



HAL
open science

Modélisation phénoménologique et analyse thermodynamique des systèmes de conversion d'énergie

Julien Ramousse

► **To cite this version:**

Julien Ramousse. Modélisation phénoménologique et analyse thermodynamique des systèmes de conversion d'énergie. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2018. <tel-04845567>

HAL Id: tel-04845567

<https://hal.science/tel-04845567v1>

Submitted on 18 Dec 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : **Energétique et génie des procédés**

Présentée par

Julien RAMOUSSE

préparée au sein du **Laboratoire LOCIE**
dans l'**École Doctorale SISEO**

Modélisation phénoménologique et analyse thermodynamique des systèmes de conversion d'énergie

Habilitation soutenue publiquement le **13 décembre 2018**,
devant le jury composé de :

M. Malick KANE – Président du jury

Professeur des universités, Haute Ecole Spécialisée de Suisse Occidentale

M. Jean-Pierre BEDECARRATS – Rapporteur

Professeur des universités, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Mme Nathalie MAZET – Rapporteur

Directrice de Recherche, CNRS – Université de Perpignan Via Domitia

M. Mikhail SORIN – Rapporteur

Professeur des universités, Université de Sherbrooke - Canada

M. Christophe GOUPIL - Examineur

Professeur des universités, Université Paris-Diderot

M. Gérard MERLIN - Examineur

Professeur des universités, Université Savoie Mont Blanc



Préambule

Le contexte énergétique actuel nécessite une profonde mutation de nos civilisations énergivores pour répondre aux enjeux de durabilité environnementale de nos sociétés. Les conséquences de ce contexte se traduisent par de profondes inégalités dans l'accès à l'énergie au niveau mondial mais aussi national, d'où naît la crainte de l'émergence de conflits pour le contrôle des ressources d'énergie. Fort heureusement, les nombreuses et récentes avancées technologiques et scientifiques sur la maîtrise de l'énergie sont prometteuses pour la mise en œuvre d'une transition énergétique réaliste et soutenable en réponse aux enjeux énergétiques, environnementaux et sociétaux des prochaines décennies. En complément des efforts portés à la réduction des besoins énergétiques, les objectifs d'efficacité accrue des systèmes et de valorisation d'énergies dites renouvelables et de récupération (ENR&R) sont primordiaux pour répondre à la raréfaction des sources d'énergies fossiles et à l'augmentation des besoins énergétiques mondiaux (concomitant à une démographie croissante). Afin d'adresser ces problématiques, l'ensemble de mes travaux s'inscrit résolument dans une démarche scientifique visant à identifier des solutions technologiques pour la réduction des consommations énergétiques des systèmes et une rationalisation de l'utilisation des sources d'énergies primaires (allant de pair avec une réduction des émissions de gaz à effet de serre associées). Cet objectif est porté par l'étude de systèmes de conversion d'énergie permettant de répondre aux besoins fondamentaux en énergie de nos sociétés, à l'aide de solutions innovantes utilisant des ressources jusque-là faiblement valorisées.

En avant-propos, il me semble légitime de préciser ici que les différents objets applicatifs sur lesquels se sont orientés mes travaux sont le fruit de l'évolution de ma carrière d'enseignant-chercheur, depuis ma thèse de doctorat débutée en 2002 jusqu'à mon entrée aux fonctions de maître de conférences à l'Université Savoie Mont Blanc, au laboratoire LOCIE (Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement) en 2008. La variété des systèmes étudiés résulte de ma volonté d'intégrer les thématiques portées par les différentes équipes de recherche côtoyées et d'accompagner leurs évolutions de stratégie scientifique. Ainsi, c'est la démarche scientifique mise en œuvre, basée sur l'approche thermodynamique, qui assure la cohérence de mes travaux, du fait d'objectifs communs focalisés tout particulièrement autour de l'efficacité énergétique. Toutefois, mes activités de recherche ne s'inscrivent pas dans un parcours classique de thermodynamicien. N'ayant initialement qu'une expérience limitée dans l'étude des cycles classiques de la thermodynamique, j'ai pris conscience progressivement du potentiel et de la pertinence de l'approche thermodynamique pour la caractérisation et l'optimisation des systèmes de conversion d'énergie, au fur et à mesure de l'avancement de mes activités de recherche. Je tâcherai ainsi de dégager l'intérêt de cette approche dans la présentation des travaux que j'ai pu mener, se traduisant par une mise en application de plus en plus approfondie des nombreux concepts associés. Il s'en dégage également une réflexion théorique qui s'inscrit dans un questionnement scientifique dépassant largement le cadre des sciences de l'ingénieur, que j'essaierai d'illustrer dans le dernier chapitre de ce mémoire.

Ce manuscrit se propose ainsi de mettre en évidence, la démarche générale d'optimisation des performances des systèmes de conversion d'énergie que j'ai pu mettre en pratique dans les travaux menés jusque-là.

Le chapitre introductif sera consacré à expliciter **la démarche de modélisation et d'analyse thermodynamique, commune à l'étude des divers systèmes étudiés**. En s'appuyant sur un rapide retour sur les notions fondamentales en thermodynamique, ce chapitre s'attachera à mettre en évidence le lien entre l'efficacité de conversion et les irréversibilités internes des systèmes. La notion de création d'entropie sera alors abordée et les approches globales ou locales permettant son calcul seront discutées. Cette démarche générale sera explicitée autour des systèmes de conversion d'énergie abordés dans les chapitres suivants.

Le second chapitre est consacré à **l'étude des systèmes de conversion électrochimique**. Ce type de conversion est à mon sens actuellement encore sous-développée et mérite d'être étudiée avec attention car elle permet une conversion directe en énergie noble (électrique ou mécanique) à partir de ressources combustibles (incluant les déchets). Les systèmes que j'ai pu étudier sont les piles à combustible basse température PEMFC et le concept novateur de bio-pile à combustible qui permet une production d'électricité à partir des rejets en eaux usées par des micro-organismes bactériens. Outre l'aspect modélisation des transferts fortement couplés dans ces systèmes, une première proposition d'optimisation de la distribution fluide via l'approche constructale a été proposée pour la mise en parallèle de plusieurs cellules de bio-piles afin de répondre à la problématique de la mise à l'échelle réelle de ces systèmes.

Le chapitre suivant est consacré à **l'étude des systèmes de conversion de l'énergie thermique en énergie dite noble**. Dans un premier temps, une démarche générale d'analyse graphique de systèmes dithermes, sous la forme d'un diagramme ternaire, est introduite. Par la suite, les systèmes présentés sont les systèmes thermoélectriques assurant une conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique via l'effet Seebeck (ou inversement par effet Peltier), ainsi que les moteurs Stirling pour la valorisation des rejets thermiques à basses températures (<120 °C), et les systèmes trithermes à absorption permettant une revalorisation d'énergie thermique à un niveau de température souhaité en réduisant significativement le besoin en énergie noble. L'approche mise en œuvre sur l'ensemble de ces systèmes, basée sur l'analyse thermodynamique, a permis de quantifier les irréversibilités dans ces systèmes et de proposer différentes voies d'optimisation de leurs performances.

Les principales conclusions sur l'approche proposée seront détaillées dans le chapitre 4. Ce chapitre tentera également de dégager **les nombreuses perspectives** à ce travail, avec une ouverture sur les différentes approches de la thermodynamique, dans l'objectif d'amorcer un débat autour de grandes réflexions prospectives issues de ce travail de synthèse. Dans un premier temps, l'ingénierie des systèmes de conversion des énergies et la place de l'énergie dans notre société seront discutées. Les lois de la thermodynamique présentant un caractère d'universalité, elles peuvent s'appliquer aux systèmes vivants et à leurs sociétés. Cela nous pousse à des réflexions plus profondes sur notre société et son devenir. L'ensemble de ces réflexions est soumis à l'appréciation du lecteur et a pour seul objectif d'engager une discussion critique sur les problématiques actuelles de notre société.

Une synthèse récapitulative de mon parcours est donnée en annexe afin de fournir au lecteur une vision factuelle de mes activités d'enseignant-chercheur depuis mon travail de doctorat initié en 2002 jusqu'à aujourd'hui.

Enfin, **une sélection de cinq articles publiés**, représentatifs de la diversité des systèmes étudiés, est donnée en annexe pour clore ce document.

Sommaire

Analyse des systèmes de conversion d'énergie	1
L'énergie	1
L'énergie dans tous ses états.....	1
Une énergie renouvelable !.....	2
L'exergie, ou la qualité de l'énergie.....	2
Conversion d'énergie.....	3
L'approche thermodynamique.....	5
Le système et son environnement	5
Analyse des dégradations globales des systèmes	6
Analyse locale des phénomènes dissipatifs	7
Démarche mise en œuvre pour l'analyse des performances des systèmes	8
Modélisation des transferts	8
Analyse des performances	9
Vers l'optimisation des systèmes	10
Conclusion	12
Références.....	13
Systèmes électrochimiques	15
Introduction.....	15
Piles à combustibles PEMFC.....	16
Introduction.....	16
Modélisation.....	17
Caractérisation et validation expérimentale.....	23
Conclusions et perspectives	24
Bio-piles à combustibles.....	26
Introduction.....	26
Mise en œuvre de bio-piles.....	26
Modélisation phénoménologique du développement d'un biofilm mixte anodique en vue de son optimisation	32
Conclusions et perspectives	45
Conclusions.....	48
Références.....	49

Systèmes thermiques	53
Introduction.....	53
Diagramme ternaire des systèmes dithermes	55
Représentation	55
Introduction des coordonnées polaires	57
Conclusions et Perspectives	59
Thermoélectricité	61
Principe et Phénomènes.....	61
Modélisation.....	63
Analyse système	66
Gestion et intégration	78
Conclusions et perspectives	82
Moteur Stirling	84
Introduction.....	84
Prototype.....	86
Modélisation.....	87
Analyse thermodynamique	89
Conclusions et perspectives	91
Machines à absorption.....	93
Introduction.....	93
Banc de test.....	94
Modélisation.....	95
Analyse thermodynamique	96
Conclusions et perspectives	97
Conclusions.....	99
Références.....	101
 Conclusions générales et perspectives	 107
Conclusions scientifiques	107
Perspectives.....	110
Réseaux urbains.....	110
Procédés à absorption.....	112
Représentation des systèmes thermodynamiques en diagramme ternaire.....	114
Réflexions prospectives.....	116

Curriculum Vitae Détaillé Annexe 1

Parcours

Synthèse des travaux de recherche

Animation scientifique

Activités pédagogiques et administratives

Production scientifique

Publications Annexe 2

Chart for thermoelectric systems operation based on a ternary diagram for bithermal systems,
J. Ramousse, C. Goupil. *Entropy*, 20 (2018) 666.

Analytical optimal design of thermoelectric heat pumps,
J. Ramousse, D. Sgorlon, G. Fraisse, M. Perier-Muzet. *App. Th. Eng.*, 82 (2015) 48-56.

Double acting Stirling engine: Modeling, experiments and optimization,
G. Féniès, F. Formosa, J. Ramousse, A. Badel. *App. Energy*, 159 (2015) 350-361.

First steps towards a constructal Microbial Fuel Cell,
G. Lepage, G. Perrier, J. Ramousse, G. Merlin. *Bioresource Technology*, 162 (2014) 123–128.

Heat sources in Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell,
J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet. *J. Power Sources*, 192:2 (2009) 435-441.

Analyse des systèmes de conversion d'énergie

L'énergie

Partons des définitions du Larousse et du Petit Robert du terme « Energie » :

Larousse : Grandeur caractérisant un système physique, gardant la même valeur au cours de toutes les transformations internes du système (loi de conservation) et exprimant sa capacité à modifier l'état d'autres systèmes avec lesquels il entre en interaction. (Unité SI le joule.)

Le Petit Robert : Propriété d'un système capable de produire du travail ; grandeur physique liée à cette capacité.

Nous retiendrons de ces définitions la notion d'une grandeur physique qui caractérise **l'état d'un système et qui exprime sa capacité à interagir avec son environnement**. La section suivante s'attachera à identifier les principales formes de l'énergie considérées dans ce document.

Un second point fondamental énoncé est l'aspect conservatif de l'énergie. Bien qu'équivalentes en quantité, la qualité des différentes formes d'énergie est discutée dans la suite.

A noter que l'énergie est parfois exprimée en calories cal ($1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$) ou en kilowattheures kWh ($1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$) pour des raisons historiques ou pratiques.

L'énergie dans tous ses états

Bien que l'énergie interne d'un système résulte de la somme des énergies cinétiques et potentielles microscopiques, **l'énergie échangée entre deux systèmes** à l'échelle macroscopique considérée en science de l'ingénieur **peut être classifiée en fonction de son état** [CEA,2002]. On distinguera principalement les énergies mécanique, électrique, chimique et thermique. Leurs principaux modes de conversion sont décrits sur la figure 1.1. Tel qu'il le sera détaillé dans la suite, ces différentes formes d'énergie n'ont pas toutes le même potentiel : il est ainsi nécessaire de distinguer les principaux états d'énergie pour mener des études approfondies sur leur transformation afin de répondre à un besoin spécifique. L'énergie chimique doit s'entendre comme le contenu énergétique de la matière résultant des liaisons chimiques assurant sa cohésion. Afin de simplifier le discours, l'énergie hydraulique est assimilée à de l'énergie mécanique et l'énergie nucléaire (combustible) à de l'énergie chimique. L'énergie rayonnante ne sera pas considérée dans ce manuscrit, car le débat scientifique sur l'exergie rayonnée reste encore ouvert et mes travaux ne me permettent pas d'y répondre.

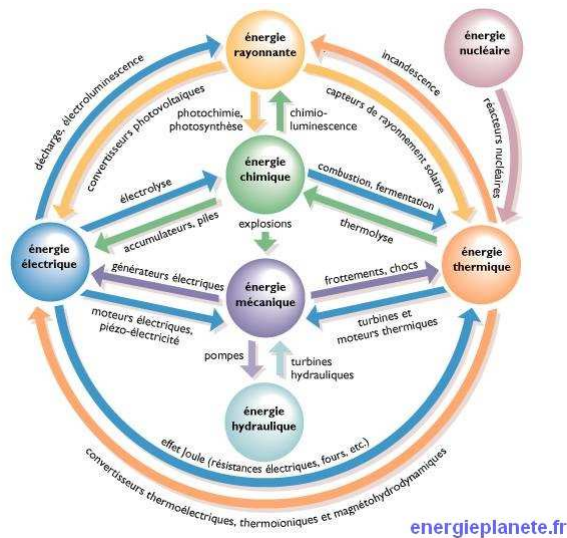


Figure 1.1 Conversion des énergies [Revel,2013]

Une énergie renouvelable !

Contrairement à la perception générale du grand public, l'énergie n'est pas consommée lors de son utilisation, d'où le titre volontairement provocateur de cette section. En effet, en vertu du premier principe de la thermodynamique, **l'énergie est conservative** (tel que précisé dans la définition du Larousse) ! Elle est seulement « dégradée » à chaque transformation, comme l'implique le second principe de la thermodynamique. L'énergie est donc, par définition, renouvelable !

Par abus de langage, les énergies solaire (solaire photovoltaïque, solaire thermique), hydroélectrique, éolienne, géothermique et issues de la biomasse sont assimilées à des énergies dites renouvelables, du fait que leurs flux respectifs sont considérés inépuisables par rapport aux « énergies stock » tirées des gisements de combustibles fossiles en voie de raréfaction : pétrole, charbon, lignite, gaz naturel. Il s'agit en réalité d'une distinction du potentiel de la ressource énergétique (fini pour les énergies "stock" et quasi-infini pour les énergies "flux"). A noter que la chaleur peut parfois être considérée comme une ressource d'énergie renouvelable (solaire thermique, géothermie, chaleur fatale liée au rejet thermique d'un procédé...) quand il s'agit de l'exploitation d'énergie thermique disponible et valorisable.

L'exergie, ou la qualité de l'énergie

Afin de qualifier les différentes formes d'énergie, il convient de prendre les limitations intrinsèques à leur conversion, imposées par le second principe de la thermodynamique (principe d'évolution). Alors que le premier principe de la thermodynamique traduit la conservation (en quantité) de l'énergie lors de toute transformation, l'impossibilité de certaines transformations est traduite à l'aide du second principe (tel que la conversion intégrale d'une quantité d'énergie thermique en énergie noble, par exemple). Ce constat a conduit J. Willard Gibbs à introduire la notion d'exergie [Gibbs,1873], largement reprise et développée dans les travaux de Zoran Rant [Rant,1956], qui s'interprète comme le travail maximum récupérable d'un système dans un environnement donné. La part complémentaire de l'exergie à l'énergie d'un système est appelée anergie. Cette quantité représente ainsi la part minimale de l'énergie d'un système qui ne pourra jamais être transformée en énergie noble lorsque ce système passe d'un état quelconque à un état d'équilibre avec le milieu

ambiant. La fonction thermodynamique exergie, fortement liée à l'entropie d'un système, permet ainsi d'introduire **une caractérisation de la qualité des énergies** mises en jeu lors d'une transformation. Conformément au second principe de la thermodynamique, stipulant que l'entropie du système et de son environnement ne peut qu'augmenter au cours d'une transformation réelle (non réversible), l'exergie ne peut que diminuer au cours d'une transformation réelle du fait des destructions d'exergie. Autrement dit, la qualité de l'énergie ne peut qu'être dégradée du fait des irréversibilités liées à la transformation considérée.

En science de l'ingénieur, les différentes énergies sont alors généralement qualifiées en fonction de leur potentiel de conversion. On distingue ainsi classiquement les trois principales formes suivantes d'énergies [CEA,2002], [Feidt,2016] :

- **Energie noble** : le travail (mécanique et électrique) est assimilé à de l'énergie dite noble car parfaitement organisée à l'échelle microscopique.
- **Energie partiellement ordonnée** : il s'agit principalement de l'énergie chimique qui présente la particularité d'une organisation interne variable, en fonction de l'état de la matière considérée. En accord avec le 3^{ème} principe de la thermodynamique définissant la référence entropique à la température de 0 K, la matière présente donc un état parfaitement organisé dans ces conditions (absence de vibrations internes). Et les états liquide puis gazeux de la matière se traduisent par une agitation interne des molécules constitutives, caractérisés par une perte du potentiel de conversion en énergie noble.
- **Energie désordonnée** : L'énergie thermique est une forme dégradée de l'énergie car elle résulte généralement des dissipations d'énergie lors des transformations réelles, irréversibles. En effet, cette énergie dispersée ne peut que partiellement être convertie en énergie noble du fait de son aspect fortement désordonné à l'échelle microscopique. La conversion d'énergie thermique en travail (système moteur) est ainsi intrinsèquement limitée par son potentiel thermique (température) en vertu du second principe de la thermodynamique.

Conversion d'énergie

Afin d'éclairer l'enjeu sociétal lié à la conversion des énergies, nous nous appuyons sur le diagramme des flux d'énergie, ou diagramme de Sankey, proposé sur la figure 1.2 où sont représentés les flux d'énergie à l'échelle mondiale depuis la ressource jusqu'à leur utilisation finale. Cette figure illustre bien les étapes successives de conversion des énergies mises en œuvre afin de mettre en adéquation les ressources disponibles avec les besoins énergétiques variés de nos sociétés. Comme illustré sur la figure 1.2, la grande majorité des ressources énergétiques mondiales actuelles sont d'origine fossile (pétrole, gaz, charbon...). Le combustible nucléaire peut, de par sa provenance, être qualifié d'origine fossile. La part des énergies dites renouvelables (principalement d'origine hydraulique, solaire et éolienne) ne représentent que 3,15 % de la ressource exploitée. En termes de flux d'énergies, plus de la moitié (61,47 %) de ces ressources est convertie en chaleur (direct fuel use + heat), le reste étant converti en électricité (38,53 %), afin de satisfaire les besoins en énergies mécanique (36,84 %) et thermique (49,05 %) pour les usages finaux dans le transport (22,32 %), l'industrie (32,42 %) et le bâtiment (45,26 %). Il faut noter ici la part prépondérante de l'énergie thermique et le faible recours à l'électricité dans les besoins finaux. Ce constat met en évidence la nécessité de développer des systèmes de conversion d'énergie efficaces afin de satisfaire un besoin en mobilisant une ressource minimale (en quantité et en qualité). Il apparaît alors fondamental de s'intéresser aux performances des systèmes qui vont assurer la conversion d'une

énergie disponible (ressource) en une énergie utile (énergie finale). A chacune de ces transformations, une part seulement de l'énergie disponible pourra être convertie en énergie utile. Suite à la classification exergetique des énergies, nous pouvons proposer les principaux modes de conversions d'énergie suivants :

- Conversion d'énergie noble
- Conversion d'énergie chimique
- Conversion d'énergie thermique

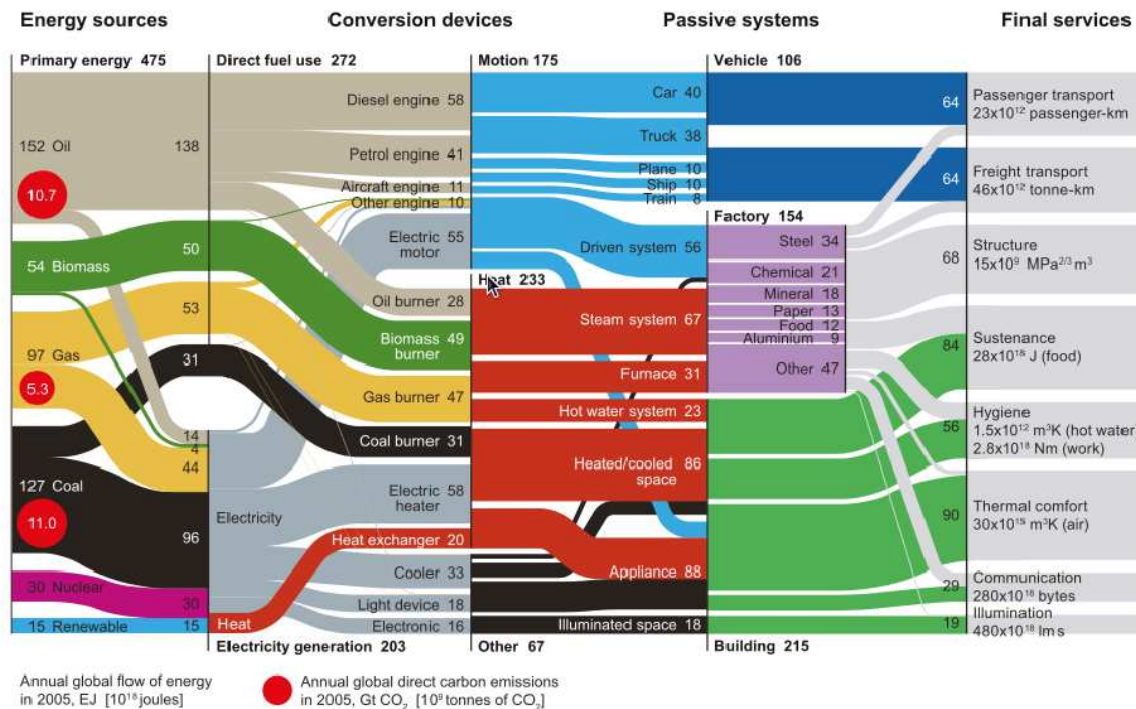


Figure 1.2. Diagramme de Sankey des flux d'énergie dans le monde pour l'année 2005 (de la ressource aux utilisations finales) [Cullen,2010]

Conversion d'énergie noble

Les conversions d'énergies dites nobles (travail, mécanique ou électrique) ne sont pas limitées par leur rendement thermodynamique qui est égal à l'unité en théorie (1 Joule électrique peut donner 1 Joule mécanique, et inversement). Dans la réalité, les moteurs, générateurs électriques, pompes et turbines présentent des rendements de conversion assez proches de l'unité. Ce type de conversion d'énergie est donc plutôt maîtrisé.

