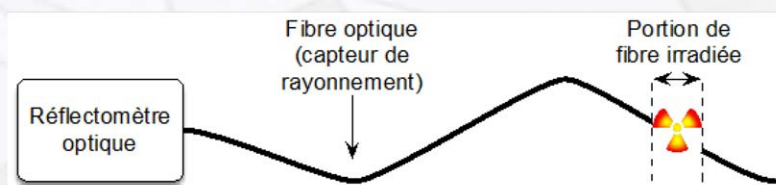


Figure 5 : Dosimètre à fibre optique distribué.

Il utilisera l'atténuation de la fibre induite par l'irradiation, également appelée Atténuation Radio-Induite (ARI). La réflectométrie optique permet de venir lire la valeur de l'ARI et de la localiser le long de la fibre. Le dosimètre en cours de développement est illustré par la Figure 5.

Des calculs préliminaires destinés à estimer la sensibilité du dosimètre ont montré la nécessité de développer une fibre bien plus sensible aux radiations que les fibres multimodes typiques dédiées aux télécommunications. Pour atteindre cet objectif, une bibliographie portant sur la réponse aux radiations des fibres a été réalisée. L'objectif de ce travail était d'établir des liens entre, d'une part, la composition et les paramètres de fabrication d'une fibre, et, d'autre part, son ARI. 137 articles ont été sélectionnés, analysés puis synthétisés en un rapport d'une vingtaine de pages. Ce document se termine par la définition de quatre compositions de fibre. Pour la 1^{ère} campagne d'irradiation du projet, le LPMC a proposé de sélectionner dans leur

liste de fibres déjà fabriquées celles dont la composition est la plus à même de présenter une ARI élevée. Onze bobines ont été fournies à PROMES-CNRS et ont ensuite été préparées en vue de la campagne d'irradiation qui s'est tenue à l'ONERA. A son issue, la grande quantité de données enregistrée a nécessité le développement d'un programme informatique pour calculer rapidement l'ARI de chaque échantillon de fibre. L'analyse de ces données a mis en évidence les éléments suivants. Concernant le développement d'un capteur avec fading (c'est-à-dire avec guérison partielle de la fibre après irradiation), la première campagne a permis d'identifier deux fibres potentiellement intéressantes du fait de leur ARI élevée (de l'ordre de 0,01 dB/m pour une dose de 0,1 Gy et à une longueur d'onde de 850 nm). Concernant la piste sans fading, il a été observé que les cinq fibres contenant du phosphore (P), dont la propriété est d'inhiber le fading, ont toutes montré une guérison significative après l'arrêt de l'irradiation. Le développement d'un capteur sans fading nécessite donc l'incorporation de plus de phosphore dans la matrice vitreuse. Ainsi, la deuxième campagne d'irradiation sera principalement axée sur des fibres présentant une haute teneur en P. Le fonctionnement du dosimètre nécessite une modélisation précise de la réponse aux radiations du capteur en fonction du débit de dose, de la température et de la puissance optique transportée par la fibre. Une première étape dans la modélisation de l'ARI est de déterminer une procédure expérimentale adéquate, permettant de récolter des données suffisamment riches en information afin d'en assurer la réussite. Pour ce faire, à partir des connaissances du processus, plusieurs jeux de données factices ont été générés afin de reproduire le comportement d'une fibre optique avec fading soumise à des radiations ionisantes. Ces données ont permis de procéder à des tests classiques, ainsi que d'explorer différents cas de figure en simulation.

3.1.3. Capteur à fibre optique basé sur l'effet Raman pour la mesure de hautes températures en environnement radiatif

EDF R&D travaille depuis une dizaine d'années à la qualification de chaînes de mesure de température par fibre optique utilisant des interrogateurs Raman. Aujourd'hui, des potentialités d'utilisation d'une telle mesure répartie ont émergé dans le domaine du nucléaire, suite à l'amélioration de la résolution spatiale des interrogateurs. Dans le cadre d'une thèse CIFRE initiée en avril 2014, EDF R&D et PROMES-CNRS mènent des études aux objectifs multiples. Il s'agit ici de déterminer les paramètres influant sur une mesure de température par effet Raman dans un environnement soumis aux hautes températures et aux radiations, de définir le système de mesure (le type de câble optique, le gainage, etc.) à employer dans ce milieu et de proposer une méthode pour calibrer l'interrogateur. Initialement, il a été estimé que le Capteur de température à Fibre Optique (CFO) devait résister à un débit de dose γ de 0,6 Gy/h pendant 12 mois (soit une dose intégrée d'environ 5 kGy) à 350 °C. De nouvelles estimations obtenues à l'aide du logiciel de simulation MCNP précisent que le capteur devra résister à une dose intégrée de l'ordre de 20 kGy (prise en compte du rayonnement γ originel du N^{16} ainsi que des rayonnements secondaires émis). Un premier essai a eu lieu sur la plateforme Saphir du CEA à Saclay. Le débit de dose élevé de la source (Linac) a permis d'atteindre une dose cumulée d'environ 1 kGy sur un CFO à température ambiante. Le retour d'expérience a montré que l'ARI obscurcissait totalement les différentes fibres testées pour une dose cumulée inférieure au kGy à température ambiante. Un second essai a eu lieu sur la plateforme Mega de l'ONERA, à Toulouse. Le plus faible débit de dose choisi, ainsi que la chauffe simultanée du CFO à haute température, ont permis de s'approcher des conditions environnementales sur site. Le retour d'expérience a montré que l'ARI était trop faible pour être quantifiée, à haute température, jusqu'à une dose cumulée de 0,2 kGy. Une nouvelle campagne d'irradiation est en préparation et permettra d'atteindre la dose de 20 kGy.

3.2. Caractérisation de diélectriques pour le solaire photovoltaïque

L'objectif de cette étude est de développer une nouvelle technique de caractérisation des charges piégées dans les matériaux diélectriques de passivation déposés en couche mince à la surface des cellules photovoltaïques. Les couches minces diélectriques sont couramment utilisées dans la fabrication des cellules photovoltaïques en silicium cristallin. Ces couches ont pour finalité d'augmenter le rendement de conversion de la cellule en réduisant l'activité recombinante des défauts présents en surface du silicium. Le but recherché via l'étape de passivation est d'augmenter la collecte des porteurs photogénérés par le rayonnement incident dans le silicium en améliorant leur durée de vie. Au laboratoire PROMES-CNRS, les couches minces diélectriques (nitrure ou carbure de silicium, oxyde de silicium hydrogéné SiCN:H) sont déposées sur les faces avant et/ou arrière des cellules photovoltaïques grâce aux techniques de dépôt chimique assisté par plasma. Elles permettent de supprimer les défauts de surface du silicium, soit en réduisant la densité d'état d'interface (en saturant chimiquement les liaisons pendantes), soit en repoussant les porteurs (électrons ou trous) loin de la surface par effet de champ. Dans cette étude, nous nous concentrons sur ce deuxième phénomène. L'effet de champ est induit par la présence de défauts de structure à l'origine de charges fixes positives ou négatives. Cet effet de champ est nécessaire afin d'atteindre de meilleurs rendements photovoltaïques. Nous proposons d'utiliser la Méthode de l'Onde Thermique (MOT). Cette méthode est non destructive, présente la particularité de déceler des charges en volume et consiste à mesurer et à analyser un courant capacitif engendré par la propagation d'une onde de température dans le matériau à caractériser.

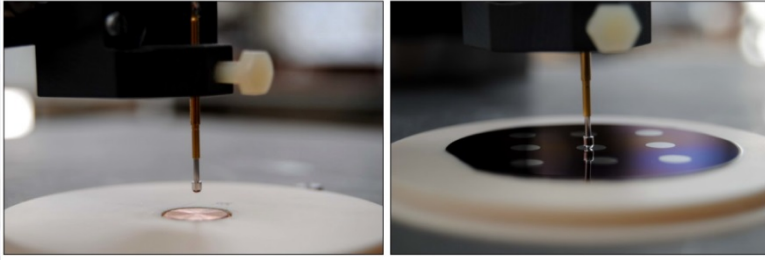


Figure 6 : La pastille de cuivre du radiateur thermique et la pointe conductrice (à gauche) et un échantillon posé sur le radiateur (à droite).

Les résultats obtenus sont confrontés à des mesures C-V. Pour cela, une électrode métallique est déposée sur la couche diélectrique, une structure Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS) est alors obtenue (Figure 6). Les premiers résultats obtenus sont encourageants et tendent à démontrer la pertinence de cette approche méthodologique pour la caractérisation de diélectriques.



Services

Service des Installations Solaires et Instruments Associés - SISIA

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s) : E. Guillot (site d'Odeillo), A. Ferrière (site de Targassone)

Permanents : W. Baltus (T. CNRS), N. Boullet (AI CNRS), A. Ferrière (CR1 CNRS, 50%), E. Guillot (IR2 CNRS), A. Pérez (AI CNRS, 50%), R. Rodriguez (T CNRS), J.-L. Sans (IR1 CNRS), M. Tessonnaud (T CNRS).

Non permanents :

CDD recherche : L. Gaubert (2013-2016), F. Lecat (2015-2016), Y. Volut (2014-2016)

Mots clés

Four solaire, tour solaire, cylindro-parabolique, instrumentation, caractérisation thermo-optique, météo, température, fluxmétrie, radiométrie.

Les thèmes

Installations Solaires concentrées du laboratoire

Instrumentation spécifique aux installations solaires

Les collaborations

Nationales

- M. Huger, T. Chotard : UNILIM ; N. Sonneck-Museux : DGA;

Internationales

- C. Gueymard : Solar Consulting Services ; J. Ballestrin : CIEMAT ; M. Röger, C. Willsch : DLR; I. Alxneit, C. Wieckert : PSI; M. Montecchi : ENEA.

Contrats

- SFERA2
- EU-SOLARIS
- CNIM

Gros équipements

- Grand Four Solaire d'Odeillo — jouvence via Equipex SOCRATE 850k€.
- MicroSol-R — Equipex SOCRATE 1600 k€.
- Tour Solaire de Thémis (locataire avec équipements CNRS).
- 9 fours solaires des Verticales.
- 2 fours solaires du Bastion.
- Parabole EuroDish Stirling.
- Spectromètre — SFERA2 114 k€.
- Stations Météo.

Rapport du service

INTRODUCTION

Les installations solaires du laboratoire constituent un ensemble d'équipement sans équivalent au Monde en terme de diversité et de possibilité, le fleuron étant le Grand Four Solaire d'Odeillo. Cet ensemble d'installations de grande taille couvre tous les domaines de recherche du solaire à concentration :

- des basses aux hautes puissances : de 0,8 kWth à plus de 4500 kWth.
- des bas aux hauts flux : de 25 kW/m² à plus de 16000 kW/m².

Le Service des Installations Solaires et Instruments Associés (SISIA) assure 3 missions principales :

- Assurer le fonctionnement des installations solaires du laboratoire : organisation, maintenance.
- Déterminer les capacités des installations solaires du laboratoire : mesures des performances.
- Développer les possibilités des installations solaires du laboratoire : information, conception.

En complément, le SISIA assure 2 missions corollaires :

- Assurer l'interface entre les installations, leurs instruments liés et les utilisateurs, internes ou externes au laboratoire : formation, participation à des projets, valorisation médiatique.
- Développer des instruments et des équipements pour les conditions d'emploi spécifiques aux installations solaires : conception, métrologie.

Pour mener à bien ses missions, le SISIA est organisé par site :

- Site d'Odeillo : Grand Four, MicroSol-R, EuroDish, 9 fours des Verticales, 2 fours du Bastion, développements en mesure de température par voie optique, mesure de propriétés thermo-radiatives, mesure de densité de flux, observations météo solaire terrestre.
- Responsable : Emmanuel Guillot. Membres : N. Boullet, E. Guillot, R. Rodriguez, J-L Sans, M. Tessonnaud, L. Gaubert, F. Lecat.
- Site de Targassonne : Thémis avec Pégase et Mini-Pégase. Développements pour la mesure de densité de flux.
- Responsable : A. Ferrière. Membres : W. Baltus, A. Ferrière, A. Pérez, Y. Volut.

1. INSTALLATIONS SOLAIRES

1.1. Grand Four Solaire (Responsable : J-L Sans)

Le Grand Four Solaire d'Odeillo, mis en service en 1972, est constitué d'un champ de 63 héliostats qui collectent l'énergie solaire pour la renvoyer vers la parabole du laboratoire qui la concentre sur les expérimentations où on dispose jusqu'à 1 MWth et 10000 kW/m², modulables (Figure 1).

Cette installation est utilisée principalement pour la recherche sur les matériaux et pour le test de nouveaux procédés de valorisation de l'énergie solaire destinée à des centrales solaires à tour (contrats CNES, ESA, NASA ; projets PartiSun, CSP2, Solar2Zinc, SFERA2).

C'est l'installation solaire la plus sollicitée du laboratoire, avec plus d'un an d'attente en moyenne, pour des campagnes expérimentales de 2 à 16 semaines environ.

L'Equipex SOCRATE a permis d'assurer une jouvence du Grand Four :

- Rénovation du contrôle commande des 63 héliostats pour améliorer les possibilités de modulation de la puissance et de la densité de puissance et la fiabilité de fonctionnement : remplacement des motorisations, des infrastructures d'alimentation électrique et de communication, développement de nouveaux logiciels de pilotage
- Installation d'une source froide pour pratiquement supprimer la consommation d'eau utilisée pour le refroidissement des expérimentations.



Figure 1 : Grand Four Solaire d'Odeillo et certains de ses 63 héliostats.

1.2. Centrale à tour Thémis (Responsable : A. Ferrière)

Le laboratoire est le locataire unique de la tour de Thémis et utilise 107 héliostats après les avoir rénovés. Les héliostats permettent de collecter l'énergie solaire pour la focaliser en haut de la tour, soit sur l'emplacement d'origine qui sera utilisé pour le projet PÉGASE, soit sur le nouvel emplacement Mini-Pégase créé par le laboratoire (Figure 2).

Cette installation est utilisée depuis sa rénovation par le laboratoire pour le test de boucles de production d'électricité pour centrales à tour : récepteurs solaires innovants, turbines solarisées, fonctionnement et maintenance de champs d'héliostats.

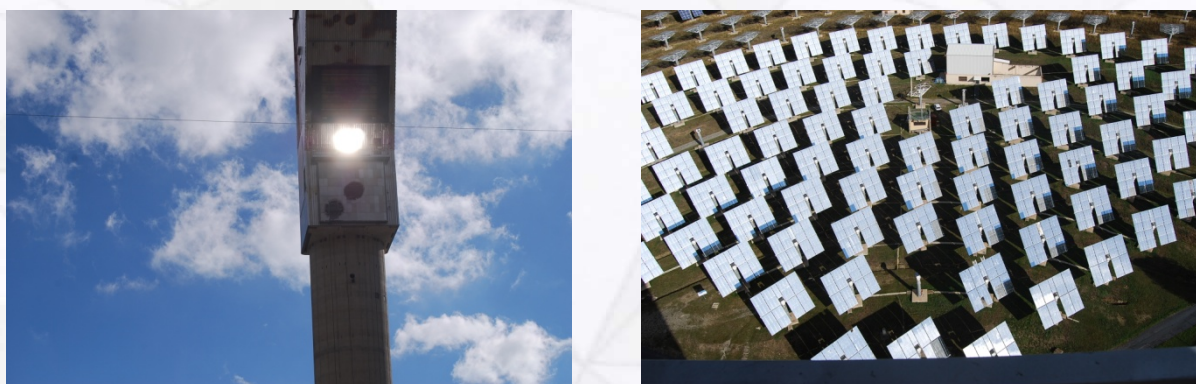


Figure 2 : Centrale solaire à tour de Thémis, champ d'héliostats et foyer secondaire « miniPEGASE »

1.3. Cylindro-parabolique MicroSol-R (Responsable : N. Boulet)

Le MicroSol-R est la dernière installation solaire créée au laboratoire en 2015 grâce à l'Equipex SOCRATE. Il s'agit d'un ensemble de 3 concentrateurs cylindro-paraboliques (Figure 3) avec 2 orientations différentes et d'une boucle thermique complète dédiée de production de vapeur avec 2 systèmes de stockage thermique et un système de production d'électricité par cycle organique.

Cette installation est prévue pour réaliser des recherches sur le stockage thermique, la modélisation de centrales complètes, le test de nouveaux tubes récepteurs et pour proposer des formations.



Figure 3 : Cylindro-parabolique MicroSol-R : les concentrateurs au premier plan, le bâtiment machinerie et le bâtiment atelier (en construction) derrière.

1.4. Parabole EuroDish (Responsable : E. Guillot)

La parabole EuroDish pointe directement vers le soleil pour collecter 55 kWth et les concentrer pour obtenir jusqu'à 9500 kW/m². Cette parabole peut également être utilisée en tant que four solaire de 20 kWth en empruntant un héliostat du Grand Four situé juste à côté (Figure 4). L'installation inclut un système complet de production électrique par cycle Stirling.



Figure 4 : Calorimétrie sur la parabole EuroDish en tant que four solaire.

1.5. Petites paraboles à axe vertical (Responsable : E. Guillot)

Les « installations verticales » sont constituées de 3 héliostats renvoyant l'énergie solaire vers un total de 9 paraboles à axe vertical et autant de postes de travail :

- 1 parabole de 4 m pour 5,5 kWth et 5500 kW/m² avec modulateur d'énergie solaire.
- 4 paraboles de 2 m pour 1,5 kWth et 15000 kW/m² dont 2 avec modulateurs d'énergie solaire SÉSAME.
- 4 paraboles de 1,5 m pour 0,85 kWth et 15000 kW/m² dont 1 avec modulateur d'énergie solaire SÉSAME.

Ces installations sont celles qui accueillent le plus d'équipes de recherche, du laboratoire ou externes notamment via le projet SFERA2 : 98 semaines d'utilisation en 2014 et 144 semaines en 2015, réparties sur les 9 installations. Les recherches couvrent un très large spectre : synthèse de nouveaux matériaux, dépôts de revêtements, tests thermiques, conversion chimique, conversion électrique... C'est également prioritairement sur ces installations que nous accueillons les étudiants et les journalistes pour les sensibiliser aux potentiels de l'énergie solaire concentrée et les recherches solaires menées au laboratoire (Figure 5).



Figure 5 : Démonstration de fusion à des étudiants sur l'une des paraboles à axe vertical.

1.6. Petites paraboles du « Bastion » (Responsable : E. Guillot)

Les installations verticales sont constituées de 2 héliostats renvoyant l'énergie solaire vers deux paraboles de 2 m à axe horizontal, pour 1,5 kWth et 16000 kW/m².

Les recherche menée avec ces équipements concernent notamment : la caractérisation thermo-optique de matériaux (Figure 6), la valorisation de l'énergie solaire avec des cycles thermo-chimiques, développement d'émission le pompage LASER par énergie solaire.



Figure 6 : Mesures directionnelles de réflectivité solaire avec le dispositif DISCO au « Bastion ».

2. INSTRUMENTATION

Pour des raisons opérationnelles (station météo) ou parce que les utilisateurs des installations solaires sont confrontés à des conditions d'utilisation spécifique non couvertes par des appareils commerciaux, le SISIA développe certains instruments et techniques d'instrumentation originaux.

2.1. Mesures Météo (Responsable : E. Guillot)

Afin d'assurer une évaluation de la répétabilité et de la reproductibilité des recherches menées sur les installations solaires et pour celles concernées de déterminer les rendements de conversion énergétique, le SISIA met en œuvre les capteurs et équipements nécessaires : 4 pyréliomètres, 5 pyranomètres, 3 robots de suivi solaire (Figure 7), systèmes informatiques et logiciels dédiés, secours électrique, en coordination avec le service informatique et le service électricité. Le SISIA travaille également à l'exploitation de l'instrument SAM pour mieux déterminer l'énergie solaire réellement collectée. Le SISIA collabore avec la DLR et le CIEMAT à l'étalonnage de ces instruments dans le cadre du projet européen SFERA2.



Figure 7 : Station météo principale d'Odeillo : pyréliomètres et pyranomètres sur robot de suivi solaire, caméra hémisphérique de suivi de nébulosité.

2.2. Mesures de température (Responsable : J-L Sans)

La mesure de températures de surface est critique pour bon nombre d'expérimentations sur les installations solaires. Les appareils commerciaux standards ne sont pas utilisables dans de nombreux cas car ils sont perturbés par le rayonnement solaire concentré. Des équipes du laboratoire ont donc développé depuis le début des appareils spéciaux ou modifié des appareils commerciaux. Le SISIA poursuit aujourd'hui certains de ces développements ou adaptations, notamment en pyrométrie bicolore et de pyro-réfectométrie (Figure 8). Une technique de mesure de température originale par modulation de l'énergie radiative concentrée est actuellement en évaluation dans le cadre du projet européen SFERA2 – WP12 en collaboration avec le PSI (Suisse).



Figure 8 : Test d'un prototype de pyromètre bicolore « solarblind » au « Bastion ».

2.3. Mesures de propriétés optiques (Responsable : J-L Sans)

Pour effectuer des mesures optiques de température ou pour déterminer les performances radiatives de matériaux, il est nécessaire de déterminer notamment les propriétés de réflectivité et d'émissivité. Le SISIA contribue aux activités du laboratoire dans ce domaine. Une amélioration des capacités sur le dispositif MEDIASE est actuellement en cours dans le cadre du projet européen SFERA2 (Figure 9)

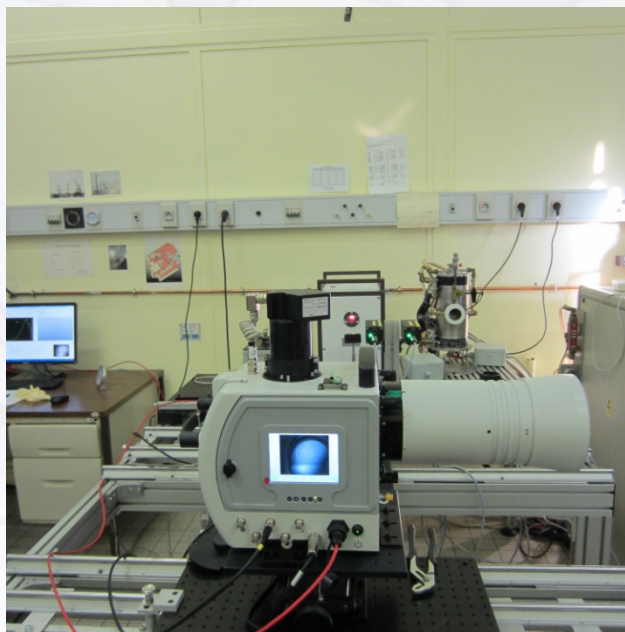


Figure 9 : Étalonnage du nouveau spectromètre SFERA2 pour la détermination de l'émissivité notamment sur le dispositif MEDIASE au Grand Four.

2.4. Mesures de flux solaire concentré (Responsables : E. Guillot (Odeillo), A. Ferrière (Targasonne))

Afin d'assurer un suivi des performances des installations solaires et de déterminer l'énergie solaire injectée sur les expérimentations, il est nécessaire de déterminer la puissance et la répartition de la puissance dans l'espace où sont installés les expérimentations (Figure 10). Aucun appareil commercial ne permet des mesures correctes et fiables de ces paramètres pour les fours solaires du laboratoire car ils sont uniques au Monde et donc non couverts par le marché. Le laboratoire développe donc depuis le début des appareils adaptés, développements aujourd'hui poursuivis par le SISIA : calorimètres, système de cartographie par caméras avec cibles adaptées dont 2 barres de flux. Certains de ces instruments sont périodiquement évalués sur des domaines restreints avec les appareils proches développés par les autres laboratoires de recherche en Europe (DLR, CIEMAT, ENEA, DGA...). La dernière et la prochaine campagne de comparaison sont coordonnées par le SISIA dans le cadre du projet européen SFERA2.

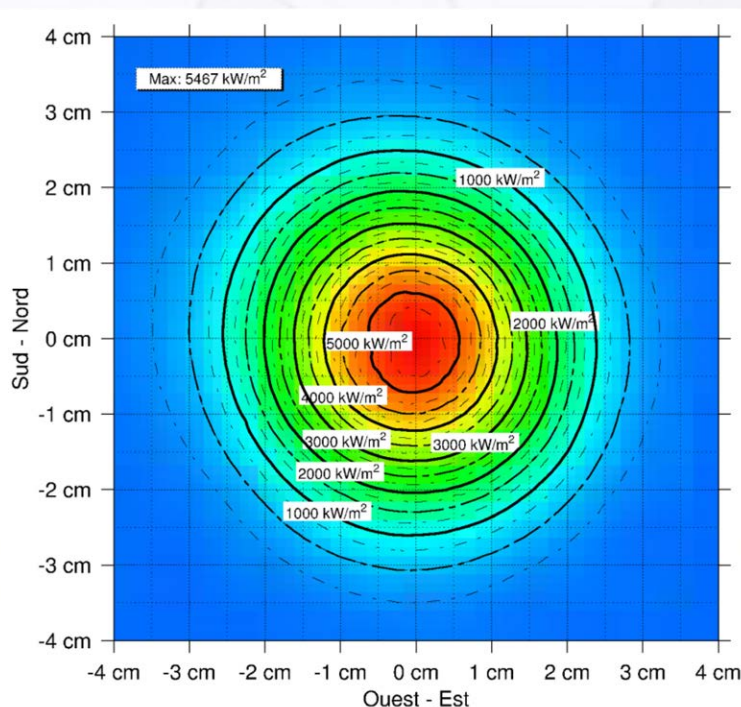


Figure 10 : Répartition de puissance de l'énergie solaire concentrée sur le plan focal de la parabole du 6kW des Verticales : pic de 5467 kW/m².

PROpriétés des MATériaux SOLaires - PROMATSOL



Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s): C. Escape, (IE CNRS)

Mots clés

Diffusivité thermique, réflectivité spectrale UV visible IR angulaire, BRDF, transmittivité, étalonnage.

Les thèmes

Mesure de propriétés optiques et thermiques

Étalonnage

Métrologie

Contrats

- Equipex SOCRATE

Gros équipements

- LFA 457 MicroFlash, 04/2012, EQUIPEX SOCRATE.
 - CASI, 10/2013, EQUIPEX SOCRATE.
 - SOC 100 HDR, 02/2013, EQUIPEX SOCRATE.
 - Lambda 950, 07/2015, EQUIPEX SOCRATE.
-

Rapport du service

INTRODUCTION

Dans le cadre de la dotation par les investissements d'avenir de l'EQUIPEX SOCRATE pour PROMES, le service PROMATSOL a été créé et doté de personnel et d'équipements de mesures physiques pour déterminer les propriétés surfaciques et intrinsèques de matériaux liés au domaine de l'énergie solaire.

Les propriétés thermo-optiques des surfaces gouvernent l'équilibre thermique des absorbeurs des récepteurs solaires et donc leur efficacité. L'enjeu du service est de mesurer ces propriétés afin de contribuer aux choix des matériaux et aux connaissances des récepteurs surfaciques ou volumiques et plus généralement des matériaux mis en œuvre dans les centrales solaires : mesure de l'absorptivité et de l'émissivité absorbeurs, réflectivité solaire des miroirs, conductivité des matériaux de stockage thermique. Avec ces objectifs, des besoins d'étalonnage sont devenus évidents.

Le service regroupe l'ensemble des appareils permettant d'évaluer ces propriétés optiques et thermiques : il dispose pour cela d'un spectroradiomètre UV-Visible, d'un réflectomètre spectral NIR-IR, d'un réflectomètre bidirectionnel, d'un diffusivimètre, d'un banc d'étalonnage pyrométrique et d'un équipement de mesure de réflectivité solaire sur four solaire (DISCO).

1. EQUIPEMENTS

1.1. LFA 457 MicroFlash

Cet appareil permet de mesurer la diffusivité thermique de matériaux de la température ambiante jusqu'à 1100°C. La conductivité thermique peut être obtenue grâce à la connaissance de la masse volumique et de la chaleur spécifique. Les mesures obtenues sont capitales dans le choix et l'évaluation de matériaux pour le stockage de chaleur.



Figure 1 : LFA 457 à PROMES

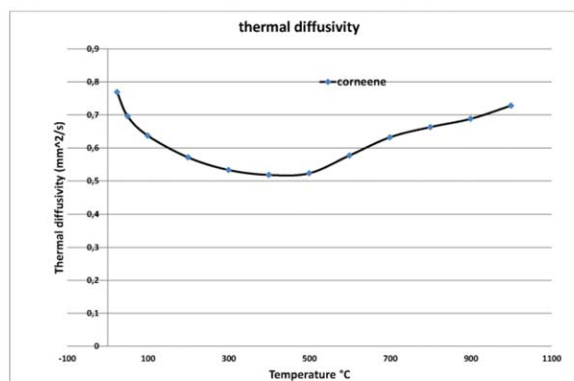


Figure 2 : diffusivité thermique de corneenne

1.2. SMS CASI scatterometer

Cet appareil permet de mesurer les angles de diffusion d'un rayon réfléchi. La mesure est réalisée avec un laser à 633nm. Le laser irradie l'échantillon placé sur un axe contrôlé tandis qu'un détecteur est placé sur un goniomètre qui mesure l'énergie réfléchie en effectuant un scan angulaire avec une résolution de 0.001° et une incertitude de 0.05°. On obtient alors la BRDF (réflectivité hémisphérique totale) ou BTDF (transmittivité hémisphérique totale). Par ailleurs l'équipement permet de connaître la rugosité de l'échantillon.

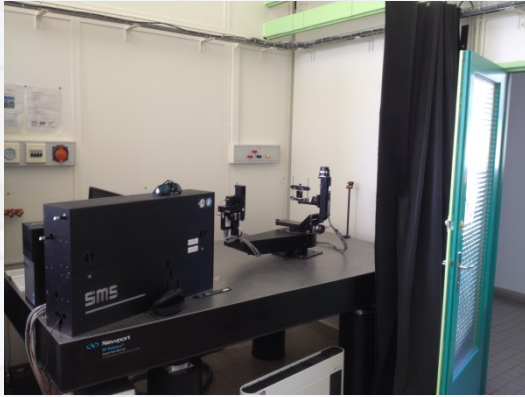


Figure 3 : CASI à PROMES

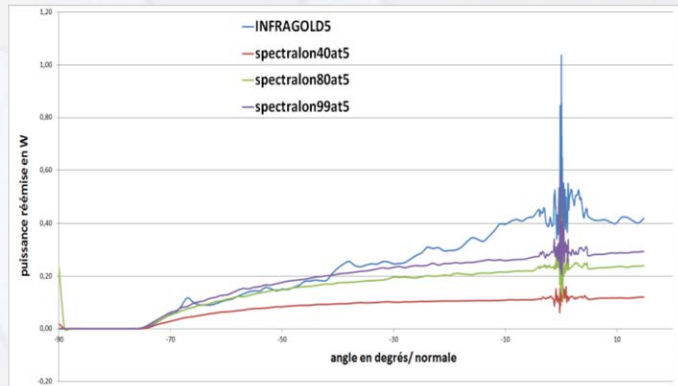


Figure 4 : BRDF d'étalons du service PROMATSOL

1.3. SOC 100HDR

Le réflectomètre SOC 100HDR est associé à un spectromètre Thermo-Electron (Nicolet 6700) pour effectuer la mesure de la réflectivité hémisphérique normale et angulaire. Ainsi les résultats permettent de déduire l'émissivité et l'absorptivité de l'échantillon. Cet appareil travaille sur une gamme spectrale de $2\mu\text{m}$ à $25\mu\text{m}$ et une gamme de réflexion 10° à 80° . Les mesures en transmission spectrales et angulaires sont aussi possibles en transmission. Un accessoire de contrôle de la température de l'échantillon (jusque 500°C) est opérationnel pour la mesure en réflexion.



Figure 5 :SOC100HDR à PROMES

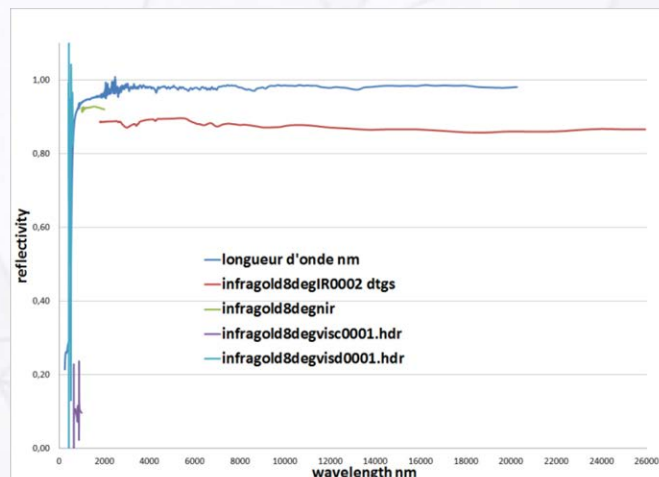


Figure 6 : Réflectivité d'un étalon comparée à sa mesure au SOC100HDR

1.4. Perkin Elmer Lambda 950

Le spectrophotomètre UV/Vis Lambda 950 (Perkin Elmer) de PROMATSOL est pourvu de 2 accessoires qui permettent les mesures de réflectivité et transmission normale hémisphérique (8° sphère intégrante) et angulaire avec l'accessoire TAMS (Total Absolute Measurement System) pour une gamme de 250nm à 2500nm .

Cet équipement de mesures permet d'obtenir :

- la réflectance totale spéculaire et diffuse de l'échantillon ;
- la réflectance spéculaire et diffuse en fonction de l'angle d'incidence de l'échantillon ;
- la transmission directe totale, normale et diffuse en fonction de l'angle d'incidence de l'échantillon.

Ces mesures permettront le calcul de l'absorbance solaire de verres et matériaux de capteurs solaires sélectifs. C'est un équipement de référence couramment utilisé dans les centres qui qualifient et étalonnent des références.