Conversion d'énergie chimique

Contrairement aux énergies nobles, l'énergie chimique (matière) présente un potentiel de conversion limité intrinsèquement par les lois de la thermodynamique. L'énergie d'origine chimique représentant la quasi-totalité de nos ressources énergétiques actuelles (Figure 1.2), il convient d'y porter une attention particulière pour prétendre proposer des solutions efficaces à la problématique de raréfaction des ressources. La voie de la combustion pour produire du travail (conversion d'énergie chimique en énergie thermique puis en énergie mécanique), encore largement majoritaire dans nos sociétés, est une aberration en termes d'efficacité énergétique selon la thermodynamique comme nous tenterons de le démontrer dans la suite du document.

Conversion d'énergie thermique

Enfin, vient la conversion d'énergie thermique. Cette voie est utilisée autant pour la valorisation en énergies nobles (mécanique ou électrique) d'énergie thermique obtenue par combustion dans les moteurs par exemple, que pour la production de chaud ou de froid à partir d'énergie noble (électrique ou mécanique) dans les réfrigérateurs ou les pompes à chaleur par exemple. Rappelons que près de 50% de nos besoins finaux sont de nature thermique (Figure 1.2). L'objectif concernant l'étude de ces systèmes de conversion de l'énergie thermique est alors double :

- Répondre à nos besoins thermiques (en chaud et en froid).
- Valoriser les rejets thermiques, conséquences de toute transformation réelle, irréversible.

L'étude de ces systèmes est d'autant plus essentielle que l'énergie thermique présente un potentiel de conversion intrinsèquement limité par son niveau de température.

L'approche thermodynamique

Analysons les définitions, relativement convergentes mais peu satisfaisantes, données par le *Larousse* et le *Petit Robert* :

Larousse : Branche de la physique qui étudie les propriétés des systèmes où interviennent les notions de température et de chaleur.

Le Petit Robert : Branche de la physique qui étudie tous les phénomènes dans lesquels interviennent les échanges thermiques.

D'après ces définitions, **la thermodynamique** semble se limiter à l'étude des phénomènes thermiques. Bien que l'énergie thermique ait permis d'en bâtir les fondements, elle permet pourtant une approche bien plus large de l'ensemble des phénomènes où interviennent l'énergie, sous une quelconque de ses formes. Elle **est donc particulièrement adaptée à l'étude des phénomènes de conversion d'énergie** qui nous occupe. Ce chapitre invite donc le lecteur à s'initier à l'approche thermodynamique des systèmes afin de mettre en œuvre ces outils sur les systèmes applicatifs étudiés.

Dans une volonté de synthèse, seuls les concepts thermodynamiques utiles au document seront introduits. Le lecteur trouvera de plus amples développements sur les applications de la thermodynamique dans les nombreux ouvrages sur le sujet [Bejan,2016], [Borel,2010], [Feidt,2016], [Pérez,2001].

Le système et son environnement

L'approche thermodynamique vise à qualifier **le fonctionnement d'un système et ses échanges avec son environnement**. Il convient donc de bien identifier les frontières du système étudié afin de pouvoir quantifier et qualifier les échanges entre le système et son environnement. Le choix de cette frontière est d'une grande importance car elle conditionne le champ de l'étude et ses résultats. Pour exemple, la caractérisation du fonctionnement d'un système ditherme (pour la conversion d'énergie thermique en travail, ou inversement) sera différente si les échangeurs de chaleur assurant le transfert d'énergie thermique entre le système et ses sources de chaleur sont considérés (système exo-irréversible) ou non (système exo-réversible). Il apparaît ainsi évident que plus le système considéré sera complet, plus son analyse sera fine et complexe (incluant des sources additionnelles d'irréversibilités nécessaires à son fonctionnement).

La nature et la taille du système peuvent être très variables. En effet, la thermodynamique classique est souvent qualifiée comme la science des grands systèmes à l'équilibre, ce qui a permis à Boltzmann d'étendre cette approche à la thermodynamique statistique, initiée par la théorie cinétique des gaz [Boltzmann,1987]. Il faut ici entendre le terme « grands systèmes » comme un système constitué d'un ensemble important de ses constituants. En notant que tout échantillon de matière est constitué d'un grand nombre de molécules, la portée de cette théorie embrasse donc un vaste champ d'application (des systèmes constitués d'une faible quantité de matière, aux systèmes de grandes échelles tels que l'Univers...). La physique des corps macroscopiques est donc toujours une physique des grands systèmes, où les lois de la thermodynamique s'appliquent. Nous verrons que les avancées récentes de la thermodynamique, dite des Processus Irréversibles [Prigogine,1968] [Haase,1969], proposent une approche locale des systèmes hors équilibre (ce point sera évoqué dans les sections suivantes).

Il convient à ce stade d'évoquer une propriété forte qui s'applique aux systèmes linéaires proches de l'équilibre (cette hypothèse sera vérifiée dans la grande majorité des applications relevant du champ de l'ingénierie qui nous occupe) : le **principe de superposition**, qui permet de caractériser un système par superposition des sous-systèmes qui le composent. Le fonctionnement du système global se déduira alors aisément par sommation des fonctionnements de chacun de ses sous-systèmes. Cette approche se révèle d'un grand intérêt pour l'étude de systèmes complexes dont l'étude peut ainsi être décomposée par parties.

Analyse des dégradations globales des systèmes

La quantification et la qualification des flux d'énergies échangés entre un système quelconque et son environnement permettent de caractériser la qualité de la mise en œuvre des énergies qui traversent le système et donc ses performances. L'analyse des dégradations d'énergie nous mène à considérer le second principe de la thermodynamique qui stipule que tout système réel (non réversible) est soumis à des irréversibilités qui se traduisent par une dégradation des énergies qui le traversent, tel qu'illustré sur la figure 1.3. Il faut ici préciser qu'il s'agit d'une dégradation qualitative au sens exergetique et pas quantitative de l'énergie (l'énergie est conservée, alors que l'exergie diminue et l'anergie augmente).

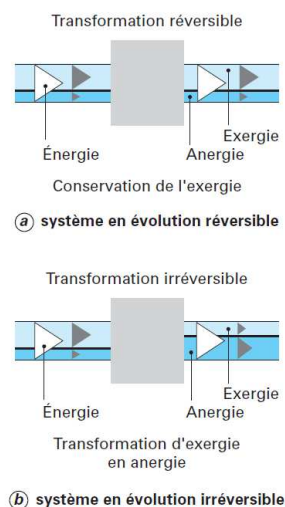


Figure 1.3. Schématisation des flux énergétiques, exergetiques et anergétiques à travers un système [Lallemand,2005]

En conséquence, l'accès à une énergie utile quelconque ne peut être réalisé que par la mise en œuvre d'une énergie de quantité et/ou de qualité supérieure. Ce constat nous ramène directement aux enjeux énergétiques actuels : les ressources énergétiques à notre échelle étant limitées, la quantité d'énergie utile disponible l'est d'autant plus. Il convient donc d'exploiter l'ensemble des pistes à notre portée pour valoriser au mieux les énergies disponibles en énergie utile afin de répondre à la crise énergétique qui nous préoccupe.

Les irréversibilités sont classiquement évaluées par la création d'entropie ou la destruction d'exergie dans le système, à l'aide de bilans entropique ou exergétique (issus du second principe de la thermodynamique). Ces deux approches (entropique et exergétique), toutes deux issues de l'application du premier et du second principes de la thermodynamique, se rejoignent dans leur finalité et seront utilisées indifféremment dans la suite. L'approche exergétique, développée dans les années 1950 [Rant,1956], [Benelmir,2002] présente l'avantage de manipuler des grandeurs homogènes à une énergie (ou puissance) plus facilement interprétables : la destruction d'exergie se traduit ainsi par le potentiel en énergie noble non valorisé par le système. L'approche entropique, dont l'unité en J/K est moins facile à interpréter, présente l'intérêt de s'affranchir de l'environnement du système, rendant l'analyse intrinsèque au système. Par ailleurs les récents développements de la Thermodynamique des Processus Irréversibles [Prigogine,1968], [Haase,1969] permettent d'exprimer la création d'entropie à l'aide d'une description Force-Flux généralisée, tel que détaillé dans la section suivante.

L'optimisation des performances visée lors de mes travaux de recherche consiste ainsi à évaluer, localiser et réduire les irréversibilités du système étudié afin de maximiser le rendement second principe du système.

Analyse locale des phénomènes dissipatifs

Les travaux de Glansdorff et Prigogine [Glansdorff 1971], qui ont proposé une théorie unifiée de la thermodynamique applicable aux processus réversibles ou irréversibles, voisins ou éloignés de l'état d'équilibre, permettent une analyse locale des phénomènes dissipatifs. Les créations d'entropie associées peuvent être évaluées localement à partir d'une description Force-Flux généralisée. Grâce à cette approche, Le taux de création spécifique d'entropie s'écrit simplement :

$$\sigma = \sum_i J_i \cdot X_i \quad (1.1)$$

Avec J_i le flux généralisé et X_i la force généralisée à l'origine du flux J_i . A chaque flux observé dans un système correspond une force associée (issue d'un gradient de potentiel), dont résulte le flux considéré [Zahra,1989]. Cette expression met en évidence que la création totale d'entropie dans un système à l'origine des dissipations et des dégradations de performances résultantes, peut être évaluée par sommation des contributions liés aux transferts mis en jeu.

Par ailleurs, les flux et les forces sont reliés par des relations linéaires, ou relations phénoménologiques, pour les états proches de l'équilibre :

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (1.2)$$

Les coefficients phénoménologiques L_{ii} et L_{jj} sont des coefficients propres à un processus irréversible, tandis que L_{ij} et L_{ji} sont les coefficients mutuels résultant d'un couplage entre phénomènes irréversibles et peuvent être positifs ou négatifs. Le principe de réciprocité de Onsager

[Onsager,1931] stipule que la matrice des coefficients phénoménologiques est symétrique, soit $L_{ij} = L_{ji}$, assurant alors l'invariance par renversement du temps.

Notons ici que cette description met en évidence des produits tensoriels d'ordres différents : ordre 0 (scalaire) pour les transferts réactifs, ordre 1 (vecteur) pour les transferts de matière, de charges et de chaleur et ordre 2 pour les dissipations visqueuses. Cette observation implique que les transferts couplés entre flux du même ordre sont physiquement permis alors qu'ils ne sont pas possibles entre flux d'ordre différents. En conséquence, seuls les transferts de matière, de charges et de chaleur peuvent être couplés, permettant alors l'existence d'un flux réversible lié à un gradient de potentiel d'une autre nature (on pourra citer en exemple la thermodiffusion ou effet Soret - flux de masse lié à un gradient de température - et son opposé l'effet Dufour – flux de chaleur lié à un gradient de concentration).

Dans le cadre des travaux de recherche que j'ai pu mener en science de l'ingénieur, nous retiendrons que les principaux phénomènes dissipatifs rencontrés sont dus aux transferts :

- réactifs,
- de matière,
- de charge,
- de chaleur,
- et aux frottements visqueux, liés au transport de masse.

Dans le cas de transferts linéaires non couplés (proches de l'équilibre), les relations phénoménologiques caractérisant les résistances aux transferts se réduisent alors aux lois de la physique classique : loi de Fick, loi d'Ohm et loi de Fourier.

Cette approche met en évidence la nécessité de comprendre et de caractériser l'ensemble des phénomènes dissipatifs liés aux transferts (réactifs, de matière, de charge et de chaleur) réalisés dans le système étudié. En effet, chaque transfert se traduit par une création d'entropie associée, du fait des résistances aux transferts inéluctables dans tout système réel.

Bien que peu utilisée jusque-là dans mes précédents travaux, cette approche ouvre très largement le champ d'application de la thermodynamique par une description locale des phénomènes dissipatifs. Les sources de création d'entropie (ou de dégradation d'énergie) peuvent ainsi être dissociées localement, ouvrant la voie à de nombreuses pistes de recherche pour la compréhension et l'amélioration des systèmes de conversion d'énergie. Des travaux sont actuellement en cours afin de caractériser et de dissocier les sources locales de création d'entropie dans un écoulement à film ruisselant utilisé dans les machines à sorption.

Démarche mise en œuvre pour l'analyse des performances des systèmes

Modélisation des transferts

L'approche thermodynamique précédemment introduite repose sur une analyse des bilans des flux échangés entre le système et son environnement pour une étude macroscopique, ou au sein même du système si une étude locale est envisagée. Il convient alors de s'appuyer sur une démarche de modélisation phénoménologique du système afin de pouvoir évaluer avec précision les grandeurs thermodynamiques désirées : Enthalpie et Entropie (ou Exergie). Bien que l'enthalpie soit une grandeur généralement bien évaluée, la détermination de l'entropie requiert souvent des

précautions supplémentaires pour une évaluation fine des dissipations d'énergie. L'entropie dépend en effet fortement des flux d'énergie (enthalpies) mais aussi des potentiels thermodynamiques associés.

Les systèmes que j'ai pu étudier dans le cadre de mes activités de recherche combinent les différentes formes de transferts précédemment évoquées que sont les transferts réactifs, les transferts de masse, de charges et/ou de chaleur et le transport de matière dans le cas d'un écoulement. Ce travail de modélisation fait ainsi appel aux lois de transferts de la physique classique, menant à un système d'équations couplées. Ce travail de modélisation se trouve toutefois fréquemment compliqué par la prise en compte de non-linéarités (interfaces, coefficients thermophysiques variables...), qu'il est préférable d'intégrer pour une meilleure description des transferts internes au système. Comme pour tout travail de modélisation, la complexité de la modélisation (approches 0D à 3D, finesse du maillage, nature des couplages, variabilité des paramètres...) sera fonction de la précision des résultats attendus, en réponse à l'objectif visé. Ces différents aspects conditionnent le choix de l'outil à mettre en œuvre pour la résolution numérique du système d'équations considéré. Un travail complémentaire de validation expérimentale est enfin à envisager pour confirmer les résultats numériques ou identifier les pistes d'amélioration du modèle.

Analyse des performances

Dans l'objectif d'analyser des performances des systèmes étudiés, nous visons la caractérisation des phénomènes dissipatifs afin de déterminer l'écart à la réversibilité (ou idéalité) du système. Il en découle une évaluation des performances de conversion du système par comparaison au cas idéal.

Nous nous concentrerons ici sur l'étude des systèmes assurant une conversion d'une énergie disponible en une autre énergie dite utile. Cet objectif fait alors appel à **la notion de rendement de conversion qui permet de qualifier l'efficacité de la conversion d'énergie** considérée en déterminant le rapport de l'énergie utile sur l'énergie nécessaire à la conversion. Ce critère s'applique aussi bien aux systèmes dithermes (assurant une conversion d'énergie thermique en énergie noble) qu'aux systèmes électrochimiques (assurant une conversion d'énergie d'origine chimique en énergie noble), qu'ils soient ouverts ou fermés (avec ou sans échange de matière avec l'environnement).

Même si un rendement énergétique peut être supérieur à l'unité (dans le cas d'une pompe à chaleur par exemple), la qualité de l'énergie utile récupérée (ici la chaleur) est moindre que celle utilisée pour le fonctionnement du système (énergie de compression). C'est pour cette raison que les performances sont évaluées préférentiellement dans ce document à l'aide d'un rendement second principe ou rendement exergétique afin d'éviter l'écueil d'un rendement de conversion potentiellement supérieur à l'unité. Le rendement exergétique est défini comme le rapport du flux d'exergie consommé sur le flux d'exergie utile produit, nécessairement inférieur à l'unité du fait des destructions internes d'exergie. De la même manière, le rendement second principe se définit comme le rapport du rendement énergétique sur le rendement énergétique théorique maximal obtenu lors d'une conversion idéale réversible, appelé communément rendement de Carnot (inférieur à l'unité par définition). Seul le cas idéal d'un système réversible présente ainsi un rendement second principe (ou rendement exergétique) de conversion égal à l'unité. Tout système

réel voit son rendement pénalisé par les irréversibilités intrinsèques au système : son rendement second principe est alors forcément inférieur à l'unité, tel qu'illustré sur la figure 1.3.

Dans l'approche proposée, le rendement second principe (ou rendement exergetique) est évalué à partir de la création d'entropie (ou destruction d'exergie) totale dans le système. L'objectif visé, dans le cadre de mes travaux, est alors une minimisation de la création totale d'entropie dans le système pour améliorer le rendement de conversion du système. Il est important de préciser que cette minimisation porte bien sur la création totale d'entropie (correspondant à la somme des sources de création d'entropie). En effet, du fait des couplages potentiels entre les différentes sources d'entropie, la minimisation de l'une d'entre elles peut se traduire par une augmentation d'une autre contribution, menant à une augmentation de la création totale d'entropie. Il est donc fondamental de pouvoir identifier chacune des contributions à la création d'entropie, mais la recherche de performances doit bien porter sur la création totale d'entropie sur le système complet, afin qu'une amélioration locale ne vienne pas pénaliser les performances globales. Il s'agit de trouver le meilleur compromis en fonction des contraintes de fonctionnement externes au système. L'exemple classiquement cité pour illustrer cette compétition est le cas d'un écoulement fluide dans une canalisation avec échange thermique convectif. L'augmentation de la vitesse débitante permet d'améliorer les transferts thermiques et ainsi diminuer la création d'entropie d'origine thermique, mais au prix d'une nette augmentation des pertes de charges pénalisant alors la création d'entropie due aux dissipations visqueuses. Dans ce cas, le meilleur compromis est imposé par les contraintes d'encombrement de l'échangeur de chaleur (ou une très faible densité linéique de chaleur échangée, du fait de la faible vitesse optimale sans contrainte d'encombrement).

Comme il est souvent envisageable de considérer un système de conversion comme un assemblage de plusieurs composants, l'analyse peut aussi bien porter sur le système complet que sur les sous-systèmes le composant. Ainsi, l'analyse thermodynamique peut être menée à différentes échelles afin de mieux cibler les différentes contributions dissipatives responsables d'une dégradation des performances globales du système. Et l'analyse des phénomènes dissipatifs à l'échelle locale permet encore de réduire l'échelle de l'étude afin d'identifier chacune des contributions aux dégradations de performances. Il devient alors possible d'évaluer l'influence d'une modification locale des transferts sur les performances globales du système, par l'évaluation de la diminution de la création d'entropie réalisée et de son impact sur le système global. Ainsi, la démarche proposée consiste en une approche descendante (« top-down ») de la modélisation pour l'analyse et l'identification des phénomènes dissipatifs, qui est ensuite complétée par l'approche ascendante inverse (« bottom-up ») afin d'évaluer le gain en performance réalisé à partir d'une modification locale des sources de créations d'entropie.

Vers l'optimisation des systèmes

Fort de l'approche de modélisation mise en œuvre, il est possible de simuler une infinité de cas de fonctionnement par la variation des paramètres du système (conditions opératoires, dimensionnement des composants, nature des matériaux...), que ne permet pas forcément l'approche expérimentale plus lourde à mettre en œuvre. Cette modularité présente l'intérêt de pouvoir s'intégrer dans une démarche d'optimisation des performances à l'aide des outils des mathématiques appliquées dédiés. Plusieurs méthodes peuvent alors être mises en œuvre en fonction des objectifs visés. Il peut s'agir d'une simple analyse comparative si seuls quelques cas sont envisagés, d'une étude de sensibilité plus détaillée afin de couvrir la réponse du système sur une

plage de variables données, ou même d'algorithmes d'optimisation plus poussés (méthodes de Newton ou de quasi-Newton, des gradients conjugués ; avec ou sans contraintes...) si l'étude le nécessite.

Ce travail peut viser l'identification d'un dimensionnement optimal du système (pour des conditions de fonctionnement données) ou la préconisation d'une stratégie de contrôle-commande adaptée aux conditions opératoires rencontrées par le système considéré. La potentielle variabilité de conditions opératoires rencontrée par la majorité des systèmes étudiés nous pousse à la réflexion sur l'objectif visé : commande optimale (pour un point de fonctionnement prédominant) ou commande robuste (visant à optimiser les performances globales du système dans des conditions opératoires variables). Enfin, l'intégration du système dans son environnement peut également être abordée par l'identification de préconisations de fonctionnement suite à ce travail. Rappelons ici que tout système est lié à son environnement avec lequel il échange, et que l'échelle spatiale (et temporelle) considérée peut généralement être étendue pour améliorer l'analyse menée. Il est évident que la modification des conditions externes de fonctionnement aura un impact sur le fonctionnement interne du système et ses performances. Il est ainsi toujours envisageable, au prix d'une complexité croissante, de prolonger l'étude menée en élargissant l'échelle du système considérée afin d'intégrer l'influence de son environnement sur les performances globales du système. Cette démarche, en cohérence avec l'approche thermodynamique proposée, vise à consolider les résultats de l'étude par une vision plus complète des interactions du système avec son environnement.

Conclusion

L'analyse thermodynamique permet une description généralisée des performances de conversion d'énergie de tout système. Cette approche permet ainsi d'identifier et d'évaluer les différentes sources de dissipations dans un système afin de qualifier ses performances. A cette fin, la modélisation des transferts dans le système considéré est généralement un prérequis pour l'évaluation des grandeurs thermodynamiques utiles à ces études. La modélisation fait appel aux lois de transferts de la physique classique qu'il convient de résoudre analytiquement ou numériquement en fonction de la complexité du système étudié (dimensions spatio-temporelles de la modélisation, transferts couplés, coefficients thermophysiques variables...) et de la précision de la description souhaitée. L'approche thermodynamique permet en outre une analyse de plus en plus détaillée, allant d'une échelle macroscopique « système » de type boîte noire à des échelles plus fines par la décomposition du système étudié en sous-système le composant, voire à une échelle locale, grâce aux avancées de la Thermodynamique des Processus Irréversibles. Cette démarche se révèle ainsi adaptée à l'étude de l'ensemble des systèmes rencontrés dans le cadre des sciences de l'ingénieur, tels qu'illustrés dans les chapitres suivants. Ce travail d'analyse permet alors de dégager différentes pistes d'amélioration des performances de conversion des systèmes étudiés à l'aide des outils classiques des mathématiques appliquées à l'optimisation, que nous tâcherons de mettre en évidence dans la suite. Enfin, nous verrons dans le dernier chapitre portant sur les perspectives de cette approche peuvent être étendues à des réflexions bien plus générales.

Références

- [Bejan,2016] A. Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics, 4th Ed.* Hoboken: Wiley, 2016.
- [Benelmir,2002] R. Benelmir, A. Lallemand, M. Feidt, Analyse exergetique, Réf. : BE8015 V1, Techniques de l'Ingénieur (2002).
- [Boltzmann,1987] L. Boltzmann (traduction par A. Gallotti, préface de M. Brillouin), Leçons sur la théorie de gaz, Sceaux, J. Gabay, coll. « Grands classiques Gauthier-Villars », 1987 (1re éd. 1902).
- [Borel,2010] L. Borel, D. Favrat. *Thermodynamics and Energy Systems Analysis: From Energy to Exergy*, Vol. 1. Lausanne: EPFL Press, 2010.
- [CEA,2002] CEA, Livret thématique : L'énergie, 2002, consultable à <http://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/livrets-thematiques/livret-energie.pdf>.
- [Cullen,2010] J.M. Cullen and J.M. Allwood, The efficient use of energy: Tracing the global flow of energy from fuel to service, *Energy Policy*, Vol. 38:1 (2010), pp. 75-81
- [Feidt,2016] M. Feidt, *Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et proceds*, Lavoisier - Tec & Doc (2016).
- [Gibbs,1873] J.W. Gibbs. A method of geometrical representation of thermodynamic properties of substances by means of surfaces. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, Vol. 2 (1873), pp. 382–404.
- [Gibbs,1960] J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics*, Dover Publications, New York, 1960.
- [Glansdorff 1971] P. Glansdorff and I.Prigogine, *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, 1971.
- [Haase,1969] R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, English translation, Addison-Wesley Addison-Wesley Series in Chemical Engineering, 1969.
- [Lallemand,2005] A. Lallemand, *Thermodynamique appliquée – Bilans entropiques et exergetiques*, Techniques de l'Ingénieur, be8008, 2005.
- [Onsager,1931] L. Onsager, Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. ; II., *Physical Review*, Vol. 37 ; 38 (1931), pp. 405 ; 2265
- [Pérez,2001] J.-P. Pérez, *Thermodynamique : Fondements et applications*, Vol. 1, 3rd Ed. Paris: Dunod, 2001.
- [Prigogine,1968] I. Prigogine, *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*, Jacques Gabay, 1968.
- [Rant,1956] Z. Rant, Exergie, ein neues Wort fur "Technische Arbeitsfahigkeit" (Exergy, a new word for "technical available work"), *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens*, Vol. 22 (1956), pp. 36–37.
- [Revel,2013] S. Revel, Energieplanete.fr © 2013 – consulté le 08/10/2018 à <http://www.energieplanete.fr/conversion-energie-types.html>
- [Zahra,1989] A.-M. Zahra And J.-C. Mathieu, *Thermodynamique des processus irréversibles*, a228. Techniques de l'Ingénieur, 1989.

Systemes électrochimiques

Introduction

Les systèmes électrochimiques assurent une conversion d'énergie chimique directement en énergie électrique, qui est préférable d'un point de vue exergétique aux voies de la combustion (conversion d'énergie chimique en énergie thermique) pour fournir un travail à l'aide d'un moteur (conversion de l'énergie thermique en énergie électrique ou mécanique), encore très largement utilisées. Les applications électrochimiques sont très variées et concernent principalement la synthèse de divers composés chimiques ou la valorisation d'énergie chimique sous forme électrique. Mes expériences m'ont amené à travailler sur les deux systèmes que sont les piles à combustibles basses températures PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et les piles à combustible microbiennes, qui seront présentés plus en détail dans les sections suivantes.

La pile à combustible, convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau, s'inscrit comme l'un des éléments de diversification des ressources énergétiques. Elle assure la conversion de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique. L'hydrogène, principal combustible de cette technologie, est rare sous sa forme naturelle et ne constitue qu'un vecteur qui doit être produit à partir de sources énergétiques diverses. Cette technologie participe ainsi au déploiement du vecteur énergétique émergent qu'est l'hydrogène, qui repose sur les avantages suivants : caractère « propre » en fonction des sources d'énergies utilisées pour sa production, stockage longue durée, rendements relativement élevés avec une large marge de progression. Le potentiel applicatif de ces systèmes est important et couvre des domaines variés, allant de l'application portable (téléphonie, informatique), aux applications de transports (pour la propulsion ou l'alimentation d'auxiliaires de fonctionnement), en passant par des groupes électrogènes de secours ou sur sites isolés et la cogénération pour l'habitat et l'industrie.

Les piles à combustible microbiennes, ou bio-piles, s'inscrivent dans une démarche générale de mise en valeur du monde du vivant au service de l'ingénierie. Les bio-piles mettent ainsi en œuvre une communauté bactérienne aux électrodes (à l'anode, dans le cas de mes travaux – bio-anode) pour assurer le rôle de catalyseur des réactions d'oxydo-réduction, en remplacement de matériaux précieux classiquement utilisés. A ce titre, l'utilisation de biofilm microbien pour catalyser des réactions électrochimiques présente de nombreuses applications qui forment le champ scientifique des systèmes bio-électrochimiques, avec notamment la valorisation énergétique (sous forme électrique) des eaux de stations d'épuration visée dans nos travaux. L'intérêt de ces systèmes est alors double : épuration partielle des eaux usées et valorisation sous forme électrique.

Ces systèmes électrochimiques mettent en jeu des transferts fortement couplés de matière et de charges (et éventuellement de chaleur) dans une architecture complexe de pile, résultant de l'assemblage de différents matériaux aux fonctions, et donc aux propriétés, bien distinctes. L'objectif de mes travaux a principalement porté sur le développement d'outils de modélisation pour la description du fonctionnement de ces systèmes complexes en vue de leur optimisation. A noter que le degré de complexité de la modélisation est largement plus élevé dans le cas des bio-piles mettant en jeu des organismes vivants, nécessitant alors une approche transitoire pour la description de l'évolution de la composition des espèces en compétition dans le biofilm.

Piles à combustibles PEMFC

Introduction

Mes premiers travaux de recherche, réalisés lors de ma thèse de doctorat et de mes premières expériences de recherche (ATER et postdoc) sur la période 2002-2008, ont porté sur la modélisation et la caractérisation des performances des piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Ce type de pile, dite basse température (<100°C), se caractérise par l'utilisation d'une membrane échangeuse de protons afin de séparer la réaction d'oxydation à l'anode de la réaction de réduction à la cathode. Une représentation schématique de l'architecture d'une cellule est présentée sur la figure 2.1.

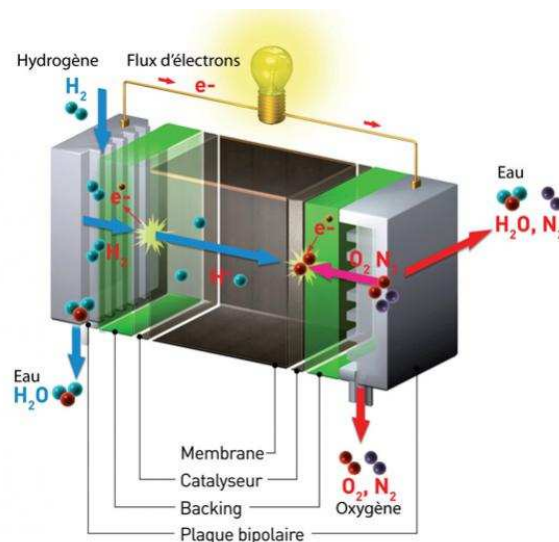


Figure 2.1. Schéma de l'architecture d'une cellule de pile PEMFC. (<http://www.ginnov.eu/la-pile-a-hydrogene-bientot-dans-les-logements/>)

Une cellule est ainsi composée des éléments suivants :

- L'électrolyte, ou membrane, constitue un des éléments principaux de la pile PEMFC (épaisseur comprise entre 50 et 200 μm). Son rôle est multiple et les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques. Elle assure notamment la séparation des deux compartiments anodique et cathodique et doit par conséquent être imperméable aux gaz (notamment à l'hydrogène, de petite taille moléculaire) et isolant électronique, afin de limiter les pertes de rendement dues aux courants de fuites. On notera ici que les propriétés de transfert protonique de ces matériaux sont fortement dépendantes de leur humidification. Cette couche joue également le rôle de support mécanique des électrodes sur chacune de ses faces. Les membranes polymères sont principalement à structure perfluorée pour assurer une bonne stabilité chimique en milieu oxydo-réducteur. La membrane Nafion, principal type de membrane commercialisée par *Dupont de Nemours*, présente ainsi des groupements acides sulfonates SO_3^- [Kerres,2001] qui permettent le transfert des protons de l'anode à la cathode.
- Les électrodes anodique et cathodique sont les lieux des réactions électrochimiques :
Oxydation de l'hydrogène à l'anode : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Réduction de l'oxygène à la cathode : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Ces réactions sont généralement catalysées (principalement à base de Platine) afin d'améliorer les cinétiques de réaction (et réduire les surtensions d'activation associées). Elles doivent également assurer le transfert des protons depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites de réduction de l'oxygène via la membrane et l'évacuation des électrons produits à l'anode et leur redistribution à la cathode via le circuit extérieur. Ainsi, elles doivent présenter de bonnes conductivités ionique et électronique et sont pour cela constituées d'un mélange intime de carbone (conducteur électronique), d'électrolyte (conducteur protonique) et de platine (catalyseur). Elles sont principalement réalisées par dépôt d'un mélange de poudre de carbone platinée, de particules de PTFE et d'électrolyte polymère sur un tissu de carbone actif, puis déposées par pressage à chaud sur la membrane.

- Les couches de diffusion ou « backing » (quelques centaines de μm) ont un rôle double : assurer une répartition uniforme des réactifs sur la surface des électrodes et permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit externe. Ces couches doivent donc être conductrices et poreuses. Des feutres de carbone ou des mousses métalliques sont généralement utilisées. De plus, ces couches subissent un traitement hydrophobe au Téflon afin de réduire les risques d'accumulation d'eau liquide qui peuvent réduire l'accès des gaz aux électrodes.
- Les plaques bipolaires servent à la distribution des gaz, à la collecte des électrons et à l'évacuation des produits de la réaction (l'eau à la cathode). Elles doivent par conséquent présenter une forte conductivité électronique et une bonne résistance aux corrosions, acide de la membrane et oxydante du milieu réactionnel. Ces plaques sont dites bipolaires car elles assurent simultanément l'alimentation en gaz des deux cellules les encadrant dans le cas d'empilement de cellules (stack). Afin de limiter l'échauffement du cœur de pile qui pourrait engendrer des lésions irréversibles, un circuit de refroidissement interne est généralement inséré dans son épaisseur.

A ces éléments constituant une cellule de pile, il faut également ajouter l'ensemble des auxiliaires de fonctionnement externes au stack (pompes, humidificateur, régulateur de puissance...).

Modélisation

Afin d'analyser le comportement de ces systèmes, une approche de modélisation est indispensable pour décrire les mécanismes de transferts dans cet empilement complexe de faible épaisseur. En effet, la cellule étant constituée d'une superposition de plusieurs matériaux de fonctionnalité et de propriétés distinctes, l'instrumentation se révèle difficile à mettre en œuvre. Bien que de nombreuses caractérisations expérimentales puissent être réalisées sur chacun des matériaux, le comportement global de ces systèmes est fonction des transferts couplés de masse (réactifs et produit de réaction), de charges (électrons et protons) et de chaleur dans cet empilement de matériaux. Une première approche de modélisation 1D dans l'épaisseur de la cellule (épaisseur totale inférieure au cm) a alors été mise en œuvre pour appréhender les mécanismes de transferts couplés conditionnant les performances du système. Cette approche a par la suite été étendue à une modélisation pseudo-2D pour analyser l'influence de la distribution des réactifs et des produits de réaction sur la surface de la cellule. Les difficultés liées à la gestion de l'eau produite en pile (risque d'assèchement et de noyage) ont notamment pu être étudiées. Enfin, des analyses expérimentales et numériques ont pu être menées en régime transitoire sur le système complet (incluant les auxiliaires de fonctionnement) pour mettre en évidence les réponses du système pendant les phases critiques de démarrage et d'arrêt du système.

Modélisation 1D des transferts couplés dans la cellule

Travaux de thèse LEMTA

La production électrique des piles à combustible est directement liée aux transferts de charges dans le système (protons dans la membrane et électrons de l'anode vers la cathode). D'autre part, les charges échangées dépendent de l'alimentation en réactifs au niveau des électrodes où les réactions d'oxydo-réduction assurent la conversion des réactifs et la production/consommation des charges. Enfin, les transferts de chaleur dans la cellule conditionnent les températures des réactions électrochimiques et de la membrane, dont dépendent ses propriétés de transport. Au vu de ces considérations, il semble indispensable d'analyser les transferts couplés de masse, de charges et de chaleur dans la cellule, afin de pouvoir appréhender les mécanismes interdépendants assurant la production électrique. L'architecture de cellule étudiée est représentée sur la figure 2.2. Une description complète de la modélisation mise en œuvre est présentée dans [Ramousse,2005].

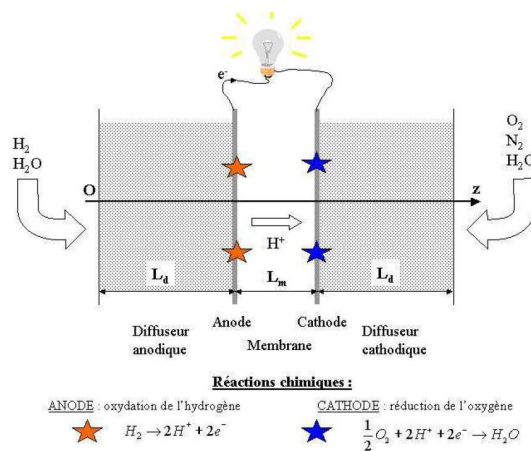


Figure 2.2. Schéma de la cellule étudiée.

Transferts de charges

La puissance électrique produite par une pile à combustible résulte de la conversion des réactifs via les réactions électrochimiques d'oxydo-réduction aux électrodes. L'intensité électrique et la tension de cellule résultante sont liées par la courbe de polarisation de la cellule dont une représentation caractéristique est proposée sur la figure 2.3.

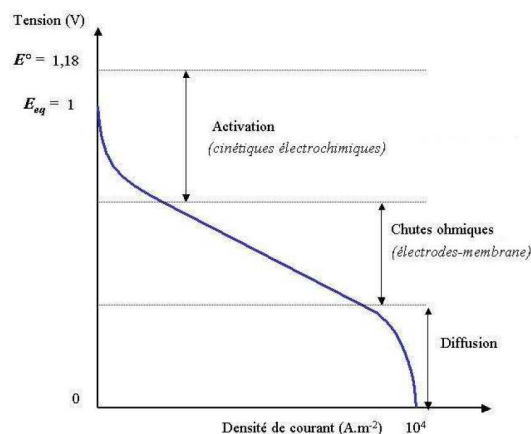


Figure 2.3. Courbe de polarisation caractéristique d'une pile à combustible.

La tension réversible de fonctionnement ($E^0 = 1,18V$ à $80^\circ C$ et 1 bar) se déduit de l'enthalpie libre de la réaction globale (réaction de combustion de l'hydrogène) $\Delta G_r(T, P)$. L'enthalpie de réaction $\Delta H_r(T, P)$ est représentative de l'énergie chimique apportée par les réactifs et la différence entre ces deux grandeurs $T\Delta S_r = \Delta H_r - \Delta G_r$ correspond à la chaleur réversible dégagée par la réaction globale de combustion de l'hydrogène. Ce dernier terme sera intégré dans la description des transferts de chaleur dans la cellule.

Une première chute de potentiel est observée à courant nul (tension à vide) correspondant au courant de fuite dans le système (perméabilité de la membrane à l'hydrogène, courant de fuite électronique). Cette tension à vide est diminuée par les trois principaux phénomènes irréversibles en fonctionnement : surtensions d'activation des réactions électrochimiques, résistance au transfert de charges et surtension de diffusion aux forts courants.

Les surtensions d'activation sont liées aux cinétiques de transfert de charges aux interfaces électrochimiques. Les énergies d'activation nécessaires à l'amorçage des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes impliquent une dégradation du potentiel électrique disponible. Elles peuvent être traduites à l'aide d'une simple loi de Tafel ou de Butler-Volmer [Maggio2001], en assimilant les électrodes de très faibles épaisseurs à des interfaces. Une description plus détaillée des transferts de masse et de charges dans l'épaisseur de l'électrode a été introduite dans [Ramousse,2005].

La partie linéaire de la courbe de polarisation aux densités de courant moyennes traduit un comportement résistif, généralement attribué à la résistance protonique de l'électrolyte (surtension ohmique). Il est à noter ici que la conductivité protonique de la membrane dépend fortement de son hydratation [Springer1991], [Neubrand1999], [Costamagna2001], [Thampan2000], [Slade2002] impliquant un couplage fort avec la description des transferts de masse dans la cellule.

Enfin, aux fortes densités de courant, une chute rapide du potentiel se traduisant par un courant limite est souvent observée expérimentalement. Ces observations sont généralement reliées aux problèmes d'accessibilité des gaz réactifs jusqu'aux sites catalytiques (surtensions de diffusion). Il peut s'agir d'une alimentation insuffisante en gaz aux fortes densités de courant ou d'une gêne au transport des réactifs, occasionnée par la condensation de l'eau aux électrodes. Ces phénomènes sont encore une fois fortement liés aux transferts de masse dans la cellule.

L'ensemble de ces irréversibilités (surtensions d'activation, ohmique et de diffusion) se traduisent par des dégagements de chaleur associés qui seront pris en compte dans la description des transferts de chaleur.

Transferts de masse

Afin d'assurer la production électrique dans la cellule, il est nécessaire de l'alimenter en réactifs (H_2 et O_2/Air) qui sont oxydés/réduits aux électrodes. Le produit de réaction (H_2O à la cathode) doit également être évacué. De nombreuses études [Picot1998], [Singh1999] ont mis en évidence la problématique de la gestion de l'eau dans la cellule. D'une part, une bonne hydratation de la membrane est nécessaire pour augmenter sa conductivité ionique (influence sur la surtension ohmique), souvent garantie par une humidification des gaz d'alimentation. D'autre part, l'accumulation d'eau entraîne un risque de condensation impliquant une obstruction de l'accès des réactifs aux sites actifs (influence sur la surtension de diffusion). En notant que la production interne d'eau est localisée à la cathode et que le transport électroosmotique dans la membrane est dirigé de

l'anode vers la cathode, il en résulte un risque d'assèchement côté anodique et un risque d'engorgement côté cathodique, en fonction des conditions opératoires. Il est ainsi indispensable de connaître la distribution de l'eau dans la cellule pour évaluer les performances de la cellule.

Le transport des réactifs gazeux multi-espèces dans les diffuseurs est décrit à l'aide de la loi de Stefan-Maxwell en milieu poreux. Les coefficients de diffusion effectif sont corrigés par la porosité du milieu. Les termes de consommation/production de ces réactifs/produits aux électrodes sont directement liés à l'intensité électrique produite, via les demi-réactions électrochimiques mises en jeu.

Le transport d'eau dans la membrane résulte de deux contributions [Springer1991], [Okada1998] :

- Un flux diffusif de type Fick [Fuller1993], [Costamagna2001], engendré par les gradients de concentration en eau dans la membrane. Ce flux peut être indifféremment dirigé de l'anode vers la cathode ou inversement selon les conditions d'humidification de la membrane. Le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane est issu de [Zawodzinski,1991].
- Un flux électroosmotique traduisant le cortège de molécules d'eau emporté par chaque proton lors de sa traversée de la membrane. Ce flux, proportionnel au flux de protons [Zawodzinski1995], est donc toujours dirigé de l'anode vers la cathode.

A l'interface diffuseurs/membrane, les isothermes de sorption [Springer1991], [Hunatsu1994] [Reucroft2002] identifiées expérimentalement sont utilisées pour traduire l'équilibre entre la phase vapeur dans les diffuseurs et la phase adsorbée dans la membrane.

Cette description permet d'évaluer les flux et la répartition en réactifs et en eau dans la cellule, et donc de la teneur en eau de la membrane. Cette donnée influence fortement les propriétés de transport de la membrane (conductivité ionique notamment). Il apparaît ainsi un couplage fort entre le transport de masse et le transport de charges dans la cellule. De plus, la résistance protonique ainsi que les phénomènes d'adsorption/désorption de l'eau dans la membrane se traduisent par des puits/sources de chaleur supplémentaires, tel que décrit dans le paragraphe suivant.

Transfert de chaleur

Du fait de la dépendance des propriétés thermophysiques des matériaux constitutifs de la cellule à la température, la description des transferts de chaleur dans la cellule est utile afin de proposer une stratégie de gestion en température du système. D'une part les cinétiques des réactions électrochimiques aux électrodes et les propriétés de transfert de l'eau dans la membrane sont fonction de la température. D'autre part, les dégagements de chaleur internes au système en fonctionnement impliquent la mise en œuvre d'une stratégie de refroidissement du cœur de pile pour éviter tout risque de surchauffe locale (la température de fusion du Nafion est estimée à 120°C). Enfin, la gestion et l'évacuation de l'eau (humidification des gaz et production) dans la cellule peut être critique en fonction de son état : sa condensation pouvant entraîner un risque de noyage de la cellule, et l'assèchement de la membrane, un risque de perforation, se traduisant dans les deux cas par une dégradation forte des performances.

Les transferts de chaleur dans la cellule ont ainsi été modélisés à l'aide d'une approche par volumes finis dans le volume présenté sur la figure 2.4.

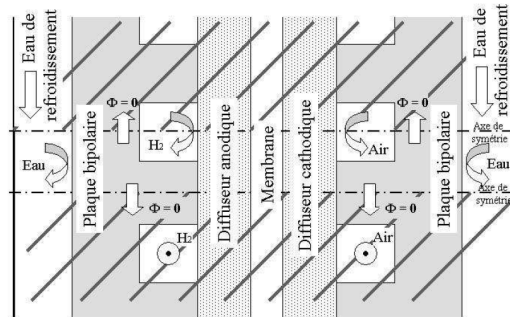


Figure 2.4. Volume représentatif étudié pour la description des transferts de chaleur.