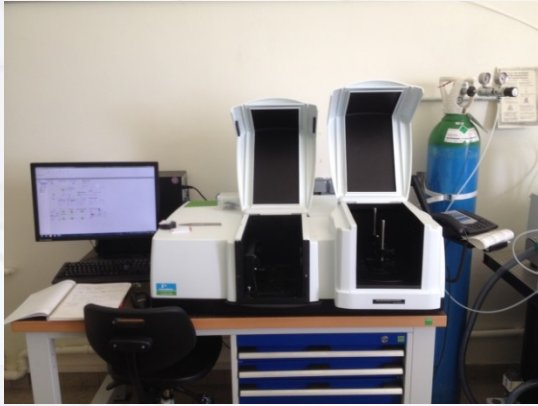


Figure 7 : Lambda 950 équipé de l'accessoire TAMS

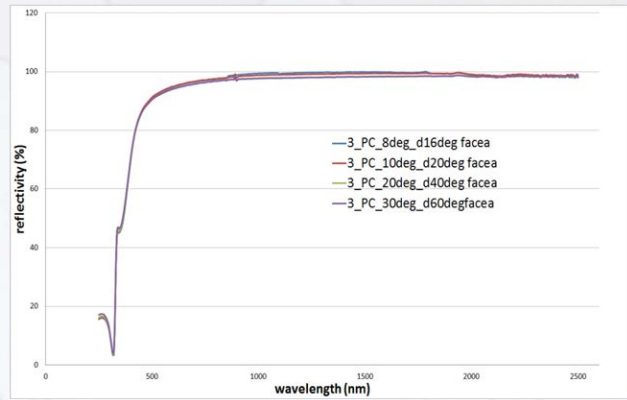


Figure 8 : Réflectivité « miroir_3PC » face A, face B avec et sans composante spéculaire

1.5. DISCO

DISCO est un moyen unique développé par PROMES de mesure de la BRDF à haute température sous flux solaire. Grâce à DISCO, les réflectivités bidirectionnelle et hémisphérique des matériaux opaques et diffusants sont déterminées à température ambiante et à haute température avec, comme source de chaleur, le rayonnement solaire issu d'un concentrateur parabolique de 2m de diamètre.

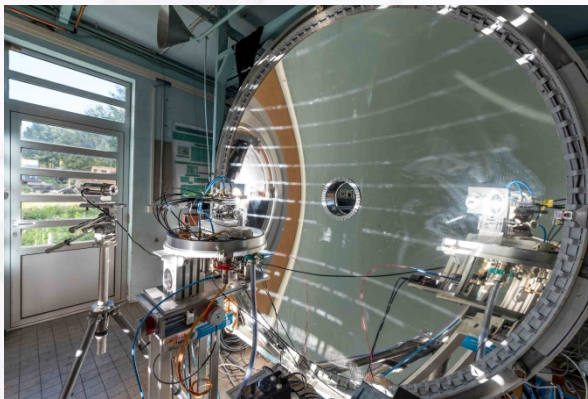


Figure 9 : Dispositif DISCO

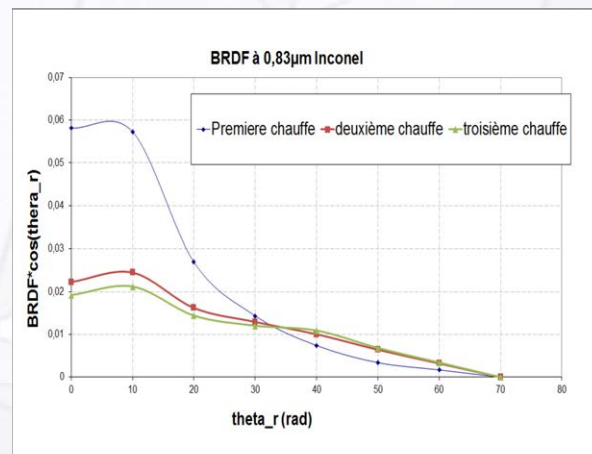


Figure 10 : Mesure sur Inconel à 400°C

1.6. Banc d'étalonnage pyrométrique

Le service maintient, améliore et met à disposition un banc d'étalonnage de températures comprenant 3 corps noirs couvrant la gamme de températures de 250°C à 2500°C régulés et contrôlés à l'aide de 2 pyromètres étalons.

Le banc permet d'installer grâce à des tables de translation optiques les moyens de mesure de températures des utilisateurs.

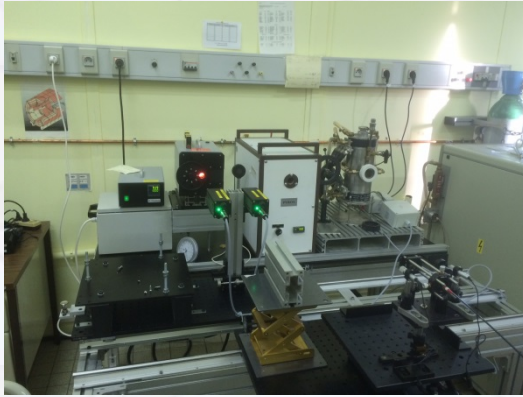


Figure 11 : Banc d'étalonnage pyrométrique

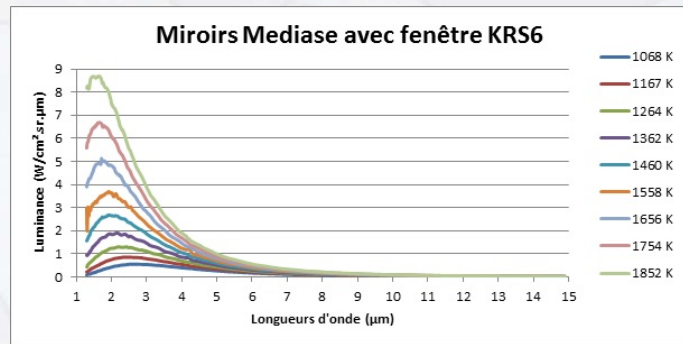


Figure 12 : Mesures sur corps noir

2. METROLOGIE

2.1. Etalonnage et maintenance

Dans le but de fournir des mesures fiables et justes, le service s'est équipé de standards de réflectance étalonnés couvrant les gammes spectrales des appareils du service avec des zones de recouvrement de certains standards sur plusieurs appareils. En opération nous utilisons des étalons de service qui sont raccordés aux étalons de référence, qui eux-mêmes sont étalonnés par des organismes accrédités ayant fourni les valeurs et certificats. Les équipements sont contrôlés en interne via ces étalons et les services des constructeurs ou revendeurs. De même, la maintenance est assurée par le service en lien avec les fournisseurs pour les garanties en cours.

2.2. Méthodes

Le service fonctionne en prestation ou formation selon le nombre et la spécificité des mesures.

Des protocoles usuels existent mais en fonction des exigences de matériaux ou de mises en œuvre, le service met au point des solutions techniques adaptées pour obtenir les informations demandées. Ainsi sont développés des supports spécifiques et des montages mécaniques en partenariat avec l'atelier, des protocoles selon la littérature et les fournisseurs, ou des astuces de mise en œuvre.

Le service peut former l'utilisateur à mettre en œuvre un ou plusieurs équipements pour qu'il puisse être en autonomie.

2.3. Enregistrements

Le service a mis en place une traçabilité des mesures, des modes opératoires et des cycles de vie des équipements avec des redondances.

3. PERSPECTIVES

3.1. Pyroréflexométrie

Le service tient à disposition 2 appareils de mesure de température sans contact par pyroréflexométrie. L'objectif consiste à pérenniser cette technique et à la mettre en œuvre sur les expérimentations.

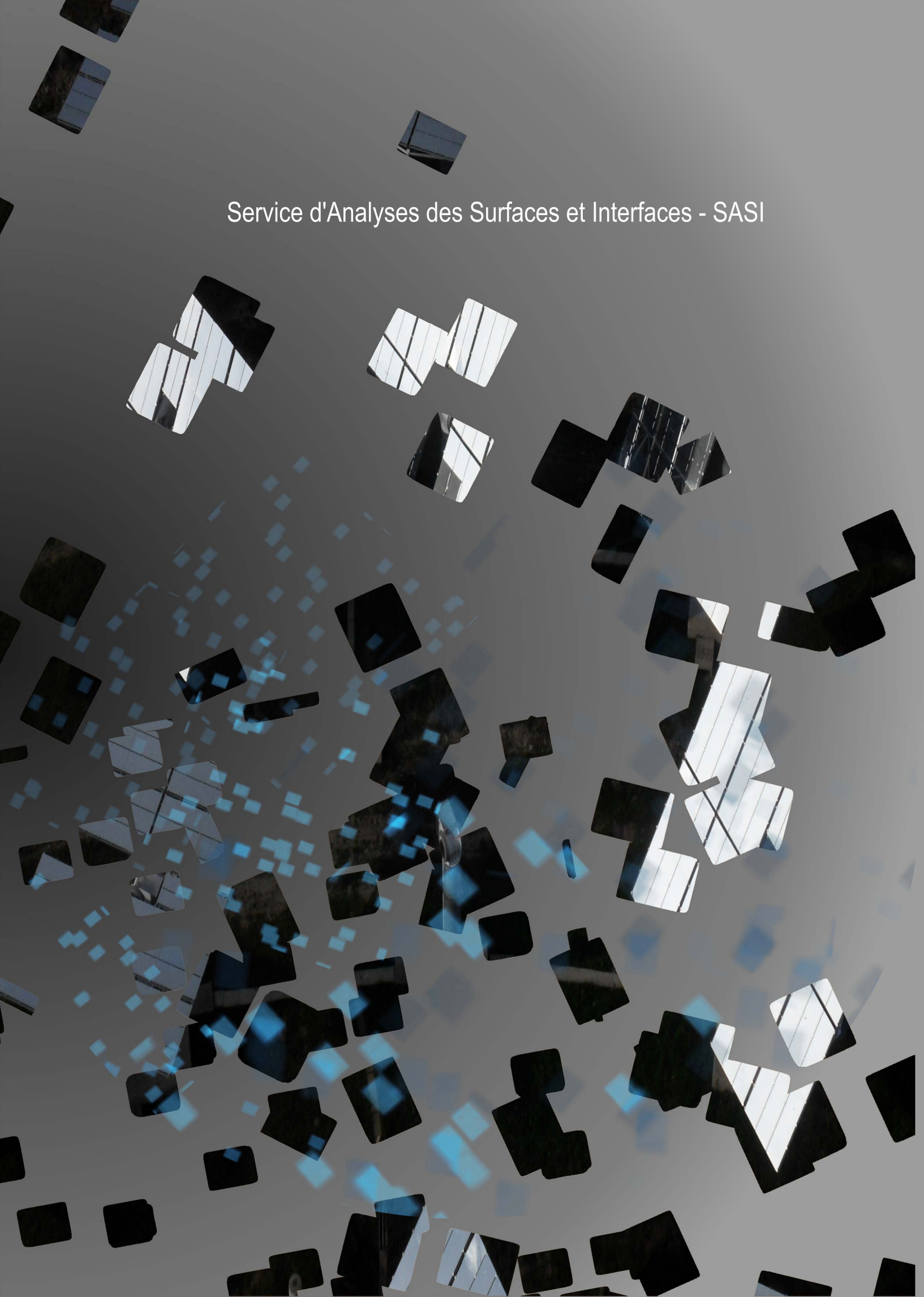
3.2. DISCO

Christophe Escape a pris en main l'expérimentation DISCO dans sa version « basique », l'objectif suivant est le raccordement d'un spectrophotomètre pour en obtenir les informations spectrales.

3.3. Intercomparaisons de mesures

Afin de fiabiliser les mesures et d'accroître la participation du service à des réseaux métiers, des échanges avec l'école des mines d'Albi ont débuté et la participation à des round-robin tests est prévue à partir de 2016. Par ailleurs, des essais comparatifs sont également prévus dans le cadre de SolarPACES.

Service d'Analyses des Surfaces et Interfaces - SASI



Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s) : E. Beche (IR)

Permanents : D. Perarnau (AI)

Mots clés

Caractérisation multi-échelle, modélisation, formation, management qualité

Les thèmes

1. Les projets techniques

Les coefficients de sensibilité et la contribution instrumentale des spectromètres ESCA

Les effets des sources excitatrices sur les surfaces des matériaux : artéfacts et modifications

2. Les études scientifiques

Qualification de composés LCZO élaborés par voie solaire

Etude de la substitution du lanthane par le strontium dans des matériaux perovskites (LSM)

Oxydation à hautes températures de composés à base de ZrB₂-SiC fibre (UHTC)

Les collaborations

Nationales

- V. Flaud (ICGM, Montpellier) ; S. Roualdès (IEM, Montpellier) ; V. Rouessac (IEM, Montpellier) ; Van der Lee (IEM, Montpellier) ; J. Esvan (CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse) ; T. Duguet (CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse) ; P. Fau (LCC, Toulouse) ; F. Berger (LCE, Besançon).

Internationales

- L. Mercatelli (CNR-INO, Firenze, Italia) ; E. Sani (CNR-INO, Firenze, Italia) ; D. Sciti (ISTEC-CNR, Faenza, Italia) ; D. Alfano (CIRA, Capua, Italia) ; O. Levasseur (Dpt Phys. Montreal, Canada) ; L. Stafford (Dpt Phys. Montreal, Canada)

Quelques projets de collaboration 2013-2015 (7/18)

- MSFI (projet), responsable ; IMSI (projet), responsable ; LCZO (projet), co-responsable ; T3 – WP13 – SFERA (projet), responsable ; ECHREF (projet), responsable ; PEROVSKITE (projet), partenaire ; UHTC (projet), partenaire

Gros équipements (>90 k€)

- Diffractomètre de RX MPD X' Pert PRO (0–0), (PANalytical, 2011), financement laboratoire + projet SFERA
 - Appareillage ESCA (XPS-AES-ELS), (RIBER-CAMECA, 1987-1992), financement laboratoire
 - Spectromètre Infra-Rouge Nexus 670 (FT-IR), (NICOLET, 2001), financement laboratoire
-

Rapport du service

INTRODUCTION

Le SASI est un service du laboratoire PROMES depuis 2001. 4 techniques de caractérisation des matériaux sont mises en œuvre (XPS, AES, DRX, FT-IR).

Les missions du service :

- Atteindre un haut niveau de professionnalisme dans nos études sur la microstructure et les propriétés des matériaux.
- Apporter un niveau de formation d'excellence dans le domaine de la caractérisation des matériaux.

La politique du service :

- Garantir aux utilisateurs la fiabilité et la traçabilité des résultats mesurables.
- Garantir au laboratoire une capitalisation et un partage des savoir-faire.
- Garantir une qualité de formation des personnels du SASI et d'autres plateformes régionales.
- Garantir au laboratoire une valorisation scientifique des études du service.

Les objectifs du service :

- Optimiser le développement des appareillages et des méthodes.
- Collaborer à des actions de recherche dans des projets internes et externes au laboratoire.
- Développer des formations techniques pour les utilisateurs.

1. LES PROJETS TECHNIQUES

Permanents : D. Perarnau, E. Beche

Partenaires : V. Flaud (ICGM, Montpellier), J. Esvan (CIRIMAT, Toulouse)

Projet : **MSFI** (Modélisation multi-Spectromètres de Fonctions Instrumentales)

Projet : **IMSI** (Identification des Modifications de Surfaces Irradiées)

La qualification des nouveaux matériaux requière de plus en plus la mise en œuvre de techniques spécifiques multi-échelles de caractérisation. Afin de répondre de manière optimale et réactive à ces enjeux, le personnel du service travaille sur les appareillages du laboratoire et pilote des études sur d'autres plateformes.

Nos Objectifs

- Développer et mettre à disposition de la communauté "caractérisation des matériaux" des méthodes simples et des outils de calcul utilisés sur l'ensemble des appareillages de spectroscopie sur lesquels nous travaillons en interne (PROMES) et en externe (ICGM, Montpellier, CIRIMAT, Toulouse...). Projet **MSFI**
- Optimiser et corrélérer les paramètres d'acquisition pour chaque type de matériaux analysés et enregistrer un signal de qualité optimale pour l'exploitation des données. Projet : **IMSI**
- Mettre en place des outils qualité (procédures, modes opératoires...) traduisant une volonté d'amélioration continue de la démarche qualité (atelier qualité 2014 PROMES). Projet **MSFI et IMSI**

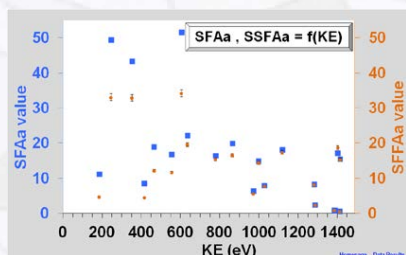


Figure 1 : Evolution des facteurs de sensibilités calculés (SFFAa) et théoriques (SFAa) en fonction de l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons (EK).

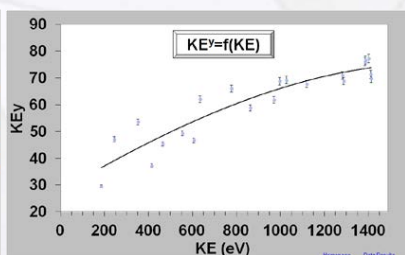


Figure 2 : Contribution expérimentale d'un spectromètre (KEY) en fonction de l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons (EK).