Les équations du transfert de la chaleur par advection-diffusion sont utilisées pour traduire l'équilibre thermique dans la tranche de cellule étudiée. Le volume étudié inclut le cœur de pile (Assemblage Membrane-Electrodes) ainsi que les canaux d'alimentation en gaz et le circuit de refroidissement dans les plaques bipolaires.

Une description fine des différentes sources de chaleur associées d'une part à la chaleur réversible de réaction aux électrodes, et aux dégradations irréversibles liées aux transferts de masse et de charge d'autre part est proposée dans [Ramousse,2009a]. L'origine et la localisation de ces différentes sources sont présentées sur la figure 2.5, dont le détail est le suivant :

- Source de chaleur volumique distribuée dans la membrane, liée à l'effet Joule du fait de la résistance protonique de la membrane. Les résistances électroniques des diffuseurs et des plaques bipolaires sont ici négligées du fait de leur forte conductivité électrique (matériaux carbonés).
- Sources de chaleur surfaciques aux électrodes dues à plusieurs effets :
 - o Les chaleurs (réversibles) des réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode se traduisent par une source de chaleur à l'anode et un puits de chaleur à la cathode. Ces contributions, proportionnelles à la densité de courant dans la cellule, se déduisent des bilans entropiques de chaque demi-réaction.
 - o Les surtensions d'activation introduites précédemment se traduisent par un dégagement de chaleur irréversible supplémentaire à chaque électrode, dépendant des conditions de fonctionnement.
 - o Les phénomènes de sorption/désorption de l'eau à l'interface membrane/électrodes sont responsables d'une contribution complémentaire (source ou puits de chaleur) en fonction des flux d'eau adsorbés/désorbés.
 - o Des sources/puits de chaleur locaux peuvent être localisés dans les diffuseurs liés au changement de phase de l'eau (condensation/évaporation), en fonction des conditions de saturation rencontrées.

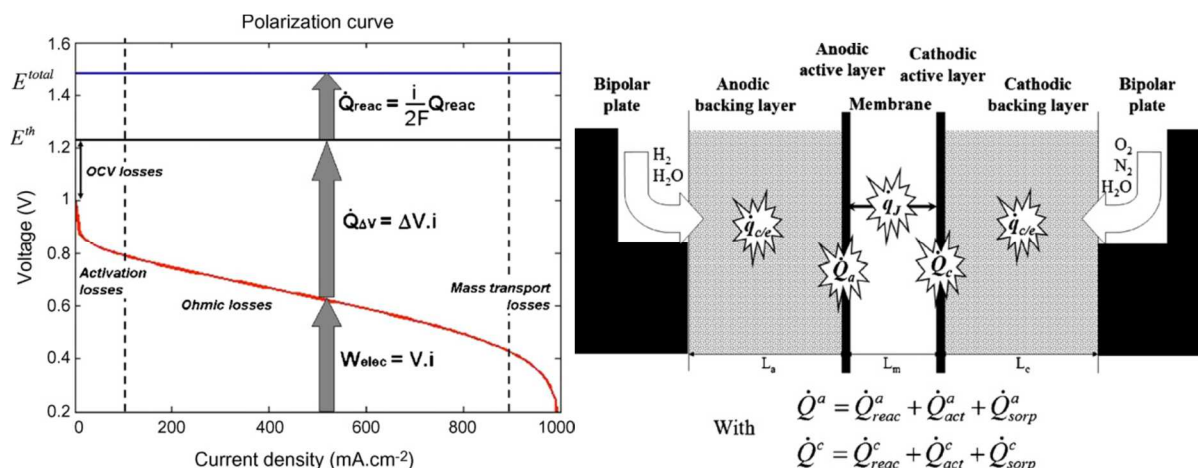


Figure 2.5. Origine et localisation des sources de chaleur dans une cellule PEMFC.

Afin d'alimenter le modèle, une caractérisation expérimentale de la conductivité thermique des diffuseurs a été menée [Ramousse,2008]. Les propriétés thermiques de ces matériaux (feutres de carbone, tissés ou non) fortement poreux et anisotropes n'ont été que peu qualifiés dans la littérature. Ce constat, couplé à la forte influence de ces couches de diffusion dans l'analyse des transferts thermiques, a pleinement justifié la mise en place de cette étude.

Le refroidissement par air en convection forcée de la pile Nexa, une des premières piles à combustible PEMFC commercialisée, a ainsi pu être étudié en régime transitoire [Adzakpa,2008a]. Les fortes disparités de température dans la cellule et l'inertie thermique du système ont alors été mises en évidence. Le refroidissement par eau, via un circuit inclus dans les plaques bipolaires, est maintenant privilégié dans les applications récentes.

L'ensemble de ces travaux ont permis de mettre en évidence le fort couplage entre transferts de masse, de charges et de chaleur dans le cœur de pile et l'impact des différentes irréversibilités dans le système sur son échauffement local. Ainsi, plusieurs stratégies de refroidissement de la cellule ont pu être proposées en fonction des conditions de fonctionnement rencontrées.

Gestion de l'eau dans la cellule

ATER et post doctorat IRH

Suite à mes travaux de thèse, la gestion de l'eau dans la cellule s'est révélée être un enjeu majeur pour le fonctionnement à fortes densités de courant. J'ai donc abordé cette problématique lors des travaux réalisés pendant mon année d'ATER à Nancy et des deux années de Post doctorat à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène à Trois-Rivières, Canada.

La résolution couplée des transferts de masse et de chaleur (incluant l'influence des transferts de charges) permet de déterminer l'état de l'eau (liquide ou vapeur) dans la cellule. Nous avons pu mettre en évidence que la répartition de l'eau dans la cellule est fortement fonction des conditions de fonctionnement de la pile (intensité et humidification des gaz). Celle-ci peut avoir une influence forte sur les performances du système : un assèchement de la membrane (principalement côté anodique du fait du transfert électroosmotique) se traduit par une importante diminution de sa conductivité protonique, induisant alors une augmentation de son échauffement du fait de l'effet Joule. Ce cas de fonctionnement peut impliquer la perforation de la membrane et court-circuiter

alors le système, nécessitant le remplacement de la membrane. A l'inverse, l'eau produite en pile (en complément de celle éventuellement introduite via l'humidification des gaz) peut s'accumuler (principalement côté cathodique) et alors se condenser. Dans ces conditions de noyage, l'eau liquide va gêner le transport des gaz réactifs jusqu'aux sites réactifs et se traduire par de fortes surtensions de diffusion entraînant une chute drastique du potentiel électrique. Du fait de ces deux comportements, il est utile de proposer une stratégie fine de gestion de l'eau dans la cellule pour améliorer les performances du système et limiter ces conditions de fonctionnement critiques.

Une description de ces conditions de fonctionnement et de ses impacts sur la tension de cellule a été proposée dans [Ramousse,2007] [Bréque,2008] [Ramousse,2009c] [Bréque,2010]. Nous avons également pu identifier ces conditions de fonctionnement sur une pile à l'aide d'une modélisation 3D d'une pile, basée sur différents relevés de température internes au système [Ramousse,2010a]. Enfin, l'approche de modélisation proposée a par la suite été étendue à une approche pseudo-2D pour traduire les effets d'accumulation en vapeur d'eau dans les canaux d'alimentation en gaz [Lottin,2009]. Les conditions de condensation de l'eau dans les canaux d'alimentation des plaques bipolaires (point froid du système) et son évacuation ont été discuté dans [Doss,2006] [Bonnet,2007] en fonction de leurs géométries (de type serpentin ou plots).

L'influence du mode d'alimentation en gaz (circuit fermé ou ouvert avec recirculation) sur les conditions optimales d'humidification a été discutée dans [Bréque,2009] [Chupin,2008]. Des préconisations sur la gestion des purges des canaux d'alimentation en circuit fermé ont ainsi pu être proposées [Ramousse,2009b] afin de limiter les risques d'engorgement et d'accumulation en gaz inerte (N_2 dans le cas d'une alimentation en air).

Caractérisation et validation expérimentale

Post doctorat IRH

Outre les essais ex-situ de caractérisation de paramètres intrinsèques aux matériaux (conductivité thermique équivalente des diffuseurs [Ramousse,2008], écoulement diphasique dans les canaux de plaques bipolaires [Bonnet,2007] [Doss,2006]) précédemment évoqués, des essais expérimentaux ont été menés sur le système de pile à combustible en vue de valider les tendances prédites numériquement. Ces expériences ont eu pour principal objectif de corrélérer l'intensité électrique produite en pile, la température de fonctionnement et la distribution en eau dans la cellule, en fonction des conditions opératoires (débit, pression et humidification des gaz d'alimentation en entrée, charge électrique appliquée...). Ces essais nous ont permis de confirmer les conclusions numériques à partir des observations expérimentales, sur différents points de fonctionnement [Adzakpa,2008a] [Ramousse,2010a]. Cette étape de validation du modèle est fondamentale et ouvre alors la perspective d'interprétations numériques sur des points de fonctionnement non étudiés expérimentalement.

Comme nous l'avons introduit précédemment, de nombreux auxiliaires sont indispensables au bon fonctionnement des piles à combustibles (circulateurs, humidificateur, convertisseur électrique, refroidissement, vannes...). Nous avons pu mettre en évidence la difficulté de commander l'ensemble du système en régime transitoire pour atteindre des performances élevées et éviter les conditions de fonctionnement néfastes, nécessitant alors une approche globale du système incluant ses auxiliaires. Ce travail a pu être abordé dans [Adzakpa,2008b] et [Agbossou,2009] en vue de proposer une

stratégie de contrôle adaptée en fonction des conditions de fonctionnement visées en régime transitoire.

Dans un objectif d'intégration, le couplage d'une pile à combustible dans une chaîne complète basée sur le vecteur hydrogène (production d'énergie d'origine photovoltaïque et éolienne, conversion en hydrogène par un procédé d'électrolyse, stockage et valorisation de l'hydrogène dans une pile PEMFC pour une production électrique déphasée) a également pu être étudié dans [Adzakpa,2009].

Conclusions et perspectives

L'approche de modélisation mise en œuvre dans ces travaux vise à une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans les piles à combustible PEMFC. La complexité architecturale de ces systèmes (assemblage de plusieurs matériaux de faibles épaisseurs et de fonctionnalités, et donc de propriétés physiques, distinctes) nécessite le recours à la modélisation, du fait de la difficulté à mettre en œuvre une caractérisation expérimentale fine de ces systèmes en fonctionnement.

Les performances électriques de ces systèmes résultent des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes, qui dépendent fortement des transferts de matière (alimentation en gaz réactif, humidification de la membrane), de charges (principalement des protons dans la membrane, mais également des électrons dans les couches externes) et de chaleur (influant sur la catalyse des réactions et sur la conductivité protonique de la membrane principalement). Une description des transferts couplés de masse, de charges et de chaleur est alors indispensable pour une prédiction correcte des performances de conversion de ces systèmes, en fonction des conditions de fonctionnement.

Les forts couplages entre les différentes formes de transferts mis en jeu ont notamment fait émerger la problématique de la gestion en eau dans la pile. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la nécessité d'optimiser l'alimentation en gaz et leur humidification en fonction des conditions de fonctionnement (intensité électrique, alimentation continue ou non, avec ou sans recirculation, gestion des purges...), afin d'optimiser les performances du système et d'éviter les conditions néfastes de fonctionnement (assèchement ou noyage de la cellule).

Différentes échelles ont également pu être abordées : depuis les différents éléments constitutifs du cœur de pile (assemblage Membrane-électrodes et plaques bipolaires) jusqu'au système complet intégrant les différents auxiliaires utiles à son fonctionnement. La connaissance des mécanismes de transferts internes au système, nous ont permis de proposer différentes stratégies afin d'optimiser les performances globales de conversion pour une large gamme de conditions externes de fonctionnement.

Enfin, cette approche de modélisation a pu être alimentée par différentes caractérisations expérimentales (conductivité thermique apparente des couches de diffusion, écoulement diphasique dans les plaques bipolaires) et partiellement validée par des campagnes expérimentales dédiées (analyse de la distribution de température dans le stack, influence de la stratégie de contrôle en régime transitoire...).

Ces travaux, menés dans le cadre de ma thèse de doctorat au LEMTA et poursuivis dans le cadre d'un stage Postdoctoral de deux ans à l'IRH (Institut de Recherche sur l'Hydrogène) à Trois-Rivières – Québec, n'ont malheureusement pas pu être poursuivis suite à mon recrutement au LOCIE.

Toutefois, l'étude de ces systèmes m'a permis d'acquérir une expérience riche d'enseignement sur la modélisation de phénomènes de transferts couplés, que j'ai pu valoriser lors de l'étude des différents systèmes abordés dans la suite de mes travaux, notamment lors de l'étude des bio-piles présentée dans la suite.

Bio-piles à combustibles

Introduction

Les travaux sur les bio-piles à combustibles (ou piles microbiennes) ont été initiés au LOCIE par mes collègues Gérard Merlin et Gérard Perrier, fin 2009. Ces systèmes électrochimiques fonctionnent sur le même principe que les piles à combustibles classiques (réactions d'oxydation-réduction dissociées en vue d'une production de courant électrique) et se distinguent uniquement par l'utilisation d'une communauté bactérienne en tant que catalyseur aux électrodes. L'utilisation de biofilm microbien pour catalyser des réactions électrochimiques présente de nombreuses applications qui forment le champ scientifique des systèmes bio-électrochimiques. Cette technologie innovante, dont le principe de fonctionnement a été mis en évidence dans les années 1960 [Berk,1964] [Van Hees,1965], ouvre la voie à la valorisation énergétique (sous forme électrique) des eaux de stations d'épuration. L'intérêt d'envisager le traitement des eaux de stations d'épuration avec des systèmes à bioanode est double car il permet un prétraitement qui réduit les coûts d'exploitation mais aussi l'activation de réactions électrochimiques pour la production d'énergie, la dépollution ou la production de composés chimiques à valeur ajoutée. Toutefois, il existe de nombreux verrous à leur développement dont le principal est la faiblesse des densités de courant produites par les biofilms électroactifs. Au-delà des efforts de compréhension et d'optimisation entrepris, de nouvelles niches d'application doivent être envisagées pour pallier les limites inhérentes aux biofilms anodiques.

Les travaux de recherche engagés au LOCIE sur les piles à combustible microbiennes visent à répondre aux problématiques principales suivantes : Quelles stratégies d'intensification des transferts peuvent être mises en œuvre pour optimiser les efficacités de conversion chimique et énergétique de ces systèmes ? Quels sont les moyens de caractérisation et de contrôle des phénomènes mécanistiques inhérents aux réactions bio-électro-chimiques à chaque électrode ?

Pour cela, deux approches complémentaires ont été mises en œuvre :

- Une approche expérimentale afin d'appréhender les principaux mécanismes mis en jeu dans ces systèmes et de tester différentes stratégies d'optimisation des performances par la mise en œuvre d'architectures innovantes.
- Une approche de modélisation dans l'intention d'appréhender les mécanismes assurant un développement contrôlé du biofilm et de bonnes performances de conversion.

Mise en œuvre de bio-piles

Thèse de G. Lepage

Du fait de la forte complexité de ces systèmes bio-électrochimiques, les premiers travaux réalisés sur les bio-piles au LOCIE se sont basés sur une approche expérimentale. Dans un premier temps, notre réflexion a visé à mettre en œuvre une architecture de pile innovante (matériaux d'électrode, membrane séparative, association de cellules élémentaires...) afin de maximiser les efficacités de conversion du système. Dans un second temps, une étude basée sur une analyse multifactorielle a été menée afin d'évaluer les effets des conditions opératoires et des matériels utilisés sur le fonctionnement de la cellule.

Conception du réacteur

Afin d'améliorer les performances de conversion, deux stratégies concrètes d'intensification des transferts ont été envisagées : l'utilisation d'électrodes poreuses en carbone vitreux réticulé (CVR)

pour maximiser l'aire d'électrode active au sein d'un volume donné d'une part, et d'autre part, l'intégration multi-échelle via l'approche constructale, dont l'objectif est de minimiser et de répartir uniformément les résistances aux transferts au sein du réacteur. Des schémas des différents prototypes réalisés et testés sont présentés sur la figure 2.6.

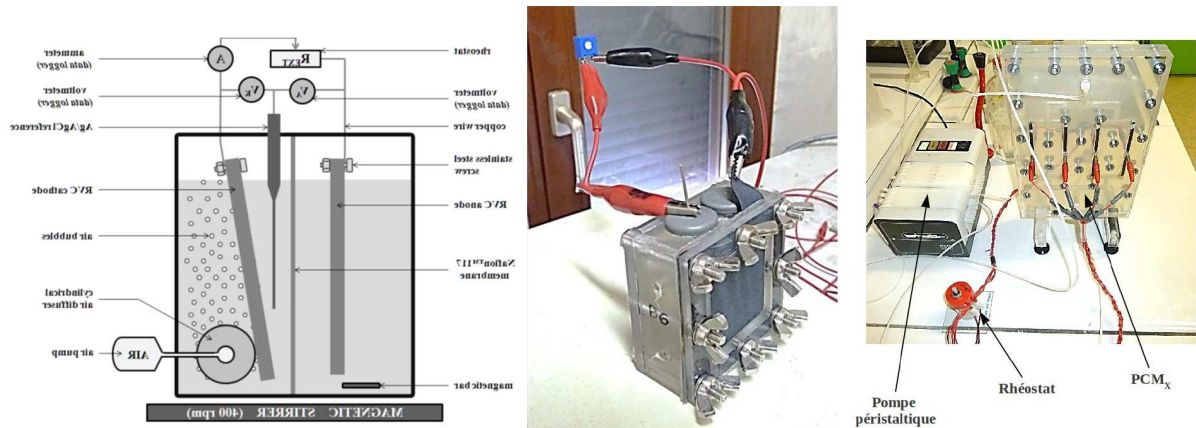


Figure 2.6. Schéma des prototypes réalisés au LOICIE. (a) PCM à cathode aqueuse ; (b) PCM à air-cathode ; (c) PCM constructale

Afin d'augmenter la surface active d'électrode (dans un volume donné), nous nous sommes orientés vers une mousse de carbone vitreux réticulé commerciale (*Goodfellow*). D'une part, le carbone est très couramment utilisé comme électrode, du fait de sa bonne conductivité électrique, son absence de toxicité pour les micro-organismes et son coût modéré. D'autre part, la structure géométrique du CVR (enchevêtrement isotrope de tiges de carbone) garantit une grande perméabilité (porosité >95%, totalement ouverte), autorisant un flux frontal à travers le matériau. Couplé à une grande surface spécifique ($\sim 3750 \pm 90 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), cela fait du CVR un matériau très intéressant dans l'optique d'un réacteur à lit fixe en flux continu.

Les observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) après 6 mois de fonctionnement ont révélé un recouvrement quasi intégral de la surface de l'anode par un biofilm présentant des facultés électro-actives. Toutefois, les plus petits pores ($< 150\text{-}180 \mu\text{m}$) sont totalement obstrués par les matériaux vivant ou issus du vivant (matrice d'exopolymères) ; les craintes d'un colmatage intégral de la porosité sur des temps de fonctionnement plus longs dans ces conditions peuvent s'avérer justifiées. Le procédé de fabrication de ces mousses étant très modulable, une étude complémentaire est à envisager afin de déterminer les caractéristiques géométriques optimales (porosité, diamètre des pores, hydrophobicité/hydrophilie, état de surface...).

L'influence sur le développement du biofilm et les performances de conversion de la cellule du matériau de membrane mis en œuvre a également été évaluée [Kircheva,2015]. En comparaison d'une membrane Nafion-117 classiquement utilisée pour ces applications, nous avons pu tester une membrane microporeuse en polyéthylène (RhinoHide de ENTEK de 150 mm d'épaisseur) dans la cellule à air-cathode. L'influence de la mise en œuvre de ces matériaux a pu être caractérisée à l'aide de méthodes électrochimiques (voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance) et la mise en place d'une électrode de référence, afin de dissocier les réponses électrochimiques de l'anode et de la cathode. L'interprétation de ces mesures a été réalisée à l'aide de schémas électriques équivalents (associant résistances et capacités). Ces travaux nous ont permis de valider que la membrane

n'est pas le principal facteur limitant des densités de courant relevés (faibles résistances attribuées à la membrane). Une faible influence de la nature de la membrane sur les autres résistances et capacités du système a également pu être mise en évidence. Enfin, les communautés bactériennes caractérisées par analyse phylogénétique n'ont pas non plus permis de mettre en évidence de larges disparités. Toutefois, on relève une quantité similaire de biomasse sur les deux faces de la membrane RhinoHide, illustrant la perméabilité de ce matériau aux bactéries (par opposition à la membrane Nafion).

Dans l'objectif de répondre à la problématique de la mise à échelle industrielle du procédé, l'association de plusieurs cellules semble indispensable pour répondre à des flux d'effluents conséquents et atteindre des puissances significatives. Dans cette optique, une réflexion d'inspiration constructale [Bejan,2000] a été menée afin de déterminer une géométrie pertinente pour la distribution et la collecte de ces effluents dans plusieurs cellules associées en parallèle, illustrée sur la figure 2.7. Le distributeur et le collecteur n'étant pas associés à une zone active de cellule, cette étude porte uniquement sur la détermination de la géométrie optimale pour répartir un écoulement fluide de façon égalitaire dans différents canaux équidistants en parallèles situés sur un même plan. Les critères d'optimisation sont donc doubles : (i) une perte de charge minimum et (ii) une équipartition des résistances à l'écoulement au sein du système.

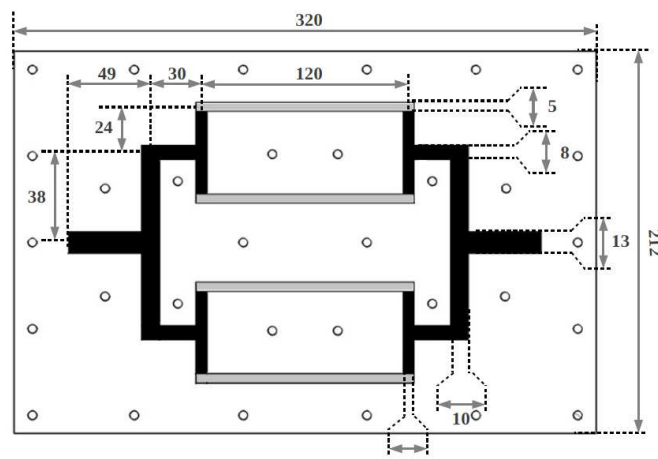


Figure 2.7. Prototype de bio-pile multicanaux à distributeur/collecteur de géométrie constructale.

Pour faciliter la conception de ce prototype constructal de première génération, nous avons privilégié une géométrie plane où les demi-canaux dans lesquels circulent l'anolyte et le catholyte sont séparés par une membrane (Nafion™ N-117). L'ensemble distributeur-canaux-collecteur est gravé à l'identique dans deux plaques de PMMAR d'épaisseur 20 mm, de longueur 320 mm et de largeur 212 mm. Les canaux contenant les électrodes sont des linéaires de 120 mm de longueur de section rectangulaire de 5 mm en largeur et 8 mm en profondeur. Les distributeurs et collecteurs sont dimensionnés de manière identique, en respectant la loi de Hess-Murray [Murray,1926] instaurant un rapport $2^{-1/3} \approx 0,79$ entre deux longueurs et deux diamètres équivalents à chaque bifurcation à partir de l'entrée ou de la sortie. Afin d'éviter des ruptures franches de sections à chaque bifurcation, une profondeur constante de 5 mm est privilégiée. Bien que les performances mesurées sur trois mois de fonctionnement se soient révélées décevantes comparativement au réacteur double chambre classique, cette étude nous amène à proposer plusieurs perspectives d'améliorations parmi lesquelles la mise en œuvre d'un écoulement frontal à travers le CVR et

l'utilisation de cathode à air. Cette approche semble également prometteuse pour répondre à la problématique de la mise à échelle industrielle du procédé. Ce travail est détaillé dans la publication [Lepage,2014].

En complément de ces travaux sur l'architecture de la cellule, les résultats expérimentaux obtenus ont montré une forte variabilité de la composition du biofilm et de ses performances aux conditions opératoires. Ce constat a ainsi orienté nos travaux sur une analyse multifactorielle présentée ci-dessous.

Analyse multifactorielle

Le suivi temporel de nos systèmes a mis en évidence une grande robustesse de l'activité du biofilm face à des périodes de famine (faible quantité de substrat) ou de modification des températures extérieures (défaillance de la chambre thermostatée). Ces propriétés se traduisent par un retour rapide de l'activité après ces périodes défavorables tel qu'observé sur la figure 2.8 et illustre la capacité de résilience des communautés bactériennes face à une modification de leur environnement. Toutefois, ce comportement est fortement dépendant des conditions opératoires et de l'architecture de la cellule, comme nous avons pu le constater sur les différentes cellules étudiées.

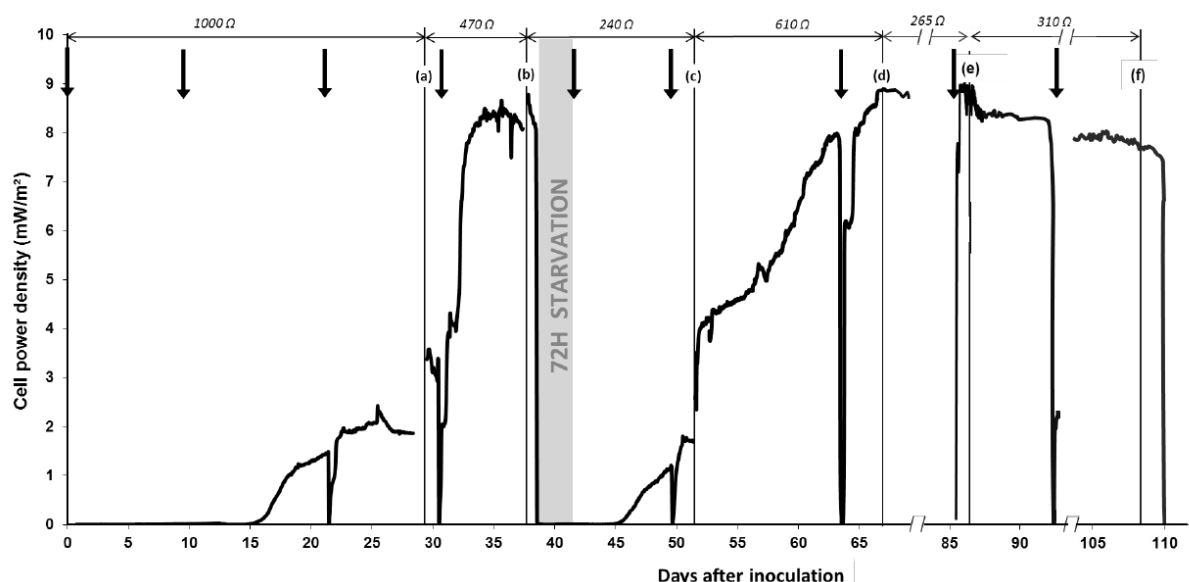


Figure 2.8. Evolution temporelle de la densité de puissance délivrée par PCMX au cours des 40 premiers jours de fonctionnement. Le temps 0 correspond à l'ensemencement. Les flèches indiquent le renouvellement des électrolytes ($[acétate] = 24,4 \text{ mM}$). Les résistances renseignées en haut du graphique correspondent à $R_{EXT} = R_{INT}$ déterminées lors des analyses électrochimiques marquées de (a) à (f).

En complément, une démarche fondamentale qui s'est attachée à identifier et caractériser les mécanismes électrochimiques via l'évaluation de l'effet de facteurs physico-chimiques et de facteurs matériels sur le fonctionnement d'un prototype a été mise en place afin d'identifier les conditions favorables au développement et aux performances de conversion du biofilm. Pour cette approche multifactorielle, nous avons utilisé la méthodologie des plans d'expérience de Taguchi [Sabre,2007]. Les résultats ont pu être analysés à l'aide de mesures classiques électrochimiques (chronoampérométrie, voltamétrie cyclique). Des analyses par spectroscopie d'impédance

électrochimique ont apporté une vision complémentaire pertinente. L'analyse des spectres d'impédance des électrodes et du réacteur nous a permis de modéliser les mécanismes électrochimiques en jeu au travers de schémas électriques équivalents, associant effets résistifs et capacitifs. Nous avons ainsi pu découpler les phénomènes découlant de la présence d'un biofilm ou d'une couche poreuse et les effets d'interface (résistance de polarisation, capacité de double-couche électrique).

Pour cette première étape, il s'est agi d'une analyse comparative qualitative se limitant à quelques facteurs pertinents facilement maîtrisables. Nous avons sélectionné huit facteurs dont six sont quantitatifs et continus (température de fonctionnement, conductivité de l'anolyte, pouvoir tampon de l'anolyte, concentration initiale en substrat, épaisseur de membrane et surface de cathode) et deux sont qualitatifs et discontinus (anode CVR brut ou oxydé, cathode à air en carbone avec ou sans platine). Pour faciliter l'étude, le choix a été fait de dissocier l'expérimentation en deux parties : un premier plan d'expérience porte sur l'étude des conditions opératoires physico-chimiques, le deuxième étudie l'effet de différents paramètres matériels sur le fonctionnement des réacteurs. L'analyse porte sur une pile microbienne à combustible simple chambre équipée d'une cathode à air et d'une anode en mousse de carbone vitreux réticulé. Les essais réalisés sont présentés sous forme de tableaux de réponse (tableaux 2.1 et 2.2).

N°	T (°C)	[TAMP] (mM)	DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	σ (mS.cm ⁻¹)	E _{CELL_1kΩ} (mV)	E _{0_anode} (mV _{JENH})	E _{0_cathode} (mV _{JENH})	j _L (mA.m _A ⁻²)	j _{CC} (mA.m _C ⁻²)	P _{MAX} (μW)	R _{INT} (Ω)
1	15	4,0	400	2,5	47,7 ± 0,1	-210 ± 5	210 ± 5	12,6 ± 0,0	36,3 ± 0,2	2,87 ± 0,02	3350 ± 190
2	15	4,0	800	5,0	51,2 ± 0,1	-210 ± 5	210 ± 5	11,1 ± 0,0	36,3 ± 0,7	3,46 ± 0,03	3200 ± 110
3	15	8,0	400	5,0	52,7 ± 0,1	-220 ± 5	220 ± 5	12,0 ± 0,5	39,4 ± 0,6	4,2 ± 0,03	3090 ± 50
4	15	8,0	800	2,5	47,9 ± 0,1	-220 ± 5	220 ± 5	11,1 ± 0,0	32,5 ± 1,2	3,14 ± 0,03	4100 ± 460
5	25	8,0	800	5,0	109,8 ± 0,1	-270 ± 5	190 ± 5	19,2 ± 0,4	90,6 ± 5,3	6,64 ± 0,05	1440 ± 20
6	25	8,0	400	2,5	98,7 ± 0,1	-270 ± 5	180 ± 5	31,6 ± 1,8	90,6 ± 7,1	6,04 ± 0,05	1150 ± 10
7	25	4,0	800	2,5	94,2 ± 0,1	-270 ± 5	180 ± 5	20,3 ± 0,9	75,0 ± 2,5	5,75 ± 0,05	1760 ± 80
8	25	4,0	400	5,0	104,3 ± 0,1	-270 ± 5	190 ± 5	22,6 ± 1,3	93,8 ± 6,4	6,15 ± 0,05	1230 ± 10
			Moyenne générale		75,8 ± 0,1	-243 ± 5	200 ± 5	17,6 ± 0,7	61,8 ± 3,0	4,78 ± 0,04	2415 ± 120

Tableau 2.1. Réponses électriques obtenues pour les huit combinaisons du plan d'expérience (conditions opératoires).

N°	Anode	Cathode	A _{CATHODE} (cm ²)	e _{NAFION} (μm)	E _{cell_1kΩ} (mV)	E _{0_anode} (mV)	E _{0_cathode} (mV)	j _L (μA.cm _A ⁻³)	j _{CC} (mA.m _C ⁻²)	P _{MAX} (μW)	R _{INT} (Ω)
1	CVR _{BRUT}	C	16	25	63 ± 2	-0,28 ± 5	0,22 ± 5	58,6 ± 14,6	56,3 ± 6,3	4,15 ± 0,05	2120 ± 100
2	CVR _{BRUT}	C	32	178	94 ± 3	-0,29 ± 5	0,23 ± 5	63,3 ± 11,8	32,2 ± 1,6	5,99 ± 0,05	2110 ± 80
3	CVR _{BRUT}	C + Pt	16	178							
4	CVR _{BRUT}	C + Pt	32	25							
5	CVR _{OXYDÉ}	C + Pt	32	178							
6	CVR _{OXYDÉ}	C + Pt	16	25	180 ± 10	-0,25 ± 5	0,36 ± 5	337,2 ± 29,2	235,6 ± 3,1	34,8 ± 0,1	1080 ± 140
7	CVR _{OXYDÉ}	C	32	25							
8	CVR _{OXYDÉ}	C	16	178	87 ± 3	-0,26 ± 5	0,22 ± 5	522,2 ± 38,4	116,9 ± 6,3	9,05 ± 0,08	1230 ± 15

Tableau 2.2. Tableau des résultats partiels obtenus pour quatre combinaisons du plan d'expérience (paramètres matériels).

Le tableau 2.2 est incomplet suite à la panne de deux réacteurs observée durant cette étape de test, se traduisant par une perte irrémédiable de la capacité de production électrique par la pile qui a empêché l'accomplissement du plan d'expérience. L'origine est probablement liée à la mort du biofilm sous l'effet d'un facteur toxique suite à une mauvaise manipulation pendant le changement

de configuration. Nous avons alors dû nous contenter d'une analyse partielle à partir des données récoltées.

De ces analyses, nous avons pu tirer les principaux enseignements suivants. Les deux paramètres les plus influents sont la température et la conductivité de l'électrolyte dans les intervalles testés (15 à 25 °C ; 2,5 à 5 mS.cm⁻¹). Nous avons constaté qu'une variation de +/- 1°C sur la température a un effet significatif sur toutes les réponses étudiées, ce qui témoigne d'un système limité par les cinétiques électrochimiques. L'optimisation du procédé passera donc en priorité par l'amélioration de la catalyse aux deux électrodes. Le facteur conductivité a également un effet notoire sur certains paramètres de réponse (courant en court-circuit, puissance maximale, résistance interne en particulier) au seuil de signification 1 mS.cm⁻¹. La concentration tampon et la concentration en acétate n'ont pas révélé d'effet significatif sur les intervalles testés. Ces résultats semblent disqualifier l'intérêt d'ajouter des sels pour améliorer la conductivité ou la force tampon de l'effluent à traiter.

L'ensemble de ces travaux expérimentaux a permis de mettre en évidence les avantages et les limites des mousses en carbone vitreux réticulé comme matériau d'électrode en tant que bioanode et cathode aqueuse au sein d'une PCM. Au cours des six mois de fonctionnement, un biofilm mixte robuste constitué de levures et de bactéries s'est développé, recouvrant une majeure partie de la surface disponible de l'anode et engendrant le colmatage des pores les plus petits. Le temps long nécessaire pour atteindre une puissance électrique stable laisse penser à une colonisation difficile du matériau. Dans l'optique d'améliorer l'affinité de la CVR avec les micro-organismes, il est envisagé de modifier la surface du carbone. Dans cette optique, un traitement par oxydation a été testé, démontrant une meilleure colonisation par le biofilm. Dans le rôle de cathode aqueuse, le CVR a rapidement montré ses limites, du fait du faible pouvoir catalytique du carbone pour la réduction de l'oxygène. L'architecture avec une cathode à air s'est montrée presque aussi performante (notamment aux fortes densités de courant) et bien plus simple à mettre en œuvre.

La spectroscopie d'impédance se révèle être un outil pertinent pour l'évaluation et la caractérisation des procédés électrochimiques. L'analyse dissociée des spectres d'impédance des électrodes et du réacteur nous a permis d'appréhender les mécanismes électrochimiques en jeu à travers une analogie électrique, associant effets résistifs et capacitifs. Il est ainsi possible de découpler les phénomènes découlant de la présence d'un biofilm ou d'une couche poreuse sur la cathode, ainsi que les effets d'interface (résistance au transfert de charge, capacité de double-couche électrique). Toutefois, le haut degré de complexité des circuits électriques équivalents soulève la problématique de pouvoir relier chaque sous-système au mécanisme physique auquel il fait référence. Cet aspect reflète la nature complexe des phénomènes de transfert de charge, en particulier à l'anode où plusieurs mécanismes agissent en parallèle.

Ces conclusions ont alors orienté nos travaux sur une approche de modélisation qui a pu être développée dans le cadre de la thèse ministérielle de P. Belleville.

Modélisation phénoménologique du développement d'un biofilm mixte anodique en vue de son optimisation

Thèse de P. Belleville

L'interaction bactéries-électrode est le cœur de toutes les applications bioélectrochimiques. Dans le cas particulier des bioanodes, l'électrode joue le rôle d'accepteur final d'électrons. Le couplage avec l'oxydation d'un acide organique permet ainsi d'envisager le système comme un moyen de valoriser le procédé de traitement de réduction de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) contenue dans des eaux usées. Toutefois, l'intégration de cette technologie dans la chaîne de traitement implique certaines conditions opératoires : la présence d'un effluent complexe et d'une diversité microbologique.

L'aptitude des bactéries électroactives à adhérer à une électrode, à développer un biofilm et à effectuer un transfert extracellulaire d'électrons constitue une particularité microbologique. L'incorporation de ces phénomènes dans un procédé biologique de traitement plus général implique des problématiques complémentaires d'écologie microbienne (compétition, syntrophie), de transport et de design. Le développement d'une approche interdisciplinaire est indispensable pour proposer des systèmes efficaces répondant aux différents enjeux. A ce titre, la modélisation multiphysique de la croissance et du fonctionnement d'une bioanode pour tenir compte de la diversité des mécanismes s'inscrit dans cet objectif d'optimisation des performances. L'approche de modélisation mise en œuvre s'appuie ainsi sur les champs théoriques de plusieurs disciplines dans l'objectif de décrire les nombreux processus intervenant dans les bioanodes.

Métabolisme : Approche thermodynamique

La machinerie biologique s'appuie sur une grande diversité de voies métaboliques, conférant à ces systèmes une grande capacité d'adaptation à des environnements variés. Toutefois, le mécanisme général de fonctionnement de ce métabolisme est identique pour toutes les bactéries. L'énergie nécessaire pour la synthèse de biomolécules à partir des nutriments est issue d'une réaction catabolique impliquant l'oxydation d'un donneur d'électron et la réduction d'un accepteur d'électrons (figure 2.9). Cette énergie permet d'assurer la survie de la bactérie (maintenance) et la croissance de la biomasse (anabolisme). Les énergies utiles mises en jeu sont caractérisées par l'énergie de Gibbs. Cette biosynthèse s'accompagne d'une dissipation d'énergie sous forme de chaleur.

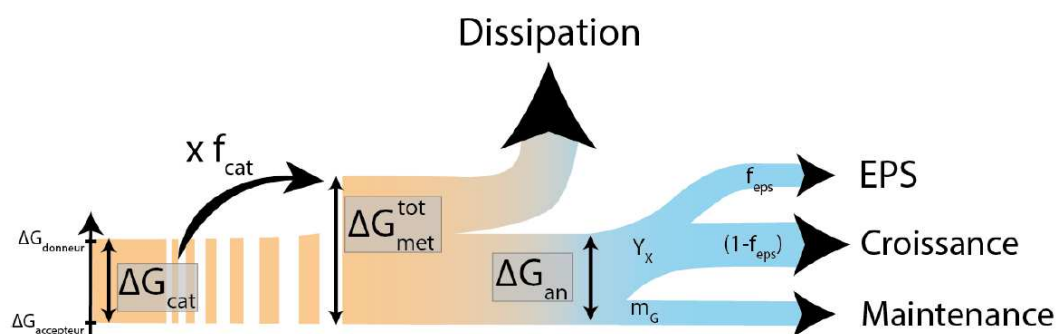


Figure 2.9. Répartition de l'énergie issue de la réaction catabolique dans le métabolisme bactérien

Avant d'envisager une croissance, la bactérie a besoin d'assurer les fonctions essentielles à sa survie (compensation des dénaturations naturelles des membranes dues au vieillissement ou à la température). On parle alors de maintenance cellulaire. D'un point de vue énergétique, cela

correspond à une fraction fixe de l'énergie disponible, indépendante de la croissance, qui doit être utilisée pour la maintenance. La corrélation de résultats portant sur de nombreux microorganismes, utilisant différents donneurs ou accepteur d'électrons, sur une large plage de température, a permis d'établir une loi générale pour décrire cette maintenance [Heijnen,2010]. Similairement l'énergie mise en jeu pour la croissance (l'énergie totale nécessaire pour la synthèse de biomasse) est estimée à partir d'une loi empirique générale proposée dans [Heijnen,1992].

L'intérêt principal de cette approche thermodynamique réside en la possibilité d'établir une dépendance des taux de conversion du métabolisme en fonction des conditions opératoires. On peut alors mettre en avant des barrières énergétiques qui inhibent une réaction. Toutefois, l'approche thermodynamique proposée ici ne peut être considérée à une échelle locale car elle constitue une valeur macroscopique moyennant l'état général du système, basée sur les valeurs moyennes de concentrations pour établir la stœchiométrie des réactions. Les gradients locaux de concentration (et de potentiel) ne sont alors dus qu'à l'influence des transferts de charge et de matière présentés dans la suite.

Cette analyse thermodynamique permet ainsi la détermination des besoins énergétiques du métabolisme et des taux de conversion au sein du biofilm bactérien, basés sur les équilibres macroscopiques dans le biofilm.

Biofilms multi espèces : Approche écologie microbienne

Cette étude s'est centrée sur la conversion du glucose en tant que substrat pour mettre en évidence l'influence de voies métaboliques en série et en parallèle dans un biofilm anodique. Ce choix se justifie car il est le plus petit des monosaccharides, passage obligé de la dégradation de la matière organique, auquel peut s'appliquer un modèle simple de syntrophie proposé par Freguia et al. [Freguia,2008] et présenté sur la figure 2.10. La conversion anodique du glucose s'effectue en deux étapes successives, une fermentation et une respiration anodique. En outre, une voie parallèle, réduisant l'efficacité coulombique mène à la production de méthane.

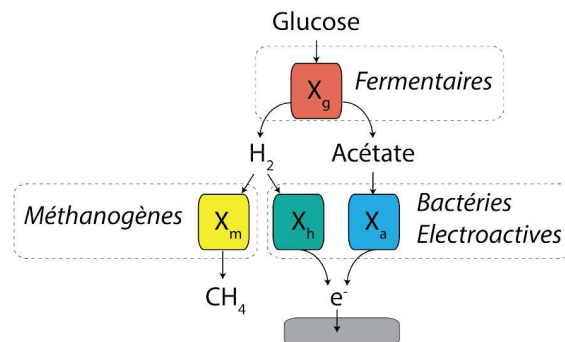


Figure 2.10. Schéma des principales voies métaboliques intervenant dans la dégradation du glucose selon [Freguia,2008].

Pour modéliser ces dynamiques de population, il est pratique d'utiliser une représentation du biofilm basée sur un continuum de biomasse. Cette approche permet de simuler l'évolution de plusieurs fractions volumiques de biomasse en parallèle (avec $\sum X_i = 1$). Il est ainsi possible de dissocier une fraction active (site du métabolisme) et une fraction inactive (composé insoluble inerte). De cette façon, l'inactivation de la croissance bactérienne est traduite par un terme source supplémentaire

lorsque l'énergie catabolique n'est pas suffisante. Les phénomènes d'inactivation imposent donc la transformation d'une proportion de la fraction active en fraction inactive.

Nous considérerons dans le cadre de notre modèle une seule fraction inactive issue de la production d'une matrice composée d'une substance polymère extracellulaire (EPS) (fraction fixe du taux de croissance des bactéries allouée à la création de la matrice) et de l'inactivation de la biomasse active (coefficient fixe d'inactivation). Un terme puits supplémentaire lié aux phénomènes de lyse est également intégré pour rendre compte de la mortalité des cellules.

La fraction active des bactéries joue le rôle de catalyseurs dans les bioanodes. Leur capacité de transférer des électrons s'appuie sur le couplage de leur croissance avec l'électrode. Le modèle de croissance bactérienne proposé par Monod [Monod,1942], largement utilisé en microbiologie, a été utilisé pour décrire l'évolution du biofilm. Cette relation empirique permet de mettre en relation la croissance spécifique d'une population et la quantité de substrat disponible.

Plusieurs extensions au modèle de Monod ont été proposées, notamment pour la prise en compte d'un second réactif limitant. Dans le cas des bactéries électroactives, le métabolisme peut également être limité par sa capacité à transmettre un électron à l'anode. Le potentiel local joue alors un rôle essentiel pour déterminer la densité de flux et par conséquent la vitesse de consommation. En s'appuyant sur la relation de Nernst, la loi de Nernst-Monod a été utilisée afin de prendre en compte les limitations dues au potentiel du donneur d'électron et au transfert d'électron en supposant un transfert par conduction dans le biofilm [Marcus2007]. Un terme correctif supplémentaire est introduit afin de traduire l'inhibition de la croissance bactérienne par la pression partielle d'hydrogène, inhibiteur reconnu de l'activité microbienne [Cazier,2015].