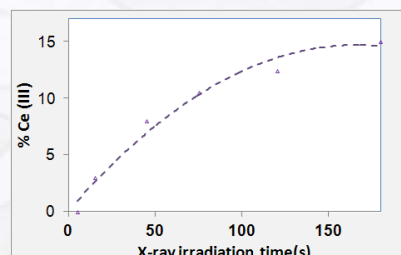


Figure 3 : Evolution du taux d'espèces Ce(III) créées à la surface d'un oxyde de cérium CeO₂ sous irradiation X

Ces travaux techniques se situent en amont des études microstructurales des matériaux. Ils sont devenus indispensables pour garantir aux acteurs de la recherche (chercheurs, IR, doctorants...) le suivi de performance des méthodes et des appareillages, la validation des matériaux de référence. L'objectif final est donc de définir une fiabilité des résultats.

2. LES ETUDES SCIENTIFIQUES

Enjeux et défis des études présentées

Les enjeux sont de corréler la microstructure des matériaux étudiés, aux propriétés physicochimiques et aux paramètres d'élaboration ou de traitement de surface. Notre approche est une qualification microstructurale multi-échelle (du nano au macroscopique) couplée à une modélisation d'un matériau pour une application définie. Notre but est de garantir aux acteurs de la recherche (chercheurs, IR...) une fiabilité et une valorisation des interprétations.

Nous menons ces travaux en interne et en externe principalement pour les personnels de recherche du laboratoire (chercheurs, IR...). Nos études majeures concernent des oxydes mixtes.

2.1. Qualification de composés LCZO élaborés par voie solaire

Permanents : D. Perarnau, E. Beche, G. Peraudeau (co-responsable du projet)

Partenaires : V. Flaud (ICGM, Montpellier)

Projet : **LCZO** (LaZrCeO)

Des études précédentes sur des composés mixtes LCZO de compositions chimiques comprises entre les oxydes $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_8$ ont révélé un composé prometteur $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ de transition de phase pyrochlore $\leftrightarrow$ phase fluorite

L'objectif final de ces travaux est de proposer des matériaux LCZO élaborés par voie solaire pour des applications dans le domaine de la catalyse chimique solaire. Les deux étapes primordiales sont le suivi de l'évolution de la transition d'une phase pyrochlore vers une phase fluorite (DRX), la qualification et la quantification des taux de Ce^{3+} et de Ce^{4+} (XPS).

Les échantillons de compositions chimiques théoriques $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ ont été élaborés par voie solaire sous air et sous H_2 à partir de mélange de poudres stœchiométriques (CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2).

Le composé $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ H_2 correspond à une structure type pyrochlore (maille CFC, groupe d'espace Fd-3m). Cette structure cristalline est clairement identifiée par la présence de deux pics de diffraction (331) et (511) localisés à 27.37° et 43.51° en 2θ (Figure 4). Ce composé est une solution solide déficitaire en oxygène mais de structure ordonnée dans laquelle des anions sont manquants (présence de lacunes d'oxygène).

La structure cristalline du composé $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ **air** est proche d'une structure type fluorite (maille CFC). Les intensités des deux pics de diffraction (331) et (511) sont très faibles. La structure cristalline est désordonnée et certaines lacunes d'oxygène ont été comblées.

L'état ionique Ce^{4+} est caractérisé par 3 états finaux ($\text{Ce}3d^94f^2 \text{O}2p^4$, $\text{Ce}3d^94f^1 \text{O}2p^5$, $\text{Ce}3d^94f^0 \text{O}2p^6$). L'état ionique Ce^{3+} est caractérisé par 2 états finaux ($\text{Ce}3d^94f^2 \text{O}2p^5$, $\text{Ce}3d^94f^1 \text{O}2p^6$) (Figure 5 et 6).

Les taux de Ce^{3+} (composantes vertes, Figures 6 et 5) calculés sont respectivement de 25.2 % et 3.8 % pour les composés LCZO élaborés sous H_2 et air, pour la même quantité de Ce mesurée (environ 7.5 %). Ces valeurs sont corrigées des taux de Ce^{3+} induits sous une exposition de rayons X (source Al $K\alpha$) voir § 1.2.

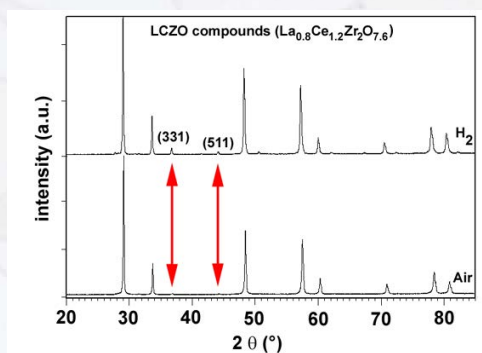


Figure 4 : Diffractogrammes collectés sur les composés $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ élaborés sous H_2 et air.

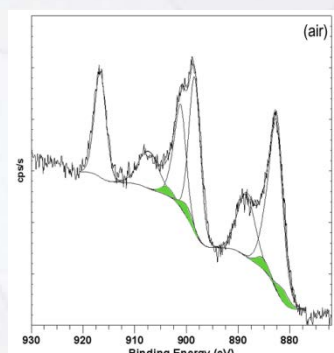


Figure 5 : Spectres Ce $3d_{3/2,5/2}$ collectés sur les composés $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ (sous air)

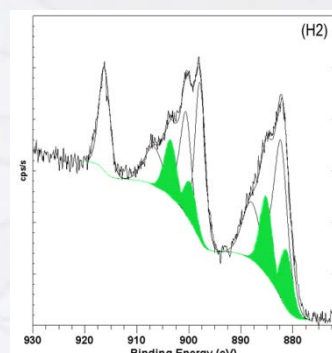


Figure 6 : Spectres Ce $3d_{3/2,5/2}$ collectés sur les composés $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ (sous H_2)

2.2. Etude de la substitution du lanthane par le strontium dans des matériaux perovskites (LSM)

Permanents : E. Beche, A. Demont, D. Perarnau, S. Abanades (Responsable du projet)

Partenaires : V. Flaud (ICGM, Montpellier)

Projet : **PEROVSKITE**

Collaboration : Airbus Group Corporate Foundation (CNRS CT 084210) et CNRS (défi ENRS, VALTHER-CO2)

Dans la littérature, les couples redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ des oxydes stœchiométriques $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ et des oxydes de manganèses $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ sont thermodynamiquement inactifs dans la réaction d'oxydation du CO_2 dans des cycles thermochimiques solaires. L'objectif est d'élaborer des composés prometteurs de type LSM favorisant les réactions solide gaz et conduisant à une activité maximale des couples redox cités précédemment.

Cette étude présente les modifications de la microstructure au cours de la substitution progressive des atomes de lanthane (La^{3+}) par les atomes de strontium (Sr^{2+}) dans des composés LaMnO_3 .

Les échantillons polycristallins $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM35), $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM50), $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM65) et $\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM80) ont été élaborés par voie solide classique à partir de mélanges de poudres La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 de composition chimique stœchiométrique. L'identification des phases cristallines a été réalisée par DRX (Figure 7). Les résultats d'affinement de pics de diffraction (méthode de Le Bail) révèlent que l'ensemble des compositions étudiées est une phase de type pérovskite.

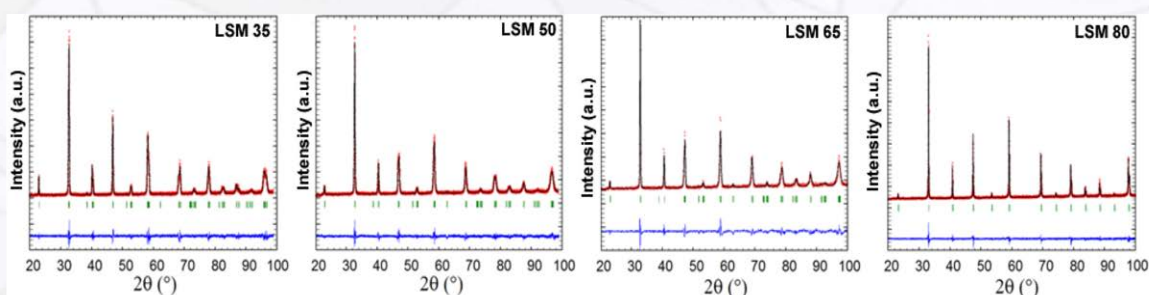


Figure 7 : Diffractogrammes affinés (méthode de LeBail), collectés sur les échantillons pérovskites LSM. Courbes expérimentales rouge), calculées (noir) et différences (bleu).

Une variation de composition chimique conduit à une modification des paramètres de maille (Figure 8), à un changement de symétrie cristalline et à des distorsions du réseau cristallin des pérovskites LSM35, 50 et 65 (formation de superstructures d'ordres différents). La courbe des valeurs calculées des facteurs de Goldschmidt est monotone sur la série des composés LSM (Figure 9). La substitution des atomes de La par des atomes de Sr conduit à une modération de la distorsion du réseau cristallin initialement présente dans le composé LaMnO_3 . Une symétrie cubique est observée pour l'oxyde mixte LSM80.

Le rayon ionique de Sr^{2+} (1.36 Å) est plus grand que celui de La^{3+} (1.44 Å). La substitution des cations La^{3+} par les cations Sr^{2+} est accompagnée par la substitution des cations Mn^{3+} par les cations Mn^{4+} . La différence de taille entre les cations Mn^{3+} (0.645 Å) et Mn^{4+} (0.53 Å) est importante (> 0.1 Å), la diminution du volume de maille est donc accentuée (Figure 8).

Lors d'expérimentations par ATG, les composés LSM montrent une forte activité oxydo-réductrice du couple redox $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+}$ pour la dissociation du CO_2 dans les cycles thermochimiques par voie solaire.

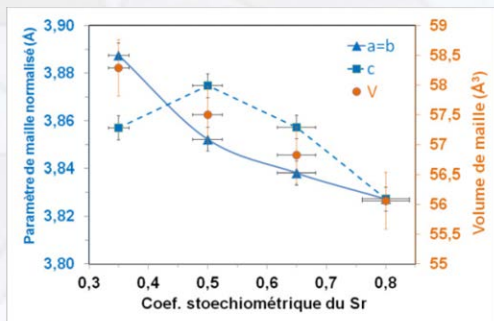


Figure 8 : Données cristallographiques des composés LSM déterminées à partir de la méthode de LeBail. Les paramètres de mailles de superstructure (a, b, c) ont été normalisés par rapport à un paramètre de maille (a_p) d'une structure simple cubique de pérovskite.

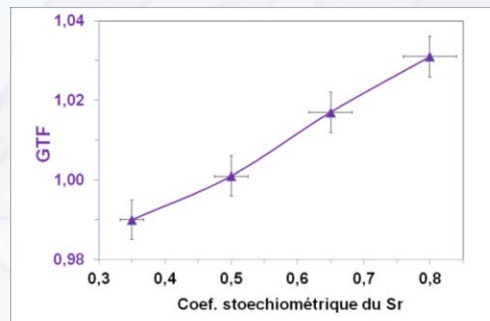


Figure 9 : Facteur de tolérance de Goldschmidt (GTF) calculés pour les composés LSM.

2.3. Etude de l'oxydation à hautes températures de composés à base de $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ fibre (UHTC) : qualification microstructurale multi-échelle

Permanents : E. Beche, D. Perarnau,, M. Balat-Pichelin (Responsable du projet)

Partenaires : V. Flaud (ICGM, Montpellier), J. Esvan, T. Duguet (ENSIACET-CIRIMAT, Toulouse), D. Sciti (ISTEC-CNR, Faenza, Italy), D. Alfano (CIRA, Capua, Italy).

Projet : **UHTC** - Collaboration: SFERA grant agreement N° 228296

L'objectif de cette étude est de caractériser les propriétés physico-chimiques, les environnements chimiques de surface et de volume de matériaux UHTC ((Ultra High-Temperature Ceramics)) afin de définir les processus d'oxydation mis en jeu dans des conditions critiques (P, T...) correspondant à ceux de re-entrée atmosphérique d'un véhicule spatial. La qualification des propriétés microstructurales est un des paramètres clef à l'éligibilité de ces matériaux UHTC pour la fabrication de bouclier de protection thermique.

La composition chimique (% vol.) du composé de référence (A) sélectionné est ZrB_2 15% $\text{SiC}_{\text{fibre}}$ 5% Si_3N_4 . Les échantillons ont été traités à hautes températures (1760 K (A1) et 2210 K (A2)) avec un Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation (MESOX) présent au laboratoire. Les résultats obtenus par imagerie chimique Auger (SAM) et AES confirment la nature de l'échantillon A. Les fibres de SiC sont insérées dans une matrice de ZrB_2 (Figure 10).

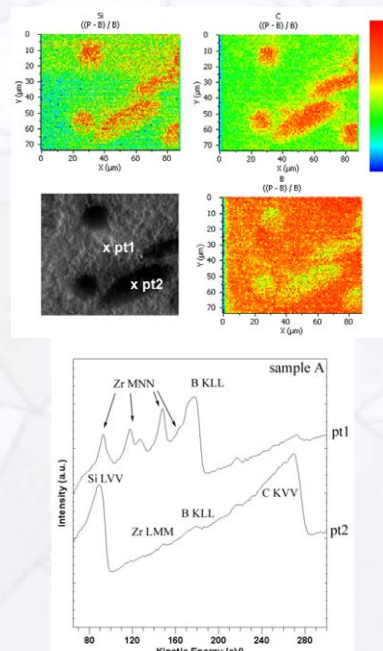


Figure 10 : Visualisation multi-technique des fibres de SiC dispersées dans une matrice de ZrB_2 (échantillon de référence A) : SAM, MEB (haut), AES (bas).

Après traitement thermique, deux composés sont détectés, ZrO_2 et SiO_2 . Plus la température de traitement thermique augmente, plus le taux de ZrO_2 est important et plus le taux de SiO_2 diminue (Figure 11). A $T=1760$ K, les fibres de SiC sont oxydées en surface et dispersées dans une matrice de ZrO_2 .

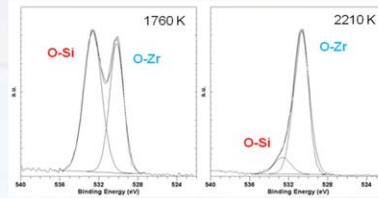


Figure 11 : Spectres O 1s (XPS) collectés sur les surfaces des échantillons A1 (1760 K) et A2 (2210 K).

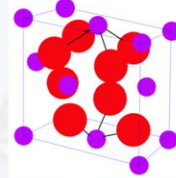


Figure 12 : Maille de la zircone (système monoclinique) : Atomes d'O (rouge), atomes de Zr (violet).

Au cours du refroidissement des échantillons A1 et A2, la zircone ZrO_2 formée à haute température (système tétragonal) cristallise dans le système monoclinique. La coordination des ions Zr^{4+} passe de 8 (phase quadratique) à 7 (phase monoclinique). Les polyèdres d'oxygène se distordent pour former 1 tétraèdre et 1 pyramide par maille cristalline (1 atome d'oxygène est délocalisé) (Figure 12).

L'épaisseur de la couche de zircone augmente avec la température de traitement thermique (Figure 13).

A $T=1760$ K, la couche de zircone-(silice) contient des fibres SiC oxydées et quelques trous proches de la surface de la couche protectrice. Le processus d'oxydation passive du SiC ($\text{SiC(s)} + 4\text{O} \cdot \rightarrow \text{SiO}_2\text{(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$) est majoritaire par rapport au processus d'oxydation active ($\text{SiC(s)} + 2\text{O} \cdot \rightarrow \text{SiO(g)} + \text{CO(g)}$).

A $T=2210$ K, la couche de ZrO_2 contient des trous correspondant à la position initiale de fibres calcinées de SiC. Une perte de masse a été observée. Le processus d'oxydation active du SiC est très majoritaire.

A l'avenir, les matériaux devront résister à des températures approchant 2500 K car la vitesse d'entrée atmosphérique des véhicules augmente.

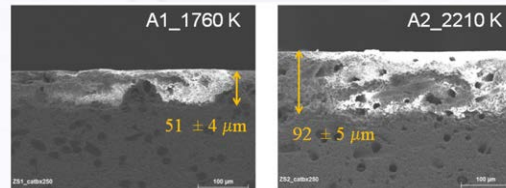


Figure 13 : Coupe MEB collectées sur les échantillons traités à 1760 K (A1) et 2210 K (A2).