A partir de ces considérations microbiologiques, nous pouvons ainsi déduire les cinétiques de croissance et de déclin des populations dans le biofilm, jouant le rôle de catalyseur dans une bioanode. L'intégration des mécanismes de maintenance (besoins énergétiques minimaux), d'inhibition et d'inactivation permet d'introduire l'évolution de la réactivité du biofilm selon les conditions opératoires. La diversité des voies métaboliques pour la conversion du glucose se traduit par des phénomènes de ségrégation et de compétition entre les espèces. A l'aide de cette approche, il est ainsi possible de déterminer les profils de concentration à partir des conditions initiales et des gradients locaux de charge et de matière.

Transferts de masse et de charges : Approche génie des procédés

Les équations classiques de transport par diffusion en régime transitoire sont utilisées pour déterminer les profils en concentration des espèces solubles dans l'épaisseur du biofilm. Le transport par advection est ici négligé au vu des faibles vitesses d'écoulement. Le coefficient de diffusion effectif est déterminé à partir du coefficient de diffusion de chaque espèce dans l'eau, corrigé à l'aide d'une loi empirique en fonction de la densité du biofilm. Le terme de génération est assimilé à un puits (consommation) ou à une source (production), fonction de l'activité des réactions électrochimiques évoquées précédemment.

Bien que les bactéries aient une forte capacité d'adaptation leur permettant de survivre dans une large gamme de pH (1-10), chaque espèce a une plage de fonctionnement optimale et des phénomènes d'acidification/alcalinisation locale peuvent être préjudiciables au bon fonctionnement d'un système. Dans les biofilms épais, la limitation des transferts ioniques engendre des variations

conséquentes de pH dans les couches internes [Patil,2011]. Pour intégrer l'influence du pH local dans le modèle numérique, il convient donc de corriger les termes sources par l'influence des équilibres acide-base relatifs aux ions en présence. Pour compléter l'étude du pH dans la modélisation du biofilm, un facteur de migration ionique généré par le potentiel local a été intégré à l'aide de l'équation de Nernst-Planck et de la conservation de l'électro neutralité dans le volume.

La croissance du biofilm, considéré comme un milieu continu, est supposée unidirectionnelle (perpendiculaire à la surface d'électrode) et est générée par les réactions d'anabolisme dans les couches internes. Il est alors possible de définir un champ de vitesse dû à la croissance du biofilm ayant une vitesse nulle au niveau de l'anode et une vitesse maximale à l'interface avec le bulk. Les bactéries ne sont pas considérées mobiles indépendamment ce qui annule, de fait, le terme diffusif. L'expression du terme source est fonction de l'énergie catabolique disponible pour assurer la maintenance. Par ailleurs, une épaisseur limite de biofilm a été imposée afin de rendre compte des phénomènes d'arrachement du biofilm par l'écoulement due à la contrainte de cisaillement.

Le couplage électronique entre les bactéries et l'électrode est l'essence des procédés bioélectrochimiques. La diversité des espèces et des mécanismes entrant en jeu, couplée à la difficile caractérisation in situ, nourrissent d'intenses débats dans la communauté scientifique. Trois mécanismes distincts ont été mis en évidence pour expliquer le transfert électronique extracellulaire entre une bactérie et une anode [Torres,2010] :

- Par contact direct via un cytochrome transmembranaire qui assure le contact entre la bactérie et l'électrode et autorise un transfert direct d'électrons.
- Par médiateur soluble qui agit comme une navette d'électrons se réduisant sur la membrane externe et s'oxydant à l'électrode.
- Via la matrice EPS conductive qui sert de réseau entre les bactéries éloignées et la surface d'électrode.

Face à cette diversité des mécanismes, nous avons fait le choix de modéliser le transfert électronique extracellulaire par une conduction équivalente dans la matrice du biofilm. L'équation de Poisson en régime permanent (du fait de la faible constante de temps des réactions électroniques) permet ainsi de déterminer le potentiel local en fonction de la densité de courant (supposée unidirectionnelle et perpendiculaire à l'anode). La difficulté dans l'estimation de la conductivité électronique effective nous a conduit à mener une étude de sensibilité à ce paramètre afin d'évaluer son influence et de déterminer une plage de valeurs cohérente avec les résultats observés expérimentalement.

Enfin, l'influence de l'écoulement de l'effluent sur le développement du biofilm a également été prise en compte. Les variations en concentration de l'effluent sont traduites à l'aide d'une loi classique de transport advectif incluant un terme source traduisant la consommation de substances dans le biofilm.

La résolution des lois de transferts appliquées aux transferts de charge et de matières permet de déterminer les profils de concentration, de potentiel et de biomasse dans l'épaisseur du biofilm.

Résolution numérique

L'ensemble de ces phénomènes couplés ont été implémentés dans l'outil de simulation numérique COMSOL Multiphysics 5.2, présentant une grande robustesse en terme d'algorithmes de résolution numérique. COMSOL s'appuie sur la méthode des éléments finis, impliquant une discrétisation du domaine d'étude, et l'algorithme de Newton-Raphson pour assurer la qualité et la stabilité de la

convergence du modèle. Le maillage est affiné au niveau des zones d'intérêts principales (interfaces liquide/biofilm et biofilm/électrode) correspondant aux zones de forts gradients. La particularité du modèle de croissance réside en une variation de la taille du domaine étudié au cours du temps. Nous avons choisi l'option d'intégrer un maillage mobile géré par la méthode Arbitraire Lagrange-Euler (ALE) qui permet d'imposer des conditions de déplacement à une frontière, tout en maintenant le nombre de mailles constant. Enfin, une stratégie de résolution en deux temps a été adoptée afin de limiter les temps de calcul : initialisation des profils de concentration et de potentiel pour les premiers pas de temps par une résolution stationnaire à l'aide d'un algorithme de résolution hautement non-linéaire, puis résolution temporelle à l'aide d'un schéma implicite avec pour conditions initiales les profils déterminés en régime stationnaire.

L'utilisation du modèle se fera en deux étapes : un modèle 1D dans l'épaisseur du biofilm et un modèle 2D intégrant la dimension relative au sens de l'écoulement de l'effluent. La première étape étudiera les propriétés intrinsèques dans les biofilms électroactifs et, plus particulièrement, la ségrégation des espèces électroactives. La seconde étape étudiera l'intégration du biofilm dans un réacteur avec un écoulement transverse de l'effluent pour mettre en lumière la ségrégation le long de l'anode à partir d'un effluent complexe.

Modélisation 1D de l'activité métabolique d'un biofilm électroactif

Cette première étude vise la validation et la calibration du modèle 1D d'un biofilm anodique composé d'une seule biomasse électroactive.

Une phase de calibration du modèle avec des résultats expérimentaux a permis d'affiner le choix de certains paramètres en les comparant aux données de la littérature et en testant leurs influences sur les réponses du modèle. Cette étude a mis en évidence la sensibilité du modèle aux paramètres intrinsèques du biofilm (densité, conductivité électronique équivalente, constante de Monod, coefficient de diffusion effectif et fraction de la croissance du biofilm dédié à la production de matrice EPS) qu'il convient de déterminer finement. La dispersion des valeurs issues de la littérature rend compte de la diversité des types de biofilm (structure, composition) et des techniques de caractérisation. Ces simulations constituent une première analyse de sensibilité qui permet d'appuyer le choix des paramètres de simulation imposés.

De nombreuses observations expérimentales ont permis de mettre en évidence des hétérogénéités locales dans l'épaisseur du biofilm, à l'aide d'une grande diversité de techniques de caractérisation (imagerie par rayons X des états d'oxydation de l'uranium permettant de mettre en évidence l'activité métabolique des couches internes/externes du biofilm [Renslow,2013] ; tests Live/Dead BacLight et microscopie confocale afin d'évaluer le profil d'activité dans un biofilm [Sun,2015], [Jain,2011] ; caractérisation par familles et par espèces de la répartition des populations dans l'épaisseur d'un biofilm mixte [Malvankar,2012] ; Quantification par RT-PCR de la présence des gènes codants du métabolisme [Franks,2008]). Ces études illustrent la variabilité de l'activité métabolique dans l'épaisseur du biofilm, en fonction des conditions opératoires (activité électroactive importante dans la couche externe du biofilm, due à une limitation par accessibilité du substrat dans des biofilms épais VS activité électroactive prépondérante dans la couche interne, impliquant une limitation due au transfert électronique extracellulaire).

L'influence des propriétés intrinsèques de la fraction inactive (conductivité et densité) et du pH a ainsi été évaluée pour rendre compte des hétérogénéités de l'activité métabolique dans l'épaisseur

du biofilm. Les profils des vitesses de croissance à l'état stationnaire permettent de mettre en évidence les facteurs limitant l'activité métabolique (figure 2.11). Une activité concentrée à l'interface biofilm/anode traduira une limitation par transfert électronique alors qu'une activité prépondérante à l'interface biofilm/liquide mettra en évidence une limitation par diffusion du substrat.

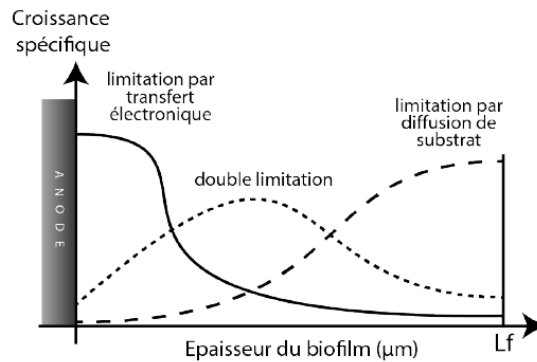


Figure 2.11. Représentation schématique du profil de croissance spécifique pour l'identification des facteurs limitants du métabolisme

Au vu des résultats de simulation, le modèle permet de rendre compte d'une inactivation des couches internes lorsque la concentration en acétate est limitante (limitation par diffusion). L'augmentation de la conductivité ou de la densité de la fraction inactive accentue ainsi l'intensité de la séparation et constitue donc une approche cohérente pour justifier ces observations expérimentales. En revanche, l'activité dominante à proximité de l'anode ne peut pas être mise en évidence dans cette représentation du biofilm ou alors, en réduisant considérablement les performances (conductivités très faibles, hors des valeurs reportées dans la littérature). La description de cette ségrégation pourrait donc s'appuyer sur d'autres phénomènes tels que la conduction RedOx avec variation des concentrations de porteur de charges dans l'épaisseur, l'apparition d'autres voies métaboliques activées pour les bactéries des couches externes ou l'influence du pH sur la conductivité. La représentation du pH envisagée ne permet pas de mettre en évidence des inversions nettes de l'activité. Toutefois, elle apporte une réponse cohérente à la baisse de pouvoir tampon et du pH dans le volume externe validant son rôle important dans le fonctionnement du biofilm électroactif.

Ces résultats ont notamment permis de mettre en évidence les dégradations de performances du biofilm due aux inhomogénéités dans le biofilm. Ainsi, la promotion de canaux de diffusion par le biais d'anodes poreuses (maximisant la surface d'échange) semble être une solution intéressante pour limiter les phénomènes d'inactivation et augmenter les performances des biofilms anodiques.

Modélisation 2D d'un biofilm anodique multi-espèces

Cette dernière étape de construction du modèle vise à intégrer l'influence de l'écoulement de l'effluent sur le fonctionnement du métabolisme des bactéries électroactives dans un biofilm mixte nourri au glucose. Le choix du glucose, le plus petit des monosaccharides, constitue une première étape vers l'utilisation de substrats plus complexes (effluents riches en matières organiques) puisqu'il génère une compétition inter espèces au sein du biofilm avec l'apparition de voies métaboliques en

série et en parallèle (figure 2.10). Les fractions volumiques considérées, correspondant à différents types de biomasse qui cohabitent dans le biofilm, sont :

- Les fermentaires (X_g) : sites de consommation du glucose et de production de l'acétate et de l'hydrogène.
- Les électroactifs acétotrophes (X_a) : sites d'oxydation de l'acétate et de production d'électrons.
- Les électroactifs hydrogénotrophes (X_h) : sites d'oxydation de l'hydrogène et de production d'électrons.
- Les méthanogènes (X_m) : sites d'oxydation de l'hydrogène et de production de méthane.
- La fraction inactive (X_i), non représentée sur la figure 2.12 : volume de matières insolubles participant à la cohésion du biofilm mais site d'aucun métabolisme, tel que décrit précédemment.

La prise en compte de l'écoulement dans le volume libre au-dessus du biofilm nous mène à introduire une seconde dimension (sens de l'écoulement) qui permet de discuter l'influence des conditions opératoires (temps de rétention) et de l'architecture du réacteur (volume libre, longueur d'anode). Une représentation schématique du modèle 2D illustrant la répartition de la biomasse dans l'épaisseur du biofilm est présentée sur la figure 2.12.

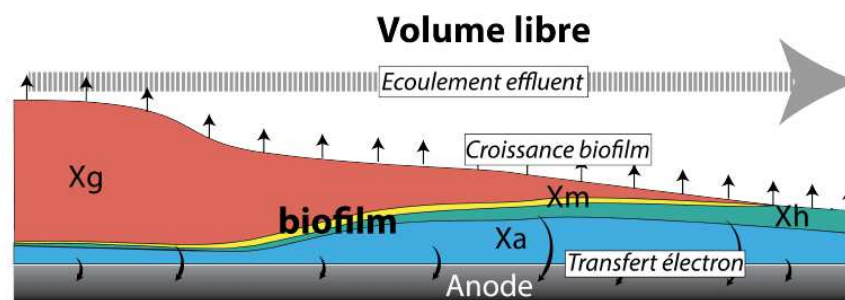


Figure 2.12. Représentation schématique du modèle 2D (X_g : bactéries fermentaires, assurant la conversion du méthane en hydrogène et acétate ; X_m : bactéries méthanogènes, assurant la conversion d'hydrogène en méthane ; X_h et X_a : bactéries électroactives assurant la production d'électrons à partir d'hydrogène et d'acétate, respectivement. Cf. Figure 2.10).

L'objectif est de mettre en évidence la ségrégation inter espèces due aux mécanismes de compétition et de syntrophie le long de l'électrode dans le but de développer un outil pour optimiser le fonctionnement des biofilms anodiques. Dans un premier temps, les tendances du modèle ont été analysées et confrontées aux résultats de la littérature. Un protocole expérimental de piles bactériennes en cascade a ensuite été mis en œuvre pour valider les phénomènes de ségrégation et calibrer le modèle. Enfin, une méthode d'optimisation multicritères et multi-objectif a pu être proposée en s'appuyant sur le modèle développé.

Évaluation des résultats et des tendances du modèle

Afin d'illustrer les résultats du modèle, les profils de concentrations et de fractions volumiques sont présentés sur la figure 2.13 en plusieurs zones représentatives, pour un cas de référence.

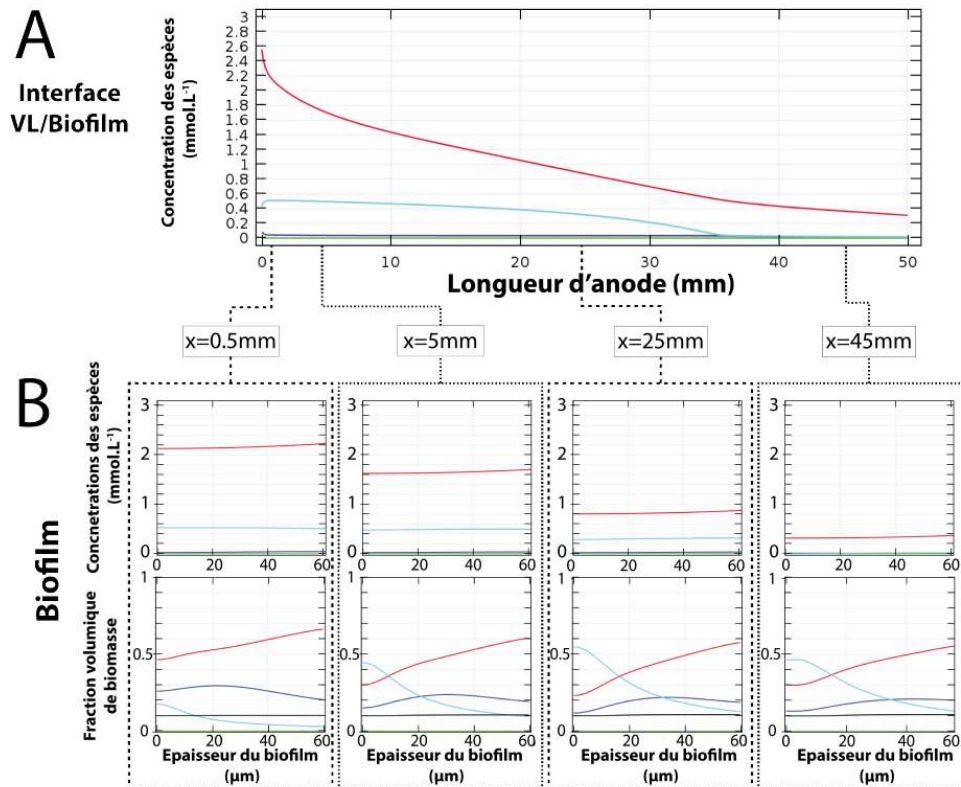


Figure 2.13. Profils de concentrations et de fractions volumiques de biomasse simulés dans le biofilm sous les conditions de références. A) Concentrations à l'interface entre le volume libre et le biofilm selon l'axe (0,x) (rouge : glucose; bleu foncé : acétate; cyan : hydrogène; vert : méthane) B) Fractions volumiques (rouge : Xg; bleu foncé : Xa; cyan : Xh; vert : Xm) et concentrations (rouge : glucose; bleu foncé : acétate; cyan : hydrogène; vert : méthane) simulées dans l'épaisseur du biofilm pour différentes sections le long de l'anode (x = 0.5mm, 5 mm, 25mm et 45 mm.)

La concentration à l'interface liquide/biofilm constitue un bon indicateur de l'accumulation ou de la consommation du glucose et des sous-produits de fermentation dans le biofilm et par conséquent de la distribution de la population. Deux phénomènes observés permettent de déduire la composition du biofilm :

- Une augmentation (respectivement diminution) traduit une accumulation (resp. consommation) des solutés dans le biofilm.
- Une pente faible (respectivement forte) est assimilée à une sous-représentation (resp. surreprésentation) de la biomasse consommatrice.

Les concentrations varient faiblement dans l'épaisseur ce qui montre que les ségrégations observées ne dépendent pas de l'accessibilité du substrat mais plus de la compétition inter espèces. Dans ce cas de référence, la concentration de glucose diminue le long de l'interface sans atteindre une consommation totale en sortie du réacteur. Cette observation traduit la saturation du glucose dans la totalité du biofilm qui assure des conditions favorables à la croissance de la biomasse fermentaire (Xg) et se traduit par la domination de Xg dans l'ensemble du biofilm.

Pour l'hydrogène, on observe une augmentation à l'entrée qui correspond à une forte activité des bactéries fermentaires qui se trouvent dans les conditions les plus favorables (forte concentration du donneur d'électrons). On assiste ensuite à une stabilisation de la concentration qui est directement

liée à l'inhibition du métabolisme des fermentaires. Dans le dernier tiers de la longueur, la concentration diminue traduisant l'apparition consécutive de la biomasse consommatrice d'hydrogène, principalement électroactive. Pour l'acétate, la concentration est nulle dans l'épaisseur ce qui traduit sa consommation immédiate totale dans le biofilm.

On peut noter deux variations de pente principales pour les concentrations qui délimitent trois domaines de répartition de la biomasse :

- $x < 0.5\text{mm}$: X_g est fortement majoritaire dans l'ensemble de l'épaisseur ce qui se traduit par une forte consommation du glucose.
- $0.5 < x < 30\text{mm}$: X_h , principal consommateur d'hydrogène bénéficie de l'inhibition des fermentaires et est majoritaire à proximité de l'anode (potentiel favorable). X_g reste majoritaire dans les couches externes.
- $x > 30\text{mm}$: La biomasse électroactive ($X_h + X_a$) devient majoritaire dans le biofilm principalement dû au fait que le métabolisme des fermentaires est limité par le terme de Monod (pente faible de la concentration de glucose).

La part de la biomasse électroactive consommatrice d'acétate (X_a) est stable dans l'ensemble du biofilm (consommation totale de l'acétate). Sa fraction volumique est maximale aux alentours de $50\mu\text{m}$ dans l'épaisseur et se justifie par la compétition avec la biomasse électroactive consommatrice d'hydrogène dans les couches internes (potentiel d'anode favorable) et les bactéries fermentaires dans les couches externes.

On notera que la biomasse méthanogène est pratiquement absente car sa vitesse de croissance est faible. En effet, elle est dominée sur la ressource d'hydrogène dans les couches internes par la biomasse électroactive et est repoussée par la forte advection de la biomasse (croissance des couches internes). Elle dispose donc d'une niche écologique restreinte et subit les phénomènes de détachement dans les couches externes. Ainsi, l'augmentation de la part de la fraction méthanogène (non désirée dans l'application visée) nécessite d'autres conditions opératoires ou des considérations métaboliques complémentaires.

L'influence sur les performances de conversion du biofilm de plusieurs facteurs caractéristiques des conditions opératoires (potentiel d'anode, temps de rétention ou longueur d'anode, hauteur du volume libre, concentration d'entrée de glucose) ont pu être évaluées. L'analyse des concentrations d'espèces à l'interface et les densités moyennes de courant nous confirme les informations de la littérature sur le comportement du biofilm :

- La densité de courant est directement liée à la consommation totale de glucose dans le biofilm.
- Un potentiel d'anode élevé ($V_{an} = 0.2\text{V}$) est favorable aux métabolismes des deux espèces électroactives. Par conséquent, la croissance du biofilm est plus rapide et la densité de courant produite est plus élevée.
- Pour $V_{an} = 0\text{V}$, la croissance des hydrogénotrophes électroactifs est défavorable thermodynamiquement et laisse place à la croissance d'une fraction volumique de méthanogènes dans l'épaisseur. Ainsi, seuls les acétotrophes électroactifs peuvent croître dans les couches internes impliquant donc une vitesse de croissance plus lente et une plus faible densité de courant.

- Pour un potentiel anodique plus faible ($V_{an} = -0,2V$), la croissance des bactéries électroactives n'est pas supportée thermodynamiquement et la densité de courant produite est nulle, par conséquent.
- La croissance du biofilm est limitée par l'apport de glucose pour les faibles vitesses d'écoulement, les grandes longueurs d'anode ou les faibles valeurs de concentration de glucose initiale.
- Les faibles vitesses d'écoulement (temps de rétention élevé) créent une ségrégation plus importante dans le biofilm entre les fermentaires (0-3cm) et les électroactives (3-5cm).
- L'augmentation du volume libre limite l'inhibition par excès d'hydrogène et conduit donc à une domination des espèces fermentaires dans le biofilm réducteur, de facto, les densités de courant.
- La croissance est limitée par l'apport de glucose pour les faibles vitesses d'écoulement (ou les grandes longueurs d'anode) et les faibles volumes externes.

Approche expérimentale pour la calibration du modèle

Afin d'alimenter le travail de calibration des paramètres du modèle, le protocole expérimental suivant a été mis en œuvre. Six réacteurs de trois longueurs différentes ont été fabriqués. Chaque réacteur est constitué de deux compartiments de tailles identiques séparés par une membrane Nafion. Le compartiment anodique assure la réaction de dégradation du glucose, catalysée biologiquement par un biofilm bactérien électroactif qui permet d'oxyder les sous-produits de fermentation et de transférer les électrons vers l'électrode de graphite. Dans le compartiment cathodique, la réaction de réduction du potassium ferricyanide est catalysée sur une électrode de graphite. Le potassium ferricyanide utilisé à la cathode a été retenu pour la stabilité du potentiel de réduction (faible surpotentiel d'activation qui permet de l'utiliser comme référence pour de faibles intensités de courant) qui permet de contrôler la polarisation de l'anode en maintenant le rapport des concentrations (ferri/ferro) constant et sa réaction non limitante en maintenant sa concentration à 0.5M à l'aide d'une régénération continue par électrolyse. Les six réacteurs sont alimentés en série pour permettre d'effectuer des bilans coulombiques et de matières le long d'une électrode équivalente (l'analogie proposée entre le modèle 2D et le montage expérimental est présentée schématiquement sur la figure 2.14). Ainsi, dans chaque réacteur, les anodes sont polarisées individuellement à $-0.1V$ par rapport aux cathodes à l'aide de potentiostat multivoie. Le potentiel électrochimique standard du couple ferri/ferrocyanide est égal à $0.314V$ (Vs SHE) ce qui assure un potentiel d'anode favorable ($V_{an} = 0.214V$) pour l'oxydation de l'acétate.

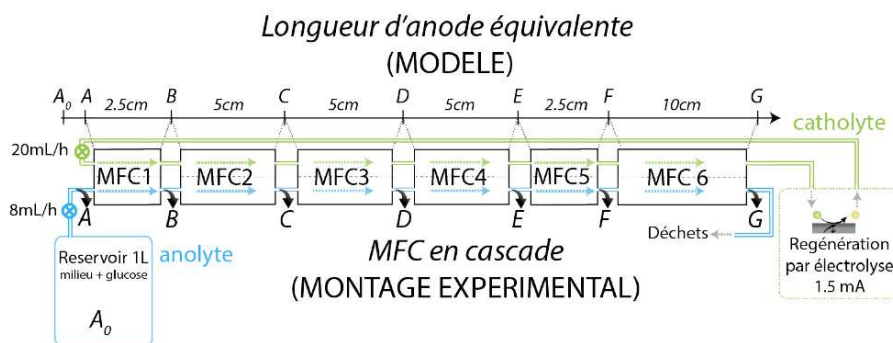


Figure 2.14. Représentation schématique du montage en cascade des réacteurs. Les points A0 - G correspondent aux points de prélèvement d'échantillons pour déterminer les concentrations dans le liquide.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour assurer le suivi expérimental du système :

- Caractérisation chimique : Les échantillons sont prélevés quotidiennement dans le réservoir (A0) et en entrée/sortie de chaque réacteur (points A à G sur la figure 2.14). Les concentrations sont ensuite déterminées par un chromatographe en voie liquide à haute performance (HPLC) de marque Agilent afin de déterminer la part de COD consommée dans chaque réacteur et d'établir des bilans de matières.
- Caractérisation électrochimique : Le suivi du courant est assuré dans chaque pile grâce au potentiostat multivoies. Les densités de courant, rapportées aux surfaces d'anode pour chaque réacteur, permettent de déterminer l'efficacité coulombique de chaque réacteur et celle du système complet. Avant le démantèlement des systèmes, des courbes de polarisation en puissance ont été établies en utilisant un potentiostat Biologic Sp-150 avec une vitesse de scan de 1mV/s afin d'évaluer l'électroactivité du biofilm.
- Caractérisation du biofilm : Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées out-situ, après démantèlement complet du système. Chaque anode a été divisée en plusieurs échantillons pour pouvoir effectuer les différents tests :
 - Test Live/Dead : Au-delà de la viabilité du biofilm, ces observations permettent de déterminer l'épaisseur du biofilm.
 - Hybridation in situ en fluorescence (FISH) : cette analyse est le résultat d'un processus complexe nécessitant de nombreuses étapes (prélèvement, fixation du biofilm, ouverture des brins, hybridation, rinçage, observation) source de nombreux biais. Les interprétations fournissent tout de même des informations qualitatives sur la composition du biofilm.
 - Microscopie électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champs (MEB-FEG) : cette technique permet l'observation de la surface et la caractérisation de la couverture de biofilm et de l'homogénéité des bactéries présentes.
 - Séquençage nouvelle génération (NGS) : Deux échantillons de biofilm (MFC2 et MFC6) ont pu être séquencés (ARN ribosomique 16S). Les résultats permettent d'obtenir une taxonomie complète des échantillons.

La figure 2.15 présente les profils des valeurs moyennes des concentrations relevées sur 12 jours. Les concentrations mesurées présentent une variabilité importante avec des écarts type de l'ordre de 80% qui peuvent s'expliquer par la contamination continue du réservoir et des tubes (notamment les capillaires utilisés dans le système de pompage) malgré les précautions mises en œuvre. Bien qu'il existe une dégradation continue du glucose couplée à une production de sous-produit de fermentation entre le réservoir A0 et l'entrée de la première pile (A) se traduisant par une variation conséquente de la concentration en entrée de la ligne selon le niveau de consommation du réservoir (3 jours), on peut distinguer certaines tendances nettes dans le montage :

- Dégradation rapide du glucose
- Accumulation de lactate et de formiate autour du premier réacteur puis décroissance rapide
- Accumulation forte d'acétate dans les premiers réacteurs jusqu'à stabilisation qui correspond à la consommation totale du glucose et du lactate. Légère diminution sur le dernier réacteur.

Le choix proposé d'un métabolisme s'appuyant sur la conversion directe du glucose en acétate et en hydrogène est validé par ces observations. Même si des traces de lactate et de propionate sont mesurées, l'acétate constitue la voie principale de dégradation du glucose ce qui valide l'hypothèse émise dans le modèle. Toutefois aucune information concernant les émissions d'hydrogène ou de

méthane n'est disponible pour effectuer un bilan complet des échanges et valider les voies métaboliques parallèles proposées dans le modèle. L'utilisation d'un spectromètre de gaz serait nécessaire pour compléter le bilan de matière.

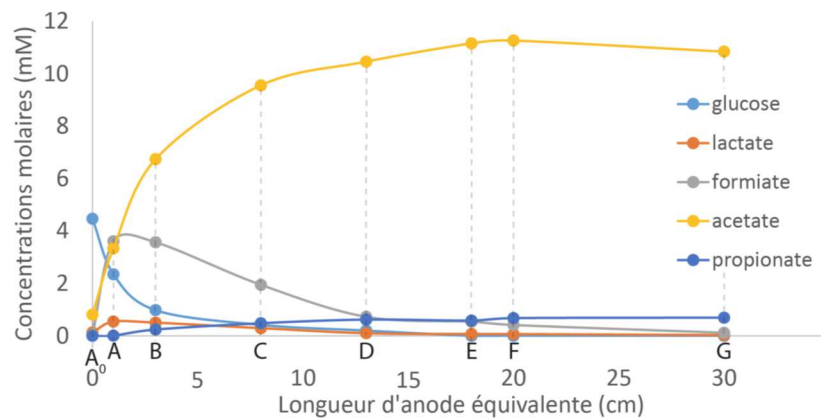


Figure 2.15. Profil des concentrations moyennes le long de la cascade de MFC

Le suivi des densités de courant de chaque réacteur permet de mettre en évidence la ségrégation des groupes métaboliques le long de la ligne de réacteurs et le rôle clé de l'acétate dans la production de courant. Bien que les densités de courant soient soumises à d'importantes variations, la tendance générale montre une amélioration de la densité de courant le long de la cascade que l'on peut rapporter à la concentration d'acétate.

L'analyse par séquençage du biofilm des réacteurs MFC2 et MFC6 a mis en évidence la présence majoritaire de deux phylums principaux : les Proteobacteria (connues pour leurs propriétés électroactives) et les Firmicutes (intervenant dans les mécanismes de fermentation en utilisant notamment pour donneurs d'électrons le glucose et le lactate). On peut observer une augmentation de la part de Proteobacteria entre la MFC2 et la MFC6 ce qui correspond à l'augmentation de l'électroactivité. Toutefois, ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence une ségrégation nette le long de la ligne. Ces résultats peuvent être justifiés par la nature du montage entre les réacteurs (en série) qui permet à la biomasse détachée dans les premiers réacteurs de rejoindre les suivants. En outre, la variabilité des concentrations en entrée mène irrémédiablement à des variations dans toute la ligne poussant ainsi vers une homogénéisation des distributions.

Les caractérisations FISH ont montré l'absence de biomasse méthanogène dans le système. On observe que les Proteobacteria sont préférentiellement présentes dans les couches internes du biofilm (à proximité de l'anode) ce qui conforte l'hypothèse de leur rôle électroactif. Bien que la caractérisation par méthode FISH soit un outil puissant pour obtenir des informations sur la ségrégation dans l'épaisseur, elle nécessite une mise en place complexe avec un effort particulier sur le choix des sondes et leur regroupement, de toute évidence insuffisant dans ce premier essai.

Enfin, l'observation au MEB des échantillons n'a pas permis de mettre en évidence des variations de morphologie conséquentes le long de la chaîne des réacteurs : la couverture du biofilm est généralement homogène, sauf dans le réacteur MFC1.

L'ensemble des résultats expérimentaux soutient l'hypothèse de la conversion du glucose en électrons en deux étapes en passant par l'intermédiaire acétate. Les observations tendent à conforter le phénomène de ségrégation des espèces le long de la ligne. Les tendances observées pour les concentrations du glucose sont similaires à celles mesurées expérimentalement. Toutefois, le modèle ne permet pas une consommation complète du glucose ce qui peut s'expliquer par la compétition avec les espèces électroactives et la limitation imposée par la valeur de la constante de Monod. L'acétate s'accumule uniquement dans les deux premiers réacteurs puis est consommée dans les réacteurs suivants ; ce qui rejoint la part croissante des bactéries électroactives dans le biofilm simulé. Les densités de courant modélisées sont supérieures à celle mesurées expérimentalement. Cette différence peut s'expliquer par le transfert idéal proposé dans le modèle et les défauts possibles dans le montage expérimental qui se traduisent par des variations conséquentes des concentrations et des densités de courant.

Optimisation multi-objectifs

La finalité du modèle proposé est d'être utilisé comme un outil d'aide à la décision pour l'amélioration des performances du système. En effet, dans l'objectif d'une mise à l'échelle industrielle du procédé en tant qu'unité de traitement et comme source d'électrons, il est nécessaire d'optimiser le fonctionnement des biofilms anodiques en améliorant la capacité de traitement et en maximisant le transfert d'électrons. Deux critères permettent d'évaluer ces performances :

- La charge organique traitée ($\text{gCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{jour}^{-1}$) qui traduit la vitesse et la capacité de traitement dans l'unité en fonctionnement.
- L'efficacité coulombique qui traduit le degré de conversion entre la quantité de matière consommée et la densité de courant produite.

L'approche multi-objectifs vise à maximiser simultanément la charge organique et l'efficacité coulombique dans le réacteur. Le modèle proposé permet ainsi d'évaluer les performances des réacteurs pour de multiples conditions de fonctionnement et ainsi de déterminer les conditions optimales. L'analyse multicritères permet alors de définir un front de Pareto caractérisant l'ensemble des conditions optimales de fonctionnement pour lesquelles l'augmentation des performances sur un objectif implique la réduction sur l'autre.

Pour illustrer cette démarche, nous avons testé l'influence de plusieurs conditions opératoires (Concentration en glucose en entrée C_{glu} , temps de rétention HRT, potentiel d'anode V_{an} et hauteur du canal L_y) pour une longueur d'anode donnée $L_x=5\text{cm}$ (Figure 2.16).

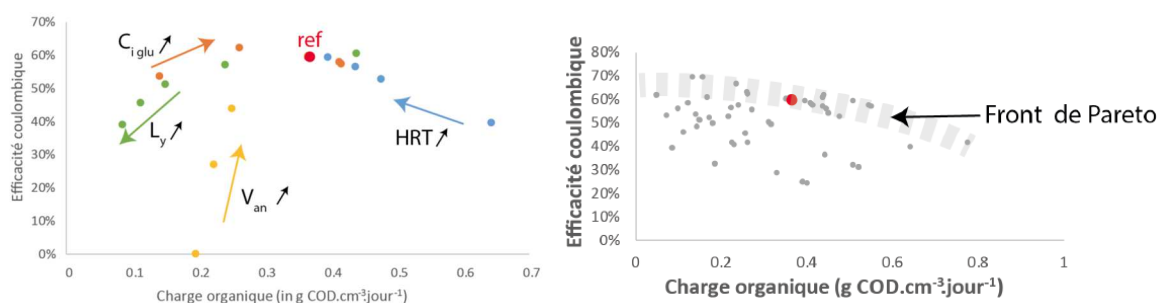


Figure 2.16. Analyse multi-objectifs de l'influence individuelle de plusieurs conditions opératoires

On peut vérifier que le potentiel d'anode impacte essentiellement l'efficacité coulombique car il n'implique que la croissance de la biomasse électroactive. Pour limiter les biais d'interprétation dus

au métabolisme des bactéries électroactives uniquement, nous ne l'intégrerons pas dans l'analyse multicritères. Il sera alors considéré fixe et favorable au développement du biofilm électroactif ($V_{an} = 0.2V$). Les tendances générales, selon l'objectif visé, se dégagent de cette étude :

- Amélioration de l'efficacité coulombique : La conversion du glucose en acétate est privilégiée pour favoriser la croissance de la biomasse électroactive.
 - Réduction de la concentration d'entrée
 - Augmentation du temps de séjour
 - Réduction de la taille du volume mort
- Amélioration de la charge organique totale consommée : Le développement rapide des espèces fermentaires est favorisé. Une large partie de la charge résiduelle sera sous la forme d'acétate.
 - Augmentation de la concentration en entrée
 - Réduction du temps de séjour
 - Augmentation du volume externe

Pour les conditions de fonctionnement testées, l'efficacité coulombique est limitée à 65% ce qui est en accord avec les performances de biofilms nourris au glucose reportées dans la littérature [Borole,2009]. Même si le nombre de simulations est limité, un front de Pareto semble se dessiner (Figure 2.16) et il est possible d'identifier des solutions "dominées" qui ne sont pas pertinentes à mettre en œuvre. Un compromis peut alors être trouvé entre la conversion du glucose et la vitesse de traitement pour sélectionner les conditions opératoires et la conception du réacteur les plus favorables selon les priorités définies. L'augmentation du nombre de simulations et de conditions testées doit contribuer à améliorer la précision de la réponse.

Cette description succincte de la démarche d'optimisation multi-objectifs constitue une ouverture sur l'application possible du modèle 2D. En effet, cette méthode peut être déclinée à d'autres paramètres (longueur d'anode, température) selon les conditions imposées (charge organique ou type de réacteur). En outre, il est possible d'envisager d'autres critères de performances pour maximiser les taux de conversion (conversion du glucose en acétate ou de l'acétate en électron) ou sélectionner une biomasse spécifique. Cette dernière approche peut constituer un support de décision pour proposer des architectures innovantes de systèmes bioélectrochimiques favorisant la fonctionnalisation et/ou la complémentarité des réacteurs.

Conclusions et perspectives

Les systèmes bioélectrochimiques présentent de nombreuses perspectives prometteuses du fait de leurs applications conjointes au traitement d'effluent et à leur valorisation sous forme électrique par le biais de réactions électrochimiques. Toutefois, plusieurs verrous restent à lever pour envisager un changement d'échelle et une application viable de ces technologies. La principale difficulté liée à l'étude de tels systèmes réside dans la nature pluridisciplinaire du sujet mettant en jeu des organismes vivants. Les couplages forts entre les différentes physiques mises en jeu nécessitent une vision globale multiphysique afin d'appréhender les principaux phénomènes en interaction dans ces systèmes bioélectrochimiques.

Dans un premier temps, nos travaux se sont orientés vers une caractérisation expérimentale qui nous a permis de tester différentes configurations de réacteurs. A l'échelle du réacteur, la mise en œuvre d'électrodes poreuses en mousse de carbone réticulé a permis d'augmenter significativement les densités de courant relevées. Un travail complémentaire reste nécessaire pour identifier une

porosité optimale variable dans l'épaisseur qui favoriserait l'établissement d'un biofilm homogène résultant de l'équilibre entre transferts de matière et de charge. Afin de répondre à la problématique de la mise à échelle réelle du procédé, une cellule constituée de plusieurs réacteurs en parallèle, dont l'alimentation et la collecte sont dimensionnées selon les lois constructales proposées dans la littérature, a également pu être réalisée. Ce prototype d'inspiration constructale a pu être testé dans l'objectif de garantir des performances optimales dans un volume réduit. Bien que les résultats obtenus ne soient pas à la hauteur de nos espérances, cette démarche mérite d'être considérée afin de répondre à des débits d'effluents conséquents.

Une analyse expérimentale multifactorielle, couplée à des analyses électrochimiques, a également pu être réalisée pour identifier les principaux paramètres influençant les performances de conversion de ces systèmes. Ces essais ont pu mettre en évidence la forte influence de la température et de la conductivité de l'électrolyte sur les performances du système.

Par la suite, un modèle mécanistique multiphysique a été développé afin de mieux comprendre et de décrire les processus intervenant dans les biofilms électroactifs mixtes. Cette approche nécessite une approche pluridisciplinaire pour appréhender l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement de ces systèmes. Ainsi, le modèle proposé permet de prendre en compte parallèlement les équilibres thermodynamiques, la croissance des communautés bactériennes selon leur type de métabolisme, les transferts de matières et de charges ou encore l'influence des conditions opératoires (pH, température, écoulement).

La première étape de cette démarche de modélisation s'est concentrée sur la croissance d'un seul groupe de biomasse électroactive en 1D (dans l'épaisseur du biofilm). Ce modèle permet de déterminer les gradients locaux de concentrations et de potentiel et la distribution de l'activité métabolique de la biomasse. Suite à une phase de calibrage du modèle à partir des résultats de la littérature, une étude préliminaire de sensibilité a permis de mettre en évidence les paramètres les plus influents (conductivité et densité du biofilm) et la nécessité d'alimenter le modèle par des données expérimentales en conditions contrôlées et reproductibles pour leur détermination. Par la suite, les conditions d'apparition d'une ségrégation locale de l'activité ont pu être discutées. Des valeurs supérieures de densité ou de conductivité de la fraction inactive (en comparaison à la fraction active) peuvent expliquer la présence d'une activité métabolique exclusivement dans les couches externes. En revanche, la représentation d'une activité principale aux abords de l'anode ne peut être traduite par le modèle de conduction électrique équivalente. La prise en compte du pH permet de justifier les baisses de performances globales du biofilm lorsque la concentration en tampon est faible. Toutefois, il ne crée pas une hétérogénéité marquée dans l'activité du biofilm.

La mise en évidence des luttes inter espèces entre les sites actifs dans un biofilm mixte alimenté au glucose a ensuite pu être étudiée dans un modèle 2D grâce à l'implémentation de plusieurs voies métaboliques, chacune activée par un groupe de biomasse, permettant la dégradation du glucose. Ce modèle permet ainsi de déterminer les profils de concentrations et de potentiel dans le biofilm et les taux de conversion globaux dans le réacteur. Un protocole expérimental a été proposé dans l'objectif de calibrer les hypothèses du modèle. L'étude du montage de réacteurs alimentés en cascade a permis de soutenir les voies métaboliques principales supposées (glucose→acétate→électrons). L'étude de la biomasse tend à renforcer l'hypothèse d'une ségrégation des espèces (fermentaires et électroactives) entre l'entrée et la sortie de la ligne de réacteurs et entre les couches internes et

externes du biofilm. Enfin, sur la base de l'outil de simulation développé, une démarche d'optimisation multicritères de ces systèmes a été proposée pour illustrer l'utilisation de cet outil d'aide à la décision pour le dimensionnement des systèmes et l'optimisation de leurs performances. L'analyse multicritères menée permet de déterminer les conditions optimales pour maximiser l'efficacité coulombique et la charge organique des réacteurs. En effet, le caractère antagoniste de ces deux objectifs conduit à la formation d'un front pariétal qu'il convient d'affiner en augmentant le nombre de simulations.

Les analyses et outils numériques développés dans ces travaux méritent encore de nombreuses améliorations : analyses électrochimiques et biochimiques avancées, travail de calibration du modèle à l'aide de montage expérimentaux dédiés, intégration de voies métaboliques complémentaires, mises en œuvre et caractérisation expérimentale de réacteurs optimisés... Une application originale de ces systèmes, dédiée à l'électrolyse de l'eau à faible voltage, est présentée dans [Belleville,2018].

Bien que les perspectives à ces travaux soient nombreuses, cette application ne pourra plus être étudiée au LOCIE, suite au recentrage des activités du laboratoire et aux départs à la retraite de mes collègues G. Perrier et G. Merlin. C'est pourquoi les récents travaux sur le sujet (thèse de P. Belleville) ont été réalisés en étroite collaboration avec le laboratoire LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces) de Grenoble, reconnu pour ces compétences dans le domaine de l'électrochimie, appliquée notamment à la production et au stockage électrochimique de l'énergie.

Conclusions

Les différents travaux réalisés sur les systèmes de conversion électrochimique que sont les piles à combustible PEMFC et les piles microbiennes ont principalement porté sur une description phénoménologique de leur fonctionnement en vue de leur optimisation. Ces systèmes reposent sur la mise en œuvre de réactions chimiques d'oxydo-réduction aux électrodes afin d'assurer un transfert électronique valorisé dans un circuit externe pour la production d'énergie électrique. Ces procédés sont ainsi une alternative à la conversion en énergie noble d'énergie chimique, sans passer par le vecteur thermique mis en œuvre dans les systèmes à combustion.