Bibliography

Bibliographie

Publications dans des revues internationales

2013

1. ABANADES S., VILLAFAN-VIDALES H.I. *CO₂ valorization based on Fe₃O₄/FeO thermochemical redox reactions using concentrated solar energy*. International Journal of Energy Research, 37(6), pp.598-608, 2013.
2. ABOUNACHIT O., CHEHOUANI H., DJESSAS K. *Effects of temperature, pressure and pure copper added to source material on the CuGaTe₂ deposition using close spaced vapor transport technique*. Thin Solid Films, 540, pp. 58-64, 2013.
3. ALMEIDA J., LIANG D., GUILLOT E., ABDEL-HADI Y. *A 40 W cwNd:YAG solar laser pumped through a heliostat: a parabolic mirror system*. Laser Physics, 23, 065801(6p), 2013.
4. AUSSEL D., COTRINA J. *Stability of quasimonotonevariational inequality under sign-continuity*. Journal of Optimization Theory and Applications (JOTA), vol. 158, n° 3, pp. 653-667, 2013.
5. AUSSEL D., COTRINA J. *Quasimonotone quasi-variational inequality: Existence and applications*. Journal of Optimization Theory and Applications (JOTA), vol. 158, n°3, pp. 637-652, 2013.
6. AUSSEL D., FABIAN M. *Single-directional properties of quasi-monotone operators*. Set-valued and Variational Analysis, 21, pp. 617-626, 2013.
7. AUSSEL D., GUPTA R., MEHRA A. *Gap functions and error bounds for inverse quasi-variational inequality problems*. J. Math. Anal. Appl., vol. 407, Issue 2, pp.270-280, 2013.
8. AUSSEL D., CORREA R., MARECHAL P. *Spot electricity market with transmission losses*. Journal of Industrial and Management Optimization, 9, pp. 275-290, 2013.
9. AUSSEL D., EBERHARD A. *Maximal quasimonotonicity and dense single-directional properties of quasimonotone operators*. Mathematical Programming, 139, pp.27-54, 2013.
10. BALBAKI D., TOUTANT A., RUYER P., BATAILLE F. *CFD model for lift force in a wall-bounded flow*. Journal Computational Multiphase Flows, vol. 5 (4), pp. 251-264, 2013.
11. BARROS N., RASSAM H., KACHKACHI H. *Microwave-assisted switching of a nanomagnet: Analytical determination of the optimal microwave field*. Physical Revue B, 88, 014421, 2013.
12. BOUBAULT A., CLAUDET B., FAUGEROUX O., GUERIN N., OLALDE G. *Study of the aging of a solar absorber material following the evolution of its thermoradiative and thermophysical properties*. High Temperatures, High Pressures, 42(5), pp. 405-420, 2013.
13. BOUCHAMA I., DJESSAS K., BOULOUPFA A., GAUFFIER J.L. *Characterization of high quality Cu(In,Ga)Se₂ thin films prepared by rf-magnetron sputtering*. Physica Status Solidi C, vol.10, pp.129-132, 2013.
14. CALVET N., PY X., OLIVES R., BEDECARRATS J.P., DUMAS J.P., JAY F. *Enhanced performances of macro-encapsulated phase change materials (PCMs) by intensification of the internal effective thermal conductivity*. Energy, vol. 55, pp. 956-964, 2013.
15. CALVET N., GOMEZ J., FAIK A., RODDATIS V.V., MEFFRE A., GLATZMAIER G.G., DOPPIU S., PY X. *Compatibility of a post-industrial ceramic with nitrate molten salts for use as filler materials in a thermocline storage system*. Applied Energy, 109, pp.387-393, 2013.
16. CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., SCITI D., SILVESTRONI L. *High temperature oxidation of Zr- and Hf-carbides: influence of matrix and sintering additive*. Journal of the European Ceramic Soc., 33(15-16), pp. 2867-2878, 2013.
17. COLLEONI A., TOUTANT A., OLALDE G., FOUCAUT J.M. *Optimization of winglet vortex generators combined with riblets for wall/fluid heat exchange enhancement*. Applied Thermal Engineering, vol. 50, pp. 1092-1100, 2013.

18. COURTY M. A., COQUEUGNIOT E. *A microfacies toolkit for revealing linkages between cultural discontinuities and exceptional geoenvironmental events: the Tell Dja'dé case study (NE Syria)*. Journal of Archaeological Method and Theory, 20, pp. 331-362, 2013.
19. DAGUENET X., TOUTANT A., BATAILLE F., OLALDE G. *Numerical investigation of a ceramic high temperature pressurized-air solar receiver*. Solar Energy, vol. 90, pp. 164-178, 2013.
20. DELATORRE J., BAUD G., BÉZIAN J.J., BLANCO S., CALIOT C., CORNET J.F., COUSTET C., DAUCHET J., EL HAFI M., EYMET V., FOURNIER R., GAUTRAIS J., GOURMEL O., JOSEPH D., MEILHAC N., PAJOT A., PAULIN M., PEREZ P., PIAUD B., ROGER M., ROLLAND J., VEYNANDT F., WEITZ S. *Monte-Carlo advances and concentrated solar applications*. Solar Energy, vol. 103, pp. 653-681, 2013.
21. ELATMANI K., PLANTARD G., SACCO D., AITICHOU I., GOETZ V. *Innovative photocatalytic media optimized for photocatalytic remediation: application to pyrimethanil treatment*. Materials Science in Semiconductor Processing, 16, pp. 1117-1124, 2013.
22. ES-SEBBAR ET., GHERARDI N., MASSINES F. *Effects of N₂O and O₂ addition to nitrogen Townsend Dielectric Barrier Discharges at atmospheric pressure on the absolute ground state atomic nitrogen density*. Journal of Physics D: Appl. Phys., 46, 015202, 2013.
23. FEDOROFF N., COURTY M. A. *Revisiting the Genesis of Red Mediterranean Soils*. Turkish Journal of Earth Science, 22, pp. 359-375, 2013.
24. FELIPE FRANCO A., KACHKACHI H. *Spin configuration of magnetic multi-layers: effect of exchange, dipolar and Dzyalozhinski-Moriya interactions*. Journal of Physics, Condensed Matter, 25, 316003, 2013.
25. GADDARI A., BERGER F., AMJOUD M., SANCHEZ J.B., LAHCINI M., RHOUTA B., MEZZANE D., MAVON C., BECHE E., FLAUD V. *A novel way for the synthesis of tin dioxide sol-gel derived thin films : Application to O₃ detection at ambient temperature*. Sensors and Actuators B, 175, pp. 811-817, 2013.
26. GALTIER M., BLANCO S., CALIOT C., COUSTET, C. DAUCHET J., EL HAFI M., EYMET V., FOURNIER R., GAUTRAIS J., KHUONG A., PIAUD B., TERREE G. *Integral formulation of null-collision Monte Carlo algorithms*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 125, pp. 57-68, 2013.
27. GOETZ V., JANIN T., PLANTARD G., BROSILLON S. *Hybridation between heterogenous photocatalysis and adsorption*. International Journal of Engineering Practical Research (IJEPR), 2 (3), pp. 86-93, 2013.
28. JANIN T., GOETZ V., PLANTARD G., BROSILLON S. *Solar photocatalytic mineralization of 2,4-dichlorophenol and mixtures of pesticides: kinetic model of mineralization*. Solar Energy, 87, pp. 125-135, 2013.
29. JEANJEAN A., OLIVES R., PY X. *Selection criteria of thermal mass materials for low-energy building construction applied to conventional and alternative materials*. Energy and Buildings, vol. 63, pp. 36-48, 2013.
30. LE GAL A., ABANADES S., BION N., LE MERCIER T., HARLE V. *Reactivity of doped ceria-based mixed oxides for solar thermochemical hydrogen generation via two-step water-splitting cycles*. Energy & Fuels, 27(10), pp. 6068-6078, 2013.
31. LEVASSEUR O., STAFFORD L., GHERARDI N., NAUDÉ N., BECHE E., ESVAN J., BLANCHET P., RIEDL B., SARKISSIAN A. *Role of substrate out gassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric pressure, organosilicon plasmas*. Surface and Coatings Technology, 234, pp. 42-47, 2013.
32. LEVÊQUE G., ABANADES S. *Kinetic analysis of high-temperature solid-gas reactions by an inverse method applied to ZnO and SnO₂ solar thermal dissociation*. Chemical Engineering Journal, 217, pp. 139-149, 2013.
33. LI Q., GUERIN DE TOURVILLE N., YADROITSEV I., YUAN X., FLAMANT G. *Micro-channel pressurised-air solar receiver based on compact heat exchanger concept*. Solar Energy, 91, pp. 186-195, 2013.
34. LIANG D., ALMEIDA J., GUILLOT E. *Side-pumped continuous-wave Cr:Nd:YAG ceramic laser*. Applied Physics B, Lasers and optics, 11, pp. 305-311, 2013.

35. MICHAILIDIS N., STERGIOUDI F., OMAR H., MISSIRLIS D., VLAHOSTERGIOS Z., TSIPAS S., ALBANAKIS C., GRANIER B. *Flow, thermal and structural application of Ni-foam as volumetric solar receiver*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 109, pp. 185-191, 2013.
36. MILHE M., VAN DE STEENE L., HAUBE M., COMMANDRE J-M, FASSINOU W-F, FLAMANT G. *Autothermal and allothermal pyrolysis in a continuous fixed bed reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 103, pp. 102-111, 2013.
37. POPOVA E., FRANCO A.F., DEBA M., WAROT-FONROSEC B., KACHKACHI H., BERENI B., KELLER N. *Magnetic anisotropies in ultrathin bismuth iron garnet films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 335,139, 2013.
38. PY X., AZOUMAH Y., OLIVES R. *Concentrated solar power: Current technologies, major innovative issues and applicability to West African countries*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol.18, pp. 306-315, 2013.
39. ROUX V., COURTY M.A. *Introduction to Discontinuities and Continuities: Theories, Methods and Proxies for a Historical and Sociological Approach to Evolution of Past Societies*. Journal of Archaeological Method and Theory, 20, pp. 187-193, 2013.
40. SABSABI Z., VERNAY F., IGLESIAS O., KACHKACHI H. *Interplay between surface anisotropy and dipolar interactions in an assembly of nanomagnets*. Physical Review B, 88,104424, 2013.
41. SANI E., MERCATELLI L., SANS J.L., SILVESTRONI L., SCITI D. *Porous and dense hafnium and zirconium ultra-high temperature ceramics for solar receivers*. Optical Materials 36, pp.163-168, 2013.
42. SCHIEDA M., SALAH F., ROUALDÈS S., VAN DER LEE A., BÊCHE E., DURAND J. *X-Ray reflectometry characterization of plasma polymer films synthesized from triallylamine: density and swelling in water*. Journal Plasma Processes and Polymers, 10(6), pp. 517-525, 2013.
43. SILVESTRONI L., SCITI D., BALAT-PICHELIN M., CHARPENTIER L. *Zirconium carbide doped with tantalum silicide: microstructure, mechanical properties and high temperature oxidation*. Materials Chemistry and Physics,143(1), pp. 407-415, 2013.
44. SORIA J., GAUTHIER D., FALCOZ Q., FLAMANT G., MAZZA G. *Local CFD kinetic model of cadmium vaporization during fluid bed incineration of municipal solid waste*. Journal of Hazardous Materials, 248-249, pp. 276-284, 2013.
45. TESCARI S., NEISES M., DE OLIVEIRA L., M., SATTLER C., NEVEU P. *Thermal model for the optimization of a solar rotary kiln to be used as high temperature thermochemical reactor*. Solar Energy, 95, pp. 279-289, 2013.
46. TOUTANT A., BATAILLE F. *Turbulence statistics in a fully developed channel flow submitted to a high temperature gradient*. International Journal of Thermal Sciences, pp. 104-118, 2013.
47. VALLADE J., MASSINES F. *Fourier-transformed infrared absorption spectroscopy: a tool to characterize the chemical composition of Ar-NH₃-SiH₄ dielectric barrier discharge*. Journal of Physics D: Appl. Phys., 46, 464007, 2013.
48. YAMEGUEU D., AZOUMAH Y., PY X., KOTTIN H. *Experimental analysis of a solar PV/diesel hybrid system without storage: focus on its dynamic behavior*. International Journal of Electrical Power and Energy Systems, 44, pp. 267-274, 2013.

2014

49. ABANADES S., KIMURA H., OTSUKA H. *Hydrogen production from CO₂-free thermal decomposition of methane: design and on-sun testing of a tube-type solar thermochemical reactor*. Fuel Processing Technology, 122, pp.153-162, 2014.
50. ABANADES S., KIMURA H., OTSUKA H. *Hydrogen production from thermo-catalytic decomposition of methane using carbon black catalysts in an indirectly-irradiated tubular packed-bed solar reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 18770-18783, 2014.
51. AMER W., ABDELOUAHDI K., RAMANANARIVO H.R., ZAHOUILY M., FIHRI A., DJESSAS K., ZAHOUILY K., R. S. VARMA R.S., SOLHY A. *Microwave-assisted synthesis of mesoporous nano-hydroxyapatite using surfactant templates*. Cryst. Eng. Comm., 16, pp. 543-549, 2014.

52. AMER W., ABDELOUAHDI K., RAMANANARIVO H.R., FIIHRI A., EL ACHABY M., ZAHOUILY M., BARAKAT A., DJESSAS K., CLARK J., SOLHY A. *Smart designing of new hybrid materials based on brushite-alginate and monetite-alginate microspheres: Bio-inspired for sequential nucleation and growth*. Materials Science and Engineering, C, 35, pp. 341-346, 2014.
53. AUSSEL D., GARCIA Y. *On Extensions of Kenderov's Single-Valuedness Result for Monotone Maps and Quasimonotone Maps*. SIAM Journal on Optimization, 24-2, pp. 702-713, 2014.
54. BARRAU J., PERONA A., DOLLET A., ROSELL J. *Outdoor test of a hybrid jet impingement/micro-channel cooling device for densely packed concentrated photovoltaic cells*. Solar Energy 107, pp. 113-121, 2014.
55. BAZINETTE R., SUBILEAU R., PAILLOL J., MASSINES F. *Identification of the different diffuse dielectric barrier discharges obtained between 50 kHz to 9 MHz in Ar/NH₃ at atmospheric pressure*. Plasma Sources Sci. Technol., 23, 035008, 2014.
56. BEN AYADI Z., MAHDHI H., DJESSAS K., GAUFFIER J.L., EL MIR L., ALAYA S. *Sputtered Al-doped ZnO transparent conducting thin films suitable for silicon solar cells*. Thin Solid Films, 553, pp.123-126, 2014.
57. BERENDT J., TEIXEIRA J.M., GARDIA-GARCIA A., RAPOSO M., RIBEIRO A., DUBOWIK J., KAKAZEI G.N., SCHMOLL D.S. *Tunable magnetic anisotropy in permalloy thin films grown on holographic relief gratings*. Applied Physics Letters, 104, 082408, 2014.
58. BRIENZA M., MAHDI AHMED M., ESCANDE A., PLANTARD G., SCRANO L., CHIRON S., BUFO S.A., GOETZ V. *Relevance of a photo-Fenton like technology based on peroxymonosulphate for 17 β – estradiol removal from wastewater*. Chemical Engineering Journal, 257, pp. 191-199, 2014.
59. CALIOT C., FLAMANT G. *Pressurized carbon dioxide as heat transfer fluid: influence of radiation on turbulent flow characteristics in pipe*. AIMS' Journals, Energy (American Institute of Mathematical Sciences), vol. 2, n° 2, pp. 172-182, 2014.
60. CAPEILLERE J., TOUTANT A., OLALDE G., BOUBAULT A. *Thermo-mechanical behavior of a plate ceramic solar receiver irradiated by concentrated sunlight*. Solar Energy, vol. 110, 2014.
61. CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M. *Behavior at high temperature of metallic liners (Ta, Nb) used in the sandwich cladding material of the GFR*. Advances Sci. Technol., 94, 2014, 17-22.
62. COLLEONI A., TOUTANT A., OLALDE G. *Simulation of an innovative internal design of a plate solar receiver: comparison between RANS and LES results*. Solar Energy, vol. 105, pp.. 732-741, 2014.
63. D'ELIA R., BERNHART G., CUTARD T., PERAUDEAU G., BALAT-PICHELIN M. *Investigation of the thermo-mechanical and ablative behaviour of silicon carbide based concretes exposed to hybrid propulsion environments*. Acta Astronautica, 99, pp. 242-251, 2014.
64. DEMONT A., ABANADES S. *High redox activity of Sr-substituted lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical dissociation of CO₂*. RSC Advances, 4 (97), pp. 54885-54891, 2014.
65. DJESSAS K., BOUCHAMA I., GAUFFIER J.L., BEN AYADI Z. *Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells*. Thin Solid Films, 555, pp. 28-32, 2014.
66. DJESSAS K., BOUCHAMA I., MEDJNOUN K. BOULOUPFA A. *Simulation and performance analysis of superstrate Cu(In,Ga)Se₂ solar cells using nanostructured Zn_{1-x}V_xO thin films*. International Journal of Nanotechnology, vol. 11, pp. 854-868, 2014.
67. ELATMANI K., BAKAS I., AMMARI Y., PLANTARD G., GOETZ V., AIT ICHOU I. *Water cleanup through innovative photocatalytic media optimized using solar irradiations, treatment of pyrimethanil*. Journal of Materials and Environmental Science, 5, pp. 2397-2402, 2014.
68. FRANCO A.F., DÉJARDIN J.L., KACHKACHI H. *Ferromagnetic resonance of a magnetic dimer with dipolar coupling*. Journal of Applied Physics, 116, 243905, 2014.

69. GARNIER A., EYNARD J., CAUSSANEL M., GRIEU S. *Low computational cost technique for predictive management of thermal comfort in non-residential buildings*. Journal of Process Control, 24 (6), (Energy Efficient Buildings Special Issue), pp. 750-762, 2014.
70. GONZALES R., FLAMANT G. *Technical and Economic Feasibility Analysis of Using Concentrated Solar Thermal Technology in the Cement Production Process: Hybrid approach – A case study*. ASME Journal of Solar Energy Engineering, vol. 136, pp. 025001-1/12, 2014.
71. KACEM M., PLANTARD G., WERY N., GOETZ V. *Kinetics and efficiency displayed by supported and suspended TiO₂ catalysts applied to the disinfection of Escherichia coli*. Chinese Journal of Catalysis, 35, pp. 1571-1577, 2014.
72. KERE A., SADIKI N., PY X., GOETZ V. *Applicability of thermal energy storage recycled ceramics to high temperature and compressed air operating conditions*. Energy Conversion & Management, 88, pp. 113-119, 2014.
73. KRIBUS A., GRAY Y., GRIJNEVICH M., MITTELMAN G., MEY S., CALIOT C. *The promise and challenge of solar volumetric absorbers*. Solar Energy, vol. 110, pp. 463-481, 2014.
74. LANINI S., DELALEUX F., PY X., OLIVÈS R., NGUYEN D. *Improvement of Borehole Thermal Energy Storage Design Based on Experimental and Modelling Results*. Energy and Buildings, 77, pp. 343-400, 2014.
75. LARROUTOUROU F., CALIOT C., FLAMANT G. *Effect of directional dependency of wall reflectivity and incident concentrated solar flux on the efficiency of a cavity solar receiver*. Solar Energy, vol. 109, pp.153-164, 2014.
76. LEVÊQUE G., ABANADES S. *Thermodynamic and kinetic study of the carbothermal reduction of SnO₂ for solar thermochemical fuel generation*. Energy & Fuels, 28(2), pp.1396-1405, 2014.
77. LEVÊQUE G., ABANADES S., JUMAS J.-C., OLIVIER-FOURCADE J. *Characterization of two-step tin-based redox system for thermochemical fuel production from solar-driven CO₂ and H₂O splitting cycle*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53 (14), pp. 5668–5677, 2014.
78. LEVÊQUE G., ABANADES S. *Design and operation of a solar-driven thermogravimeter for high temperature kinetic analysis of solid-gas thermochemical reactions in controlled atmosphere*. Solar Energy, 105, pp. 225-235, 2014.
79. MAHDI AHMED M., BRIENZA M., GOETZ V., CHIRON S. *Solar photo-Fenton using peroxymonosulfate for organic micropollutants removal from domestic wastewater: Comparison with heterogeneous TiO₂ photocatalysis*. Chemosphere, 117, pp. 256-261, 2014.
80. MAHDHI H., BEN AYADI Z., ALAYA S., GAUFFIER J.L., DJESSAS K. *The effects of dopant concentration and deposition temperature on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films*. Superlattices and Microstructures, vol. 72, pp. 60-71, 2014.
81. MESSOUS A., BOULOUFA A., DJESSAS K., BOUCHAMA I. *Structural, electrical and optical properties of CuGaTe₂ absorber for thin-film solar cells*. Physica Status Solidi (c), vol. 11, Issue 9-10, pp. 1443–1446, 2014.
82. MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Oxidation of SiC in low-pressure CO₂ plasma: formation of silica nano-needles*. Vacuum, 100, 50-52, 2014.
83. N'TSOUKPOE K.E. RESTUCCIA G., SCHMIDT T., PY X. *The size of sorbents in low pressure sorption or thermochemical energy storage processes*. Energy, 77, pp.983-998, 2014.
84. ORDONEZ F., CALIOT C., BATAILLE F., LAURIAT G. *Improvement of radiative performances using coated particles and mixtures in a high temperature solar particle receiver*. Journal of Solar Energy Engineering, vol. 137(2), p. 021009, 2014.
85. ORDONEZ F., CALIOT C., BATAILLE F., LAURIAT G. *Optimization of the optical particle properties for high temperature solar particle receiver*. Solar Energy, vol. 99, pp.299-311, 2014.
86. PANERAI F., HELBER B., CHAZOT O., BALAT-PICHELIN M. *Surface temperature jump beyond active oxidation of carbon/silicon carbide composites in extreme aerothermal conditions*. Carbon, 71, pp. 102-119, 2014.
87. PANERAI F., HELBER B., CHAZOT O., NICKEL K., BALAT-PICHELIN M. *Aerothermal response of ceramic matrix composites to nitrogen plasma at temperatures above 2000 K*. Aerospace Science Technology, 39, pp.1-5, 2014.

88. PIZON D., CHARPENTIER L., LUCAS R., FOUCAUD S., MAITRE A., BALAT-PICHELIN M. *Oxidation behavior of spark plasma sintered ZrC-SiC composites obtained from the polymer-derived ceramics route*. *Ceramics International*, 40, pp.5025-5031, 2014.
89. PLANTARD G., GOETZ V. *Correlations between optical, specific surface and photocatalytic properties of media integrated in a photo-reactor*. *Chemical Engineering Journal*, 252, pp. 194-201, 2014.
90. POZZOBON V, SALVADOR S, BEZIAN J-J, EL-HAFI M, LE MAOULT Y, FLAMANT G. *Radiative pyrolysis of wet wood under intermediate heat flux: experiments and modeling*. *Fuel Processing Technology*, 128, pp. 319-330, 2014.
91. ROGER R., CALIOT C., CROUSEILLES N., COELHO P.J. *A hybrid transport-diffusion model for radiative transfer in absorbing and scattering media*. *Journal of Computational Physics*, vol. 275, pp. 346-362, 2014.
92. ROYER S., THIL S., TALBERT T., POLIT M. *A procedure for modeling buildings and their thermal zones using co-simulation and system identification*. *Energy and Buildings*, vol. 78, pp. 231-237 August 2014.
93. RUTIGLIANO M., SANTORO D., BALAT-PICHELIN M. *Hydrogen atom recombination on tungsten at high temperature: Experiment and Molecular Dynamics Simulation*. *Surface Science*, 628, pp. 66-75, 2014.
94. SANCHEZ M., AULERY F., TOUTANT A., BATAILLE F. *Large Eddy Simulations of thermal boundary layer spatial development in a turbulent channel flow*. *Journal of Fluids Engineering*, vol. 136 (6), 2014.
95. SANI E., MEUCCI M., MERCATELLI L., JAFRANCESCO D., SANS J.L., SILVESTRONI L., SCITI D. *Optical properties of boride ultrahigh-temperature ceramics for solar thermal absorbers*. *Journal of Photonics for Energy*, 045599-1, vol. 4, 2014.
96. SCITI D., SILVESTRONI L., SANS J.L., MERCATELLI L., MEUCCI M., SANI E. *Tantalum diboride-based ceramics for bulk solar absorbers*. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 130, pp. 208-216, 2014
97. SILVA J.A., QUOIZOLA S., HERNANDEZ E., THOMAS L., MASSINES F. *Silicon carbon nitride films as passivation and antireflective coatings for silicon solar cells*. *Surface and Coatings Technology*, vol. 242, pp. 157-163, March 15, 2014.
98. VALLADE J., BAZINETTE R., GAUDY L., MASSINES F. *Effect of glow DBD modulation on gas and thin film chemical composition: case of Ar/SiH₄/NH₃ mixture*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, 224006, 2014.
99. VERNAY F., SABSABI Z., KACHKACHI H. *Ac susceptibility of an assembly of nanomagnets: Combined effects of surface anisotropy and dipolar interactions*. *Phys. Rev. B.*, 90 094416, 2014.
100. VESEL A., BALAT-PICHELIN M. *Synthesis of iron-oxide nanowires using industrial-grade iron substrates*. *Vacuum*, 100, pp.71-73, 2014.
101. VESEL A., DRENIK A., ELSER K., MOZETIC M., KOVAC J., GYERGYEK T., STOCKEL J., VARJU J., PANEK R., BALAT-PICHELIN M. *Oxidation of Inconel 625 superalloy upon treatment with oxygen or hydrogen plasma at high temperature*. *Applied Surface Science*, 305, pp. 674-682, 2014.
102. VESEL A., BALAT-PICHELIN M. *Exothermic surface reactions on sintered graphite upon exposure to CO₂ plasma created in microwave discharge*. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 7th Triennial Special Issue, *Images in Plasma Science*, 42 (10), pp. 2782-2783, 2014.

2015

103. ABANADES S., KIMURA H., OTSUKA H. *A drop-tube particle-entrained flow solar reactor applied to thermal methane splitting for hydrogen production*. *Fuel*, 153, pp. 56-66, 2015.
104. ABANADES S., KIMURA H., OTSUKA H. *Kinetic investigation of carbon-catalyzed methane decomposition in a thermogravimetric solar reactor*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 10744-10755, 2015.
105. ALMEDIA J., LIANG D., VISTAS C.R., GUILLOT E. *Highly efficient end-side-pumped Nd:YAG solar laser by a heliostat-parabolic mirror system*. *Applied Optics*, vol. 54, Issue 8, pp. 1970-1977, 2015.

106. AULERY F., TOUTANT A., BATAILLE F., ZHOU YE. *Energy transfer process of anisothermal wall-bounded flows*. Physics Letters A, 379 (24–25), pp. 1520-1526, 2015.
107. AUSSEL D., GUPTA R., MEHRA A. *Evolutionary Variational Inequality Formulation of Generalized Nash Equilibrium Problem*. Journal of Optimization Theory and Applications, (14 pp.) 2015.
108. AUSSEL D., PISTEK M. *Limiting Normal Operator in Quasiconvex Analysis*. Set-Valued Var. Anal., 23(4) pp. 669-685, 2015.
109. AUSSEL D. CERVINKA M., MARECHAL M. *Deregulated electricity markets with thermal losses and production bounds: models and optimality conditions*. RAIRO-Oper. Res., 50, pp.19-38, 2015.
110. BALAT-PICHELIN M., CHARPENTIER L., PANERAI F., CHAZOT O., HELBER B., NICKEL K. *Passive/active oxidation transition for CMC structural materials designed for the IXV vehicle re-entry phase*. Journal Eur. Ceram. Soc., 35 (2), pp. 487-502, 2015.
111. BAZINETTE R., MASSINES F., PAILLOL J. *Optical emission spectroscopy of glow, Townsend like and radio frequency DBDs in an Ar/NH₃ mixture*. Plasma Sources Science and Technology, 24, 055021, 2015.
112. BELAID H., NOUIRI M., SAYARI A., BEN AYADI Z., DJESSAS K., EL MIR L. *Structural and electrical characterizations of ZnO:In/PS/Si heterojunction deposited by rf-magnetron sputtering*. Journal of Electroceramics, vol. 35, Issue 1, page 141-147, 2015.
113. BELAID H., NOUIRI M., BEN AYADI Z., DJESSAS K., EL MIR L. *Fabrication and electrical properties of Si/PS/ZnO:In solar cell deposited by rf-magnetron sputtering based on nanopowder target material*. Journal of Materials Science Materials in Electronics, vol. 26, Issue 11, pp. 8272-8276, 2015.
114. BELAID H., NOUIRI M., SAYARI A., BEN AYADI Z., DJESSAS K., EL MIR L. *Modifications in electrical properties of ZnO:In/PS/Si (100) heterojunction by ZnO intermediate*. Canadian Journal of Physics, vol. 93, pp. 1240-1245, 2015.
115. BEN MARAI A., BEN BELGACEM J., BEN AYADI Z., DJESSAS K., ALAYA S. *Structural and optical properties of CuIn_{1-x}GaxSe₂ nanoparticles synthesized by solvothermal route*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 658, pp. 961-966, 2015.
116. BEN MARAI A., DJESSAS K., BEN AYADI Z., ALAYA S. *Preparation and characterization of CuInSe₂ nanoparticles elaborated by novel solvothermal protocol using DMF as a solvent*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 648, pp. 1038-1042, 2015.
117. BOISSIERE B., ANSART R., GAUTHIER D., FLAMANT G., HEMATI M. *Experimental hydrodynamic study of gas-particle dense suspension upward flow for applications as new heat transfer and storage fluid*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 93, pp.317-330, 2015.
118. CALAS-BLANCHARD C., ISTAMBOULIÉ G., BONTOUX M., PLANTARD G., GOETZ V., NOGUER T. *Biosensor-based real-time monitoring of paracetamol photocatalytic degradation*. Chemosphere, 131, pp.124-129, 2015.
119. CHABAUD A., EYNARD J., GRIEU S. *A new approach to energy resources management in a grid-connected building equipped with production and storage systems: A case study in the south of France*. Energy and Buildings, 99, pp. 9-31, 2015.
120. CHAUVIN R., NOU J., THIL S., GRIEU S. *Modelling the clear-sky intensity distribution using a sky imager*. Solar Energy, 119, pp. 1-17, 2015.
121. COSTA J.D., HUISMAN T.J., MIKHAYLOVSKIY R.V., RAZDOLSKI I., VENTURA J.O., TEIXEIRA J.M., SCHMOOL D., KAKAZEI G., CARDOSO S., FREITAS P.P., RASING TH., KIMEL A.V. *Terahertz dynamics of spins and charges in CoFe/Al₂O₃ multilayers*. Physical Review B, 91, 104407, 2015.
122. DEMONT A., ABANADES S. *Solar thermochemical conversion of CO₂ into fuel via two-step redox cycling of non-stoichiometric Mn-containing perovskite oxides*. Journal of Materials Chemistry A, 3, pp. 3536-3546, 2015.
123. ESSALEH L., CHEHOUANI H., BELAQZIZ M., DJESSAS K., GAUFFIER J.L. *Impedance spectroscopy of Cu₂SnS₃ material for photovoltaic applications*. Superlattices and Microstructures, vol. 85, pp. 806-812, 2015.

124. GARNIER A., EYNARD J., CAUSSANEL M., GRIEU S. *Predictive control of multizone heating ventilation and air-conditioning systems in non-residential buildings*. Applied Soft Computing, 37, pp. 847-862, 2015.
125. GHRIBI F., EL MIR L., OMRI K., DJESSAS K. *Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering from nanoparticles synthesized by hydrothermal route*. International Journal for Light and Electron Optics, vol. 127, Issue 7, pp. 3688-3692, 2015.
126. GONÇALVES F.J.T., DESAUTELS R., SU S., DRYSDALE T., VAN LIEROP J., LIN K.W., SCHMOOL D.S., STAMPS R.L. *Anisotropy engineering using exchange bias on antidot templates*. AIP Advances, 5, 067101, 2015.
127. GORBUNOV N., FLAMANT G. *Model of the plasma photovoltaic conversion of concentrated solar radiation. Short-circuit current and open-circuit voltage*. Plasma Chemistry & Plasma Processing 35(4), pp. 799-817, 2015.
128. GUEVELOU S., ROUSSEAU B., DOMINGUES G., VICENTE J., CALIOT C., FLAMANT G. *Evolution of the homogenized volumetric radiative properties of a family of α -SiC foams with growing nominal pore diameter*. Journal of Porous Media, 18(10), pp. 1031-1045, 2015.
129. HAMRIT S., DJESSAS K., BRIHI N., BRIOT O., MORET M., BEN AYADI Z. *Study and optimization of Al-doped ZnO thin films deposited on PEN substrates by RF-magnetron sputtering from nanopowders targets*. Journal of Materials Science Materials in Electronics, vol. 27, Issue 2, pp. 1730-1737, 2015.
130. KACEM M., GOETZ V., PLANTARD G., WERY N. *Modeling heterogeneous photocatalytic inactivation of E-coli using suspended and immobilized TiO₂ reactors*. AIChE Journal, 61 (8), pp. 2532-2542, 2015.
131. KASPER J.C., ABIAD R., AUSTIN G., BALAT-PICHELIN M., BALE S.D. et al. *Solar Wind Electrons Alphas and Protons (SWEAP) investigation: design of the Solar Wind and Coronal Plasma instrument suite for Solar Probe Plus*. Space Sci. Rev., 56 p., Nov. 2015.
132. KERE A., GOETZ V., PY X., OLIVES R., SADIKI N. *Modeling and integration of a heat storage tank in a compressed air electricity storage process*. Energy Conversion and Management, vol.103, pp. 499-510, 2015.
133. KHALED F., BOULOUPA A., DJESSAS K., MAHAMDI R., BOUCHAMA I. *Aluminum doped zinc oxide wide band-gap n-type optical window for μ c-Si superstrate solar cell*. Vacuum, vol. 120, Part B, pp.14-18, 2015.
134. LEVÊQUE G., ABANADES S. *Investigation of thermal and carbothermal reduction of volatile oxides (ZnO, SnO₂, GeO₂, and MgO) via solar-driven vacuum thermogravimetry for thermochemical production of solar fuels*. Thermochimica Acta, 605, pp. 86-94, 2015.
135. LUO L., WEI M., FAN Y., FLAMANT G. *Heuristic shape optimization of baffled fluid distributor for uniform flow distribution*. Chemical Engineering Science, 123, pp. 542-556, 2015.
136. MAHDHI H., BEN AYADI Z., GAUFFIER J.L., DJESSAS K., ALAYA S. *Influence of sputtering power on the properties of thin layers of GZO for photovoltaic applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26, pp. 3336-3343, 2015.
137. MAHDHI H., BEN AYADI Z., GAUFFIER J.L., DJESSAS K., ALAYA S. *Effect of sputtering power on the electrical and optical properties of Ca-doped ZnO thin films sputtered from nanopowders compacted target*. Optical Materials, 45, pp. 97-103, 2015.
138. MAHDHI H., BEN AYADI Z., HADDED N., GAUFFIER J.L., DJESSAS K. *Study of gallium doping and substrate temperature effects on structural, electrical and optical properties of ZnO semiconductor layers*. Journal of Materials Science Materials in Electronics, vol. 45, Issue 1, pp. 557-565, 2015.
139. MEDJNOUN K., DJESSAS K., BELKAID M.S., GRILLO S.E., SOLHY A., BRIOT O., MORET M. *Characteristics of nanostructured Zn_{1-x}V_xO thin films with high vanadium content elaborated by rf-magnetron sputtering*. Superlattices and Microstructures, vol. 82, pp. 384-398, 2015.
140. MEFFRE A., PY X., OLIVES R., BESSADA C., VERON E., ECHEGUT P. *High-Temperature Sensible Heat-Based Thermal Energy Storage Materials Made of Vitrified MSWI Fly Ashes*. Waste and Biomass Valorization, vol. 6, Issue: 6, pp.1003-1014, 2015.

141. MENDIL R., BEN AYADI Z., BEN BELGACEM J., DJESSAS K. *The properties of ZnS thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanoparticles synthesized by solvothermal/hydrothermal route*. Journal of Materials Science Materials in Electronics, vol. 27, pp. 444-451, 2015.
142. MIGUET M., GOETZ V., PLANTARD G., JAEGGER Y. *Removal of a chlorinated volatile organic compound (perchloroethylene) from aqueous phase by adsorption on activated carbon*. Industrial Engineering & Chemistry Research, 54 (40), pp. 9813-9823, 2015.
143. MOZETIC M., VESEL A., KOVAC J., ZAPLOTNIK R., MODIC M., BALAT-PICHELIN M. *Formation and reduction of thin oxide films on stainless steel surface upon subsequent treatments with oxygen and hydrogen plasma*. Thin Solid Films, 591, pp.186-193, 2015.
144. PRUVOST J., CORNET J.F., LE BORGNE F., GOETZ V., LEGRAND J. *Theoretical investigation of microalgae culture in the light changing conditions of solar photobioreactor production and comparison with cyanobacteria*. Algal Research, 10, pp. 87-99, 2015.
145. RAMOS M., BOIX M., AUSSEL D., MONTASTRUC L., DOMENECH S. *Water integration in Eco-Industrial Parks Using a Multi-Leader-Follower Approach*. Computers & Chemical Engineering, 41 pp., 2015.
146. SAGNA A., DJESSAS K., SENE C., BELAQZIZ M., CHEHOUANI H., BRIOT O., MORET M. *Growth, structure and optoelectronic characterizations of high quality Cu₂ZnSnS₄ thin films obtained by close spaced vapor transport*. Superlattices and Microstructures, vol. 85, pp. 918-924, 2015.
147. SANCHEZ-BRUSSET M., PILUSO P., BALAT-PICHELIN M., BOTTOMLEY P.D., WISS T. *Steel oxidation phenomena during Molten Corium siliceous Concrete Interaction (MCCI)*. Journal of Alloys and Compounds, 622, pp.1005-1012, 2015.
148. SANI E., MERCATELLI L., SANS J.L., SCITI D. *Optical properties of black and white ZrO₂ for solar receiver applications*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 140, pp. 477-482, 2015.
149. SORIA J., GAUTHIER D., FLAMANT G., RODRIGUEZ R., MAZZA G.D. *Coupling scales for modelling heavy metal vaporization from municipal solid waste incineration in a fluid bed by CFD*. Waste Management, 43, pp. 176-187, 2015.
150. TOKAÇ M., BUNYAEV S.A., KAKAZEI G.N., SCHMOOL D.S., ATKINSON D., HINDMARCH A.T. *Interfacial structure dependent spin mixing conductance in cobalt thin films*. Physical Review Letters, 115, 056601 and 089901, 2015.
151. TSANAKAS J.A., SICRE M., CARRIERE C., ELOUAMARI R., VOSSIER A., DE SALINS J.E., LEVRIER B., DOLLET A. *A novel approach of accelerated ageing tests for high concentration III–V multijunction solar cells through rapid irradiation/thermal cycles*. Solar Energy, vol. 116, pp. 205–214, 2015.
152. VESEL A., MOZETIC M., BALAT-PICHELIN M. *Subsequent oxidation and reduction of tungsten/tungsten oxide*. Thin Solid Films, 591, pp. 174-181, 2015.
153. VILLAFÁN-VIDALES H.I., ABANADES S., MONTIEL-GONZÁLEZ M., ROMERO-PAREDES H., ARANCIBIA-BULNES C.A., ESTRADA C.A. *Transient heat transfer simulation of a 1 kWth moving front solar thermochemical reactor for thermal dissociation of compressed ZnO*. Chemical Engineering Research and Design, 93, pp. 174-184, 2015.
154. VOSSIER A., AL ALAM E., DOLLET A., AMARA M. *Assessing the Efficiency of Advanced Multijunction Solar Cells in Real Working Conditions: A Theoretical Analysis*. IEEE Journal of Photovoltaics, vol. 5, n° 6, pp. 1805-1812, 2015.
155. VOSSIER A., GUALDI F., DOLLET A., ARES R., AIMEZ V. *Approaching the Shockley-Queisser limit: General assessment of the main limiting mechanisms in photovoltaic cells*. Journal of Applied Physics, vol. 117, n° 1, p. 015102, Jan. 2015.
156. WEI M., FAN Y., LUO L., FLAMANT G. *CFD-based evolutionary algorithm for realization of target fluid flow distribution among channels*. Chemical Engineering Research & Design, 100, pp. 341-352, 2015.
157. ZENG K., MINH D. P., GAUTHIER D., WEISS E., NZIHOU A., FLAMANT G. *The coupling effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood*. Bioresource Technology, 182, pp. 114-119, 2015.
158. ZENG K., GAUTHIER D., LU J., FLAMANT G. *Parametric study and process optimization of solar pyrolysis of beech wood*. Energy Conversion & Management, 106, pp. 987-998, 2015.

159. ZENG K., GAUTHIER D., LI R., FLAMANT G. *Solar pyrolysis of beech wood: Effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition*. Energy, vol. 93, pp. 1648-1657, 2015.

Publications inter équipes

2013

160. CHARPENTIER L., BALAT-PICHELIN M., BECHE E., SCITI D., SILVESTRONI L. *Microstructural characterization of ZrC-MoSi₂ composites oxidized in air at high temperature*. Appl. Surf. Sci., 283, pp. 751-758, 2013.
161. FLAMANT G., GAUTHIER D., BENOIT H., SANS J.L., GARCIA R., BOISSIERE B., ANSARD R., HEMATI M. *Dense suspension of solid particles as a new heat transfer fluid for concentrated solar thermal plants: On-sun proof of concept*. Chem. Engineering. Sci., vol. 102, pp. 567-576, 2013.
162. JU X., VOSSIER A., WANG Z., DOLLET A., FLAMANT G. *An improved temperature estimation method for solar cells operating at high concentrations*. Solar Energy, 93, pp. 80-89, 2013.
163. NEVEU P., TESCARI S., AUSSEL D., MAZET N. *Combined constructal and exergy optimization of thermochemical reactors for high temperature heat storage*. Energy Conversion and Management, vol. 71, pp. 186-198, 2013.
164. SALOME A., CHELL F., FLAMANT G., FERRIERE A., THIERY F. *Control of the flux distribution on a solar tower receiver using an optimized aiming point strategy: application to THEMIS solar tower*. Solar Energy, 94, pp. 352-366, 2013.
165. SOUM-GLAUDE A., BOUSQUET I., THOMAS L., FLAMANT G. *Optical modeling of multilayered coatings based on SiC(N)/H materials for their potential use as high-temperature solar selective absorbers*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 117, pp. 315-323, 2013.

2014

166. AYACHI F., BOULAWZ KSAYER E., ZOUGHAIB A., NEVEU P. *ORC optimization for medium grade heat recovery*. Energy, 68, pp. 47-56, 2014.
167. BALAT-PICHELIN M., BECHE E., SCITI D., ALFANO D. *Emissivity, catalycity and microstructural characterization of ZrB₂-SiC_{fiber} based UHTC at high temperature in a non-equilibrium air plasma flow*. Ceram. Int., 40, pp. 9731-9742, 2014.
168. BALAT-PICHELIN M., ECK J., HEURTAULT S., GLENAT H. *Experimental study of pyrolytic boron nitride at high temperature with and without proton and VUV irradiations*. Appl. Surf. Sci., 314, pp. 415-425, 2014.
169. BECHE E., BALAT-PICHELIN M., FLAUD V., ESVAN J., DUGUET T., SCITI D., ALFANO D. *XPS and AES studies of UHTC ZrB₂-SiC-Si₃N₄ treated with solar energy*. Surf. Interf. Anal., 46, pp. 817-822, 2014.
170. BODNAR J.L., FAUGEROUX O., CLAUDET B. *Photothermal radiometry for the estimation of the thickness of a protective chromium layer deposited on a steel substrate*. Mechanics and Industry, 15 (4) pp. 323-329, 2014.
171. BOUBAULT A., B., CLAUDET B., FAUGEROUX O., OLALDE G. *Aging of solar absorber materials under highly concentrated solar flux*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 123, pp. 211-219, 2014.
172. BRODU E., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L., KASPER J.C. *Influence of roughness and composition on the total emissivity of tungsten, rhenium and tungsten-25% rhenium alloy at high temperature*. J. Alloys Compounds, 585, pp. 510-517, 2014.
173. DEMONT A., ABANADES S., BECHE E. *Investigation of perovskite structures as oxygen-exchange redox materials for hydrogen production from thermochemical two-step water-splitting cycles*. The Journal of Physical Chemistry C, 118(24), pp. 12682-12692, 2014.
174. LABIDI M., EYNARD J., FAUGEROUX O., GRIEU S. *Sequential management of optimally-designed thermal storage tanks for multi-energy district boilers*. Applied Thermal Engineering, 73 (1), pp. 251-264, 2014.
175. LI Q., YUAN X., NEVEU P., FLAMANT G., LUO L. *A novel optimization approach to convective heat transfer enhancement for solar receiver*. Chemical Engineering Science, vol. 116, pp 806-816, 2014.

176. MARIAS F., NEVEU P., TANGUY G., PAPILLON P. *Thermodynamic analysis and experimental study of solid/gas reactor operating in open mode*. Energy, 66, pp. 757-765, 2014.
177. MICHEL B., MAZET N., NEVEU P. *Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with moist air for thermal storage of solar energy: global performances*. Applied Energy, vol. 129, pp. 177-186, 2014.
178. MICHEL B., NEVEU P., MAZET N. *Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage application*. Energy, pp. 702-716, 2014.
179. NIZARD H., TOUTANT A., MASSINES F. *Numerical Study of Turbulent Confined Jets Impinging on a Heated Substrate for Thin Film Deposition*. J. Fluids Eng, vol.136 (10), 2014.
180. VERDIER D., FALCOZ Q., FERRIÈRE A. *Design of protection thermal energy storage using phase change material coupled to a solar receiver*. High Temperature Materials and Processes, vol. 33 (6), pp. 509-523, 2014.

2015

181. BENOIT H., PEREZ LOPEZ I., GAUTHIER D., SANS J.L., FLAMANT G. *On-sun demonstration of a 750°C heat transfer fluid for concentrating solar systems: dense particle suspension in tube*. Solar Energy, 118, pp. 622-633, 2015.
182. BRODU E., BALAT-PICHELIN M., DE SOUSA MENESES D., SANS J.L. *Reducing the temperature of a C/C composite heat shield for solar probe missions with an optically selective semi-transparent pyrolytic boron nitride (pBN) coating*. Carbon, 82, pp. 39-50, 2015.
183. BRODU E., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L., KASPER J.C., *Evolution of the emissivity of tungsten at high temperature with and without proton bombardment*. Acta Mater., 84, 305-316, 2015.
184. BRODU E., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L., FREEMAN M.D., KASPER J.C. *Efficiency and behavior of textured high emissivity metallic coatings at high temperature*. Mat. & Design 83, pp. 85-94, 2015.
185. CALIOT C., BENOIT H., GUILLOT E., SANS J.L., FERRIERE A., FLAMANT G., COUSTET C., PIAUD B. *Validation of a Monte Carlo Integral Formulation Applied to Solar Facility Simulations and Use of Sensitivities*. ASME Journal of Solar Energy Engineering, vol. 137(2), p. 021019, 2015.
186. GRIEU S., FAUGEROUX O., TRAORÉ A., CLAUDET B., BODNAR J.L. *Side-by-side ANFIS as a useful tool for estimating correlated thermophysical properties*. European Physical Journal Plus, 130 (12), 241, 2015.
187. GRIEU S., FAUGEROUX O., TRAORÉ A., CLAUDET B., BODNAR J.L. *A new "intelligent" approach based on side-by-side feedforward neural networks for estimating thermophysical properties from photothermal responses*. European Physical Journal, Applied Physics, 69 (1) (Instrumentation and Metrology Section) 11001, 2015.
188. MOTTE F., FALCOZ Q., VERON E., PY X. *Compatibility tests between Solar Salt and thermal storage ceramics from inorganic industrial wastes*. Applied Energy, 155, pp. 14-22, 2015.
189. MOTTE F., BUGLER-LAMB S.L., FALCOZ Q. *Thermocline storage filled with structured ceramics. Numerical consistency of the developed numerical model and first observations*. High Temperature Materials and Processes, vol.34 (4), pp. 353-365, 2015.
190. NIZARD H., GAUDY T., TOUTANT A., IACONO J., DESCAMPS P., LEEMPOEL P., MASSINES F. *Influence of discharge and jet flow coupling on atmospheric pressure plasma homogeneity*. J. Phys. D: Appl. Phys., 48, 415204, 2015.
191. N'TSOUKPOE K.E., AZOUMAH K.Y., RAMDE E., FIAGBE A.K.Y., NEVEU P., PY X., GAYE M., JOURDAN A. *Integrated design and construction of a micro central tower power plant*. Energy for Sustainable Development, 31, pp. 1-13, 2015.
192. JIAN Y., XU C., FALCOZ Q., BAI F., WANG Y., WANG Z. *Thermal analysis and design of solid energy storage systems using a modified lumped capacitance method*. Applied Thermal Engineering, vol. 75, pp. 213 -223, 2015.
193. JIAN Y., FALCOZ Q., NEVEU P., BAI F., WANG Y., WANG Z. *Design and optimization of solid thermal energy storage modules for solar thermal power plant applications*. Applied Energy, vol.139, pp. 30-42, 2015.

194. TSUANYO D., AZOUMAH Y., AUSSEL D., NEVEU P. *Modeling and optimization of batteryless hybrid PV (photovoltaic)/Diesel systems for off-grid applications*. Energy, 86, pp.152-163, 2015.

Publications dans des revues nationales

195. STITOU D., MAZET N., MAURAN S. *Performances expérimentales d'un procédé thermochimique solide/gaz de rafraîchissement solaire*. Revue Générale du Froid et du Conditionnement d'air, n° 1138, nov. 2013, pp. 50-55, 2013.

Contribution à des ouvrages internationaux (livres, chapitres de livres,...)

2013

196. BIEUPOUDE P., AZOUMAH Y., NEVEU P.
Constructal optimization of T-shaped water distribution networks. Constructal Law and the Unifying Principle of Design, Chapter 7, Springer, ISBN 978-1-4614-5048-1, 2013.
197. FAN Y., LUO L., FLAMANT G.
Chapter: Design of Compact Heat Exchangers for Transfer Intensification in "Heat & Mass Transfer Intensification and Shape Optimization: A Multi-scale Approach" L. Luo, Ed. Springer, pp.81-112, 2013.
198. ABANADES S., FLAMANT G.
Comment les nanopoudres améliorent la production de combustibles solaires ? Collection Questions ouvertes, Série scientifique « Énergie et nanosciences » Pour le Centre national de documentation pédagogique (CNDP), INSB 978-2-240-03377-2, pp. 101-119, mars 2013.
199. FLAMANT G., DOLLET A.
Solaire à concentration : chaleur, électricité et combustibles de synthèse. L'énergie à découvert, CNRS Editions 2013, pp. 176-178, 2013.
200. VALLVERDU-POCH J., COURTY M.A
Microstratigraphic Analysis of the Level J Deposits. A Dual Paleoenvironmental-Paleoethnographic Contribution to Human Archaic Palaeolithic Archaeology at the Abric Romani Site of Capellades, Spain. In Abric Romani Monograph (E. Carbonell, ed.). In High Resolution Archaeology and Neanderthal Behavior. Vertebrate Paleobiology and Paleoanthropology. Series Eric Delson & Eric J. Sargis (eds.) Oxbow. New York, 77-134, 2013.

2014

201. AUSSEL D.
Chapter New developments in Quasiconvex optimization in the book "Fixed Point Theory, Variational Analysis, and Optimization", Ed Taylor & Francis, pp. 173-208, 2014.
202. SCHMOOL D.S.
Introductory solid state physics : from the material properties of solids to nanotechnologies. ISBN 978-0-9926368-6-9. The Pantaneto Press, UK, 2014.
203. SCHMOOL D.S.
Spin dynamic studies in ferromagnetic nanoparticles. *Advances Nanomaterials : synthesis, properties and applications*. B. Raneesh, N. Kalarikkal, S. Thomas, Manuel Stephan and A.K. Haghi (Editors). Apple Academic Press CRC, pp.1-24, 2014.

2015

204. COSTA J.D., HUISMAN T., MIKHAYLOVSKIY R., VENTURA J., TEIXEIRA J.M., SCHMOOL D.S., KAKAZEI G., CARDOSO S., FREITAS P., RASING TH., KIMEL A.V. *Terahertz response and ultrafast laser-induced dynamics of spins and charges in CoFe/Al₂O₃ multilayers*, in *Ultrafast Magnetism*. Jean-Yves Bigot, Wolfgang Huebner, Theo Rasing, Roy Chantrell (Eds.), Springer, p.261, 2015.

205. GONÇALVES C.S., SILVA A.S., MIRANDA M., SILVA F., OLIVEIRA P., CRESPO H., SCHMOOL D.S. *Novel dual-colour architecture for ultrafast spin dynamics measurements in the sub-10 fs regime*. In *Ultrafast Magnetism I*, Jean-Yves Bigot, Wolfgang Huebner, Theo Rasing, Roy Chantrell (Eds.), Springer, p.53, 2015.
206. PY X., OLIVES R. *Thermal Energy Storage for CSP processes. Handbook of Clean Energy Systems*. John Wiley & Sons. June 1-16. DOI: 10.1002/9781118991978.hces189, 2015.

Contribution à des ouvrages nationaux

207. ABANADES S., FLAMANT G.
Comment les nanopoudres améliorent-elles la production de combustibles solaires. IGEN/CNDP. Questions ouvertes, Série Science, Défi énergétique et nanosciences. Editeur : SCEREN (CNDP-CRDP), 266 p; CNDP éditions, Paris, France, ISBN 978-2-240-03377-2, 2013.
208. FAUGEROUX O., GRIEU S., TRAORE A., BODNAR J.L., CLAUDET B.
Outils de l'intelligence artificielle appliqués au CND. Techniques de l'Ingénieur, Mesures-Analyses, Mesures Mécaniques et Dimensionnelles, R1403, 2013.
209. ABANADES S.
Combustibles de synthèse par thermochimie solaire à haute température, Production d'hydrogène et valorisation du CO₂ à partir de l'énergie solaire concentrée. Presses académiques francophones, 128 p., ISBN 978-3-8381-4737-6, 2014.
210. COURTY M.A.
Caractérisation analytique des contextes naturels et anthropiques et des matériaux archéologiques associés. Site d'Audenge Maignan, Aquitaine, Gironde, France. Fouilles Luc WOZNY. N° de projet INRAP : EB2009201. Editions INRAP, 117 pages, 2015.
211. SCHMOOL D.S., KACHKACHI K.
Single particle phenomena in magnetic nanostructures. Solid State Physics, vol. 66, R. L. Stamps and R. Camley (Eds.), pp. 301- 423, Elsevier, 2015.

Brevets

212. LUO L., FAN Y., FLAMANT G., WEI M.
Procédé de détermination de caractéristiques d'orifices à ménager à travers une plaque et programme correspondant. Brevet français N°1358304, 30 août 2013.
213. MAURAN S., MAZET N., NEVEU P., PAULUS C., TANGUY G., STITOU D., ROUGÉ S.
FR 12 59362 : *Système de ventilation et de chauffage d'un bâtiment, à performances améliorées*. Déposé conjointement par le CEA /INES et le CNRS / PROMES le 03/10/2012. Brevet FR 2996292 (A1) du 04/04/2014. Brevet WO 2014/053476 (A1) du 10/04/2014.
214. STITOU D., MAURAN S., MAZET N.
FR 14 62192 : *Procédé de purification de l'eau par osmose inverse et installation mettant en œuvre un tel procédé*. Demande de brevet déposée par la SATT AxLR au nom du CNRS le 10/12/2014. Demande extension PCT EP2015/0709020 du 08/12/2015.
215. STITOU D., MAURAN S., MAZET N.
FR 15 52396 : *Dispositif solaire de production autonome de froid par sorption solide-gaz*. Demande de brevet déposée par la SATT AxLR au nom du CNRS le 23/03/2015.

Prix

216. MASSINES F. Médaille d'argent 2015 du CNRS.

Conférences invitées (2013-2015)

Congrès Internationaux

2013

217. CALIOT C.
CSP research in France and actual developments in high temperature volumetric solar absorbers. Porous. Ceramics for CSP Applications, Lugano, Suisse, 26 juin, 2013.
218. CAUSSANEL M.
Radiation-Induced Attenuation on Commercial Optical Fibers, ESA CNES Final Presentation Days 2013, ESTEC, Noordwijk, Pays-Bas, June 5-6, 2013.
219. FLAMANT G., CALIOT C.
Radiative heat transfer in particulate solar absorbers. Dedicated lecture, Conference ICHMT, RAD13 Symposium (International Symposium on Radiative Transfer), Kusadasi, Turquie, 3-7 mai 2013.
220. FLAMANT G.
Concentrated solar energy. Colloque UNESCO-CNRS-ADEME, « Renewable energy in the service of Humanity », Paris, France, 3 octobre 2013.
221. FLAMANT G.
Storage and hybridization for CSP, Solutions for improving flexibility and predictability of solar electricity. Régional Workshop on materials science for solar energy conversion, Int Centre for Theoretical Physics, Le Cap, Afrique du Sud, November 4-8, 2013.
222. FLAMANT G.
Materials and design for solar receivers and heat storage. Regional Workshop on materials science for solar energy conversion. Int Centre for Theoretical Physics, Le Cap, Afrique du Sud, November 4-8, 2013.
223. MASSINES F.
Atmospheric Pressure Plasmas as a Solution for Inline Coatings: Status and Challenges. Exhibitors Keynote Lecture at ICMCTF2013, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin films, San Diégo, USA, 29th april - 2nd may 2013.
224. MASSINES F.
Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications. 19th European Summer School, Bad Honnef, Germany, October 5-10, 2013.
225. NEVEU P.
Optimal integration of energy systems. Application to Concentrated Solar Power Plants (CSP). CAFCI (Centre Franco-Argentin des Sciences de l'Ingénieur), Buenos Aires, Argentine, 6 novembre 2013.

2014

226. BALAT-PICHELIN M
UHTC oxidation using concentrated solar energy – Application in the fields of Space and Energy. 13th Int. Ceram. Cong. CIMTEC 2014, Montecatini Terme, Italie, 8-13 juin 2014.
227. FLAMANT G.
Concentrated solar technologies for the production of high temperature process heat and energy vectors. Conférence invitée ; Session Plénière de l'Académie des Sciences du Maroc, « Sources d'énergie renouvelables et transition énergétique: Faits, défis et opportunités pour le Maroc », Rabat, Maroc, 19-21 février 2014.
228. FLAMANT G.
Nanomatériaux pour la conversion de l'énergie solaire concentrée. Conférence invitée ; Congrès « Nanomatériaux pour l'Energie et la Médecine », Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, 26-29 octobre 2014.
229. FLAMANT G.
Solaire thermique concentré : Etat des lieux, enjeux et perspectives. Conférence plénière ; 1^{er} Colloque franco-marocain sur les énergies nouvelles et renouvelables, COFMER'01, Rabat, Maroc, 28-30 octobre 2014.

230. GOETZ V., KACEM M., WERY N., PLANTARD G.
Gram-negative E.coli inactivation with suspended or supported TiO₂: model coupling mass transfer and degradation, indoor and solar outdoor experiments. Third International Conference on Advanced Oxidation Process, AOP-2014, Menar, Inde, September, 2014.

2015

231. CALIOT C.
Solar Thermal Power Plants. Arab-European Summer School on Energy Education, Vienne, Autriche, 19 octobre 2015.
232. FLAMANT G.
Trends in concentrated solar power and solar fuels. Conference Invitée, Symposium EUROSUNMED-AMREN, EMRS spring meeting, Lille, France, May 14, 2015.
233. FLAMANT G.
Trends and challenges in concentrated solar technologies. Keynote lecture, World Renewable Energy Congress (WREC2015), Bucarest, Roumanie. June 8-11, 2015.
234. FLAMANT G.
Solaire thermique à concentration: principes, technologies et défis. Conférence Invitée, Université Mohammed V, Rabat, Maroc, 2 novembre 2015.
235. KACHKACHI H.
Dynamics of magnetic dimers: effects of coupling and spatial arrangement. International Workshop on Controlling Magnetic Nanostructures, Konstanz, Germany, September 23-25, 2015.
236. GONÇALVES C.S., SILVA A.S., NAVAS D., MIRANDA M., SILVA F., CRESPO H., SCHMOOL D.S.
Ultrafast magnetisation dynamics in the sub-10 fs range, (invited). Workshop on Controlling Magnetic Nanostructures, Konstanz, Germany, September 23-25, 2015.
237. KACHKACHI H.
Intrinsic and collective effects in nanomagnets, International workshop on Complex Magnetic Nanostructures, Aegia, Greece, 2-5 June, 2015.
238. MASSINES F.
Nanosecond Repetitive Pulsed Discharges (NRPD) in dielectric barrier discharge configuration. IMS2015, International Microwave Symposium, IEE, Phoenix, Arizona, USA, May 17-22, 2015.

Congrès Nationaux

239. CAUSSANEL M.
Evaluation de Fibres Optiques Commerciales, Journée RTS CNES (Rencontre de Technologies Spatiales : Composants Optoélectroniques), CNES, Toulouse, France, 10 septembre 2013.
240. CALIOT C.
Transferts couplés dans les récepteurs réacteurs solaires haute température. Journées d'Etude SFT. Rayonnement et Transfert Couplés. 2014.
241. CALIOT C.
Cavity and Volume effects. SFERA2, Summer School, Odeillo, France, 2014.
242. DOLLET A.
Les énergies renouvelables et les perspectives de l'énergie solaire concentrée. Forum : Les fondamentales du CNRS, Paris, La Sorbonne, France, 14-16 novembre 2014.
243. MASSINES F.
Plasmas à pression atmosphérique : DBD physique et conception de réacteurs. 12^{ème} journées du réseau Plasmas Froids, La rochelle, France, 20-23 Octobre 2014

244. MASSINES F.

Dépôt de couches minces par plasmas froids à la pression atmosphérique : couche antireflet et passivante de cellules photovoltaïques. Congrès Intersurface, St Etienne, France, Mai 2015.

245. NEVEU P. *Optimal configuration of constructal reactor based on exergy impedance concept.* Workshop on "Exergy Analysis and Constructal Law", INSA-Lyon, 3 April 2014.

Séminaires Invités

2013-2015

246. AUSSEL D.

New developments in Quasiconvex optimization and Variational inequities. Univ. de Tabuk, Arabie Saoudite, mars 2013.

247. AUSSEL D.

Modelisation of Deregulated Electricity Markets. Univ. de Jeddah, Arabie Saoudite, mars 2013.

248. FLAMANT G.

Heat transfer fluids for concentrated solar systems. ETH Zurich, Suisse, 13 décembre 2013.

249. GOETZ V.

Helio-photocatalysis in water remediation, Training Course "New approaches in advanced oxidation processes for water treatment. Diffusion of nanotechnology based devices for water treatment and recycling. European Project Nanowat, Montpellier 18-20 mai 2013.

250. GOETZ V., M. BRIENZA

Solar advanced oxidation process for water treatment". Diffusion of nanotechnology based devices for water treatment and recycling. Training course, European Project Nanowat, University of Basilicata, Potenza, Italy, May 12-14, 2014.

251. GOETZ V.

Traitement de polluants biorécalcitrants par photocatalyse solaire. Séminaire, Université Caddi Ayyad de Marrakech, Maroc, 22 octobre 2014.

252. TALBERT T.

Les convertisseurs DC/DC pour le CPV. 5e édition des Rencontres scientifiques Sherbrooke Montpellier, 10-12 juin 2015, Sherbrooke, Canada.

253. TALBERT T.

Les « Smart Grid » en France. 5e édition des Rencontres scientifiques Sherbrooke Montpellier, 10-12 juin 2015, Sherbrooke, Canada.

254. TALBERT T.

De la recherche à l'enseignement sur les « Smart Grid ». 5e édition des Rencontres scientifiques Sherbrooke Montpellier, 10-12 juin 2015, Sherbrooke, Canada.

Organisation de manifestations (congrès, colloques, séminaires, ateliers)

2013

255. AUSSEL D.

Organisation de l'école doctorale internationale CIMPA-UNESCO *Generalized Nash Equilibrium Problem, Bilevel Programming and MPEC*, New Delhi, Inde, Novembre-Décembre 2013.

256. AUSSEL D.

Co-organisation du *Workshop on Algorithms and Dynamics for Games and Optimization*, Playa Blanca, Tongoy, Chili, Octobre 2013.

257. AUSSEL D.
Co-organisation de l'*Annual Days of GdR MOA*, Institut Henri Poincaré, Paris, France, Juin 2013.
258. FRUCHIER O.
Membre du Comité d'organisation des *Jicable HVDC'13*, Séminaire européen sur les matériaux de câbles et d'accessoires HTCC : Comportement, Modélisation, Essais, Qualification, Perpignan, France, 18-20 novembre 2013.
259. KACHKACHI H.
Membre du Comité d'organisation de la 8ème édition de *International Conference on Fine Particle Magnetism (ICFPM)*, Perpignan, France, 24-27 juin 2013.
260. KACHKACHI H.
Co-organisation du colloque *Optical and Electrical Properties of Nanomagnets*, Paris, France, octobre 2013.

2014

261. AUSSEL D.
Co-organisation du workshop *12th EUROPT Workshop on Advances in Continuous Optimization*, Perpignan, France, July 2014.
262. AUSSEL D.
Organisation du *First colloquium "Electricity markets: models and variational analysis*, Perpignan, décembre 2014.
263. BALAT-PICHELIN M.
Membre du comité scientifique national et du comité scientifique local de *Matériaux 2014*, Colloques 15 (Grands Instruments et Etude des Matériaux) et 16 (Matériaux en Conditions Extrêmes), Montpellier, France, (20 colloques en parallèle, 1800 participants), 24-28 nov. 2014.
264. CAUSSANEL M.
Membre du Comité d'organisation de l'*International Symposium on Reliability of Optoelectronics for Systems 2014*, Airbus Site, Toulouse, France, 16-19 juin 2014.
265. GOETZ V.
Membre du *Comité scientifique des Journées Nationales sur l'Energie Solaire (JNES)* qui se déroulent annuellement sur trois jours et qui regroupent l'ensemble de la communauté française impliquée dans le domaine du solaire, 2014.
266. KACHKACHI H.
Co-organisation du colloque : *Excitations in Nanomagnets*, Barcelona, Spain, december 2014.
267. THOMAS L.
Co-organisation du *Congrès Matériaux 2014*, Montpellier, France, 24-28 novembre 2014.

2015

268. AUSSEL D.
Co-organisation du *Annual Days of GdR MOA*, University of Bourgogne, Dijon, France, décembre 2015.
269. BALAT-PICHELIN M.
Co-organisation avec le CNES de l'atelier *Materials in High Temperature Conditions* dans le cadre du CCT CNES Matériaux, Odeillo, France, 10-11 septembre 2015.
270. COURTY M.A.
Organisatrice dans le cadre de « Empreinte des climats et des hommes dans les sols et paléosols - Mémoires de nos jardins » du *Colloque national sous l'égide de l'AFEQ- CNF INQUA, AFES, Académie d'Agriculture de France*, Paris, France, 8 décembre 2015.
271. KACHKACHI H.
Co-organisation du *Colloque International Workshop on Controlling Magnetic Nanostructures*, Konstanz, Germany, September 23-25, 2015.

272. MASSINES F., COURTY M.A.

Co-organisation d'un Atelier thématique, Mission Interdisciplinaire CNRS DEFI. PANANA, Instrumentation aux limites : *Plasmas atmosphériques et nanocomposites polymériques naturels à base d'aérosols : comparaison avec les nanomatériaux synthétisés par plasma de laboratoire*, PROMES, Perpignan, France, 27-28 août 2015.

273. MASSINES F.

Scientific Committee (Bord of Directors of the International Plasmas Chemistry Society) *International Conference on Plasmas Chemistry, ISPC 22*, Anvers, Belgique, 2015.

274. TALBERT T.

Membre du Comité d'organisation des 5e éditions des *Rencontres scientifiques Sherbrooke- Montpellier* et organisateur avec V. Aimez (UMI 3463 LN2) de la session « De la cellule CPV au réseau fûté », Sherbrooke, Canada, 10-12 juin 2015.

275. THOMAS L.

Co-organisation du *Congrès International CIP*, St Etienne, France, 1-5 juin 2015.