La modélisation de ces procédés réactifs implique une description des transferts couplés de matière (alimentation en réactifs et évacuation des produits de réaction), de charges (électronique et protonique) et de chaleur dans les différents matériaux composant le système. La complexité de cette approche de modélisation a été largement augmentée dans le cas de l'étude des bio-piles par l'intégration du vivant (croissance et compétition inter-espèces). Ces études ont notamment permis d'observer une certaine résilience du système vis-à-vis des conditions extérieures de fonctionnement, assurée par la diversité de la communauté bactérienne présente. Cette observation rejoint les conclusions portées par l'approche de la thermodynamique de l'évolution, discutée à la fin de ce mémoire.

L'approche de modélisation mise en œuvre sur ces systèmes réactifs, mettant en jeu de forts couplages physiques, a largement participé à accroître mes compétences pour l'étude de systèmes complexes multiphysiques. Les différents modes de transferts étudiés couvrent en effet la majorité des formes de propagation des flux rencontrées dans le domaine des sciences de l'ingénieur. Ces études ont également été l'occasion de me familiariser avec différents outils numériques (Matlab et COMSOL Multiphysics) pour la résolution de systèmes d'équations couplées non-linéaires.

Toutefois, l'analyse thermodynamique de ces systèmes n'a pu être que partiellement abordée sur certains points particuliers, tels que la quantification et la localisation des sources de chaleur dans le cœur de pile PEMFC et la mise en œuvre de l'approche constructale pour l'association en parallèle de plusieurs cellules de piles microbiennes, afin de répondre à la problématique de la mise à échelle industrielle du procédé. Les travaux engagés mériteraient ainsi d'être prolongés à l'aide d'une analyse thermodynamique approfondie pour dégager des pistes complémentaires d'optimisation de ces systèmes. Toutefois, ces objets applicatifs ne s'inscrivent pas dans la stratégie scientifique portée par le LOCIE et ne pourront en conséquence pas être poursuivis dans ce cadre, ce qui justifie que l'étude des bio-piles ait été menée en partenariat étroit avec le LEPMI afin de transférer les compétences acquises sur ces systèmes.

Références

- [Adzakpa,2008a] K.P. Adzakpa, J. Ramousse, Y. Dubé, H. Akremi, K. Agbossou, M. Dostie, A. Poulin and M. Fournier, Transient air cooling thermal modelling of a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 179:1 (2008), pp. 164-176.
- [Adzakpa,2008b] K.P. Adzakpa, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, N. Hassanal and F. Zemmar, Experimental Validation of a State Model for PEMFC Auxiliaries Control, *IEEE IAS 2008* - Edmonton, Canada, 5-9 October 2008.
- [Adzakpa,2009] K.P. Adzakpa, K. Agbossou, M. Doumbia, J. Ramousse and M. Dostie, Modeling and Diagnosis of Hydrogen Based Photovoltaic/Wind/PEMFC Energy Systems, *17th WHEC* – Brisbane, Australia, 15 - 19 June 2009.
- [Agbossou,2009] K. Agbossou, Y. Dubé, N. Hassanaly, K.P. Adzakpa and J. Ramousse, Experimental Validation of a State Model for PEMFC Auxiliary Control. *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 45 :6 (2009), pp. 2098-2103.
- [Bejan,2000] A. Bejan, *Shape and Structure, from Engineering to Nature*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [Belleville,2018] P. Belleville, F. Guillet, A. Pons, J. Deseure, , G. Merlin, F. Druart, J. Ramousse and E. Grindler, Low voltage water electrolysis: Decoupling hydrogen production using bioelectrochemical system, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43:32 (2018), pp. 14867-14875.
- [Berk,1964] R.S. Berk and J.H. Canfield, Bioelectrochemical energy conversion. *Appl. Microbiology*, Vol. 12:1 (1964), pp. 10-12.
- [Bonnet,2007] C. Bonnet, J. Ramousse, N. Doss, F. Lopicque and M. Boillot, Water condensation in gas distribution plates of PEMFCs: flow and removal from the grooved patterns of the plates, *6th ECCE* – Copenhagen, Denmark, 16-21 September 2007.
- [Borole,2009] A. P. Borole, C. Y. Hamilton, D. S. Aaron and C. Tsouris, Investigating microbial fuel cell bioanode performance under different cathode conditions, *Biotechnology Progress*, Vol. 25:6 (2009), pp. 1630–1636.
- [Bréque,2008] F. Breque, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube and K.P. Adzakpa, PEM Fuel cell optimal operating current analysis versus flooding and drying, *NHA Annual Hydrogen Conference* – Sacramento, USA, 30 March – 3 April 2008.
- [Bréque,2009] F. Breque, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, K.P. Adzakpa and A. Poulin, PEM Fuel cell optimal humidification analysis versus hydrogen supply modes (dead-end and flow-through), *17th WHEC* – Brisbane, Australia, 15 - 19 June 2009.
- [Bréque,2010] F. Brèque, J. Ramousse, Y. Dubé, K. Agbossou and K.P. Adzakpa, Sensibility study of flooding and drying issues to the operating conditions in PEM fuel cells, *International Journal of Energy and Environment*, Vol. 1:1 (2010), pp. 1-20.
- [Cazier,2015] E. A. Cazier, E. Trably, J. P. Steyer and R. Escudie, Biomass hydrolysis inhibition at high hydrogen partial pressure in solid-state anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, Vol. 190 (2015), pp. 106–113.
- [Chupin,2008] S. Chupin, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, S. Didierjean and G. Maranzanna, Feeding Gas Strategies (Co- And Counter-Flow) Comparison Through a PEM Fuel Cell Pseudo 2D Diphasic Water Model, *6th International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference* – Denver, USA, 16 - 18 June 2008.
- [Costamagna,2001] P. Costamagna, Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells. *Chemical Engineering Science*, Vol. 56 (2001), pp. 323-332.

- [Doss,2006] N. Doss, J. Ramousse, P. Carre, C. Bonnet and F. Lopicque, Removal of liquid water from PEMFC: effect of the bipolar plate design, *ISE 2006* – Edinburgh, UK, 27 August - 1 September 2006.
- [Franks,2008] A. E. Franks, K. P. Nevin, H. Jia, M. Izallalen, T. L. Woodard and D. R. Lovley, Novel strategy for three-dimensional real-time imaging of microbial fuel cell communities: Monitoring the inhibitory effects of proton accumulation within the anode biofilm, *Energy & Environmental Science*, Vol. 2 (2008), pp. 113–119.
- [Freguia,2008] S. Freguia, K. Rabaey, Z. Yuan and J. Keller, Syntrophic processes drive the conversion of glucose in microbial fuel cell anodes, *Environmental Science & Technology*, Vol. 42 (2008), pp. 7937–7943.
- [Fuller,1993] T. F. Fuller and J. Newman, Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140 (1993), pp. 1218-1225.
- [Heijnen,1992] J. J. Heijnen, M. C. M. van Loosdrecht and L. Tijhuis, A black box mathematical model to calculate auto- and heterotrophic biomass yields based on Gibbs energy dissipation, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 40 (1992), pp. 1139–1154.
- [Heijnen,2010] J. J. Heijnen and R. Kleerebezem, *Bioenergetics of Microbial Growth*, in Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2010.
- [Hunatsu,1994] J. T. Hunatsu, M. Mizuhata and H. Takenaka, Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor. *Electrochem. Soc.*, Vol. 141:6 (1994), pp. 1493-1498.
- [Jain,2011] A. Jain, G. Gazzola, A. Panzera, M. Zanoni and E. Marsili, Visible spectroelectrochemical characterization of *Geobacter sulfurreducens* biofilms on optically transparent indium thin oxide electrode, *Electrochimica Acta*, Vol. 56 (2011), pp. 10776–10785.
- [Kerres,2001] J.A. Kerres, Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, Vol. 185 (2001), pp. 3-27.
- [Kircheva,2015] N. Kircheva, J. Outin, G. Perrier, J. Ramousse, G. Merlin and E. Lyautey, Bio-electrochemical characterization of air-cathode microbial fuel cells with microporous polyethylene/silica membrane as separator, *Bioelectrochemistry*, Vol. 106:A (2015), pp. 115-24.
- [Lepage,2014] G. Lepage, G. Perrier, J. Ramousse and G. Merlin, First steps towards a constructal Microbial Fuel Cell. *Bioresource Technology*, Vol. 162 (2014), pp. 123–128.
- [Lottin,2009] O. Lottin, B. Antoine, T. Colinart, S. Didierjean, G. Maranzana, C. Moyne and J. Ramousse, Modelling of the operation of Polymer Exchange Membrane Fuel Cells in the presence of electrodes flooding, *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 48:1 (2009), pp. 133-145.
- [Maggio,2001] G. Maggio, V. Recupero and L. Pino, Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach. *Journal of Power Sources*, Vol. 101 (2001), pp. 275-286.
- [Malvankar,2012] N. S. Malvankar, J. Lau, K. P. Nevin, A. E. Franks, M. T. Tuominen and D. R. Lovley, Electrical Conductivity in a Mixed-Species Biofilm, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 78 (2012), pp. 5967–5971.
- [Marcus,2007] A. Kato Marcus, C. I. Torres and B. E. Rittmann, Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 98 (2007), pp. 1171–1182.
- [Monod,1942] J. Monod. *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*, PhD thesis, Université de Paris, France, 1942.
- [Murray,1926] C. D. Murray, The physiological principle of minimum work: II. Oxygen exchange in capillaries. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 12:5 (1926), pp. 299–304.

- [Neubrand,1999] W. Neubrand, *Modellbildung und Simulation von Elektro Membranverfahren*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 1999.
- [Okada,1998] T. Okada, G. Xie and M. Meeg. Simulation of water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem. Acta*, Vol. 43 (1998), pp. 14-15.
- [Patil,2011] S. A. Patil, F. Harnisch, C. Koch, T. Hübschmann, I. Fetzer, A. A. Carmona-Martínez, S. Müller, and U. Schröder, Electroactive mixed culture derived biofilms in microbial bioelectrochemical systems: The role of pH on biofilm formation, performance and composition, *Bioresource Technology*, Vol. 102 (2011), pp. 9683–9690.
- [Picot,1998] D. Picot, R. Metkemeijer, J. J. Beziau and L. Rouveyre, Impact of water symmetry factor on humidification and cooling strategies for PEM fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, Vol. 75 (1998), pp. 251-260.
- [Ramousse,2005] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean and D. Maillet, Modelling of heat, mass and charge transfers in a PEMFC single cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 145:2 (2005), pp. 416-427.
- [Ramousse,2007] J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, and D. Maillet, Thermal fields and saturation discussion in a PEMFC single cell, *Hydrogen & Fuel Cells 2007 – Vancouver, Canada, 29 April - 2 May 2007*.
- [Ramousse,2008] J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin and D. Maillet, Estimation of the effective thermal conductivity of carbon felts used as PEMFC Gas Diffusion Layers, *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 47:1 (2008), pp. 1-6.
- [Ramousse,2009a] J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin and D. Maillet, Heat sources in Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 192:2 (2009), pp. 435-441.
- [Ramousse,2009b] J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube and M. Fournier, Analysis of anodic and cathodic purges management in PEM fuel cells, *17th WHEC – Brisbane, Australia, 15 - 19 June 2009*.
- [Ramousse,2009c] J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, F. Breque and G.-P. Picher-Martel, Modeling of the transient diphasic mass transport effects on voltage in a PEMFC single cell, *17th WHEC – Brisbane, Australia, 15 - 19 June 2009*.
- [Ramousse,2010a] J. Ramousse, K.P. Adzakpa, Y. Dubé, K. Agbossou, M. Fournier, A. Poulin and M. Dostie, Local voltage degradations (drying and flooding) analysis through 3D stack thermal modeling, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Vol. 7:4 (2010).
- [Renslow,2013] R. Renslow, J. Babauta, A. Kuprat, J. Schenk, C. Ivory, J. Fredrickson and H. Beyenal, Modeling biofilms with dual extracellular electron transfer mechanisms, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15:44 (2013).
- [Reucroft,2002] P. J. Reucroft, D. Rivin and N. S. Schneider. Thermodynamics of Nafion – vapor interactions. I. water vapor. *Polymer*, Vol. 43 (2002), pp. 5157-5161.
- [Sabre,2007] R. Sabre. *Plans d'expériences - Méthode de Taguchi*. Techniques de l'ingénieur - Réf : F1006 v1, 2007.
- [Singh,1999] D. Singh, D.M. Lu and N. Djilali. A two-dimensionnal analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Eng. Sci.*, Vol. 37 (1999), pp. 431-452.
- [Slade,2002] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph and F.C. Walsh, Ionic conductivity of an extruded nafion 1100 ew series of membranes. *Journal of the electrochemical Society*, Vol. 149:12 (2002), pp. 431-452.
- [Springer,1991] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138:8 (1991), pp. 2334-2342.

[Sun,2015] D. Sun, S. Cheng, A.Wang, F. Li, B. E. Logan and K. Cen, Temporal-Spatial Changes in Viabilities and Electrochemical Properties of Anode Biofilms, *Environmental Science & Technology*, Vol. 49 (2015), pp. 5227–5235.

[Thampan,2000] T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang and D. Ravindra. Modeling of conductive transport in proton exchange membranes for fuel cells. *Journal of electrochemical Society*, Vol. 147:9 (2000), pp. 3242-3250.

[Torres,2010] C. I. Torres, A. K. Marcus, H.-S. Lee, P. Parameswaran, R. Krajmalnik-Brown and B. E. Rittmann, A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode respiring bacteria, *FEMS microbiology reviews*, Vol. 34 (2010), pp. 3–17.

[Van Hees,1965] W. Van Hees, A bacterial methane fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 112:3 (1965), pp. 258-262.

[Zawodzinski,1991] T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Silerud and S. Gottesfeld. Determination of water diffusion coefficient in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *J. Phys. Chem.*, Vol. 95 (1991).

[Zawodzinski,1995] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio and S. Gottesfeld. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, Vol. 40:3 (1995), pp. 297-302.

Systemes thermiques

Introduction

Les systemes de conversion d'energie thermique repondent aux deux principaux objectifs suivants : valorisation de rejets d'energie thermique en energie noble (Mode Moteur) et transformation d'un flux thermique a un niveau de temperature souhaite (pour le chauffage ou le refroidissement) a l'aide d'energie noble (Mode Pompe a Chaleur). Le recours a ce type de conversion est fondamental du fait des besoins importants en chaleur (et froid) de nos societes et de l'objectif de valorisation de rejets d'energie thermique fatale. Les systemes dithermes, deja largement mis en oeuvre, sont ainsi voues a se developper en reponse aux enjeux croissants lies a la rationalisation de l'utilisation de l'energie, notamment au vu des opportunités offertes par les nouvelles technologies emergentes de conversion d'energie thermique.

Classiquement, ces systemes sont qualifiés de systemes dithermes, car deux thermostats de temperatures distinctes (au minimum) sont necessaires a leur fonctionnement. En respectant la convention algebrique utilisee en genie mecanique (flux comptés positivement quand ils sont reçus par le systeme et negativement quand ils sont extraits du systeme), les systemes dithermes peuvent être representés a l'aide du schéma presenté sur la figure 3.1. Cette representation generale permet de caracteriser l'ensemble des systemes dithermes par une description unifiée.

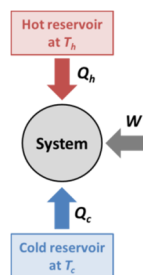


Figure 3.1. Systeme ditherme

Ce chapitre presentera dans un premier temps une reflexion generale portant sur une representation graphique originale des conditions de fonctionnement des systemes dithermes sous la forme de diagramme ternaire. Par la suite, les differents systemes étudiés dans mes travaux seront détaillés, a savoir :

- Les systemes thermoélectriques, principalement en mode Pompe a Chaleur pour des applications dans le bâtiment,
- Les moteurs Stirling, pour la valorisation de rejets de chaleur basse temperature (<120°C) en électricité,
- Les machines a absorption, systemes trithermes qui permettent de diminuer le recours a l'energie noble pour répondre a un besoin d'energie thermique a une temperature différente (chauffage/refroidissement).

L'ensemble des études réalisées, portant sur la modélisation et l'analyse thermodynamique des divers systemes étudiés, s'inscrivent dans une démarche d'amélioration de l'efficacité, afin de

répondre à un besoin spécifique en limitant l'énergie utile (en quantité et en qualité) nécessaire à cette conversion. Ces travaux ont alors permis de dégager différentes voies pour l'optimisation des performances de ces systèmes, qui seront détaillés dans la suite.

Diagramme ternaire des systèmes dithermes

Etude non financée

Les réflexions menées lors de mes travaux de recherche, associées aux questionnements pédagogiques liés à l'enseignement de la thermodynamique, m'ont mené à suggérer une représentation graphique originale pour l'analyse des systèmes dithermes sous la forme d'un diagramme ternaire (q_h, q_c, w) . Cette représentation permet une approche synthétique des modes de fonctionnement des systèmes assurant une conversion d'énergies thermiques en énergie mécanique (ou électrique). Grâce à l'utilisation d'axes normés, une interprétation intuitive des conditions de fonctionnement des systèmes dithermes et de leur efficacité de conversion énergétique est rendue possible via l'introduction des coordonnées polaires. Ce travail prospectif de fond a donné lieu à deux communications [Ramousse,2016b], [Ramousse,2018a].

Représentation

En s'appuyant sur la représentation de la Figure 3.1, les flux d'énergies spécifiques échangés par tout système ditherme sont liés par les lois de la thermodynamique qui se réduisent dans ce cas aux expressions suivantes :

$$1^{\text{er}} \text{ principe} \quad q_h + q_c + w = 0 \quad (3.1)$$

$$2^{\text{nd}} \text{ principe} \quad \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} + \sigma = 0 \quad (3.2)$$

Les énergies spécifiques sont considérées ici afin de généraliser l'approche aux systèmes décrivant un cycle ou fonctionnant en régime permanent. L'équation (3.1) suggère que l'ensemble des systèmes dithermes peut être représenté dans le plan qu'elle définit. Les axes q_h , q_c et w forment ainsi un angle de $2\pi/3$ entre eux, tel que présentés sur la Figure 3.2. Le rapport des températures des réservoirs est noté $\theta = T_f/T_c$ dans la suite.

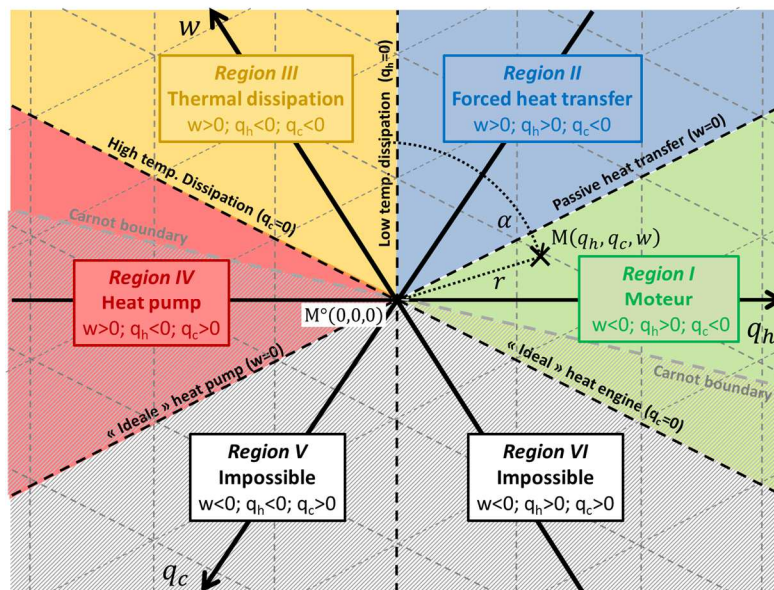


Figure 3.2. Diagramme ternaire des systèmes dithermes (limite de Carnot pour $\theta = 0,25$).

Six modes de fonctionnement distincts peuvent être mis en évidence, en fonction des signes des flux énergétiques échangés avec le système :

- **Région I :** Moteur thermique $w < 0, q_h > 0, q_c < 0$
 Dans ces conditions, le système convertit en travail (moteur, $w < 0$) une part de l'énergie thermique échangée entre la source chaude ($q_h > 0$) et le puits froid ($q_c < 0$).
- **Région II :** Transfert thermique forcé $w > 0, q_h > 0, q_c < 0$
 Dans ce mode opératoire, le système dissipe du travail (récepteur, $w > 0$) pour intensifier le transfert de chaleur d'une source chaude ($q_h > 0$) vers un puits froid ($q_c < 0$). Ce mode est couramment utilisé dans les échangeurs de chaleur en convection forcée : le transfert thermique passif est augmenté à l'aide du travail fourni au système pour lutter contre les pertes de charges des fluides débitants.
- **Région III :** Dissipation thermique $w > 0, q_h < 0, q_c < 0$
 Pour ce mode opératoire, le système convertit le travail reçu (récepteur, $w > 0$) en chaleur cédée aux puits chaud ($q_h < 0$) et froid ($q_c < 0$). Aucune source de chaleur n'est mise en jeu dans ce mode opératoire.
- **Région IV :** Pompe à Chaleur $w > 0, q_h < 0, q_c > 0$
 Dans ce cas, le système fonctionne en récepteur ($w > 0$) pour transférer de la chaleur d'une source à basse température ($q_c > 0$) à un puits à haute température ($q_h < 0$). Ce mode est classiquement utilisé dans les machines frigorifiques et les pompes à chaleur.
- **Région V :** Impossible $w < 0, q_h < 0, q_c > 0$
 Ce mode opératoire n'est pas possible en vertu du second principe de la thermodynamique (eq. 2), quels que soient les potentiels thermiques des thermostats considérés.
- **Région VI :** Impossible $w < 0, q_h > 0, q_c > 0$
 De même que pour la Région IV, le second principe de la thermodynamique interdit ce mode de fonctionnement.

Les modes opératoires possibles se réduisent donc aux quatre Régions I à IV. Cette représentation met ainsi en évidence deux modes dissipatifs (Transfert de chaleur forcé et Dissipation thermique), en complément des deux modes (potentiellement) réversibles classiquement étudiés (Moteur et Pompe à Chaleur). La continuité de la représentation est confirmée par la qualification des interfaces entre deux modes de fonctionnement adjacents (Figure 3.2).

L'application du second principe (Eq. 3.2) permet de limiter les conditions de fonctionnement relativement aux températures des thermostats considérés. Dans le cas d'un fonctionnement réversible, il est possible d'introduire la limite de Carnot se traduisant par une droite passant par l'origine d'équation $\frac{q_c^C}{q_h^C} = -\frac{T_c}{T_h} = -\theta$, dont l'inclinaison est fonction des niveaux de températures des thermostats considérés. La création spécifique d'entropie, définie positive, impose que les conditions opératoires sont restreintes au demi-plan supérieur à cette limite de Carnot.

Cette représentation est inspirée du diagramme de Raveau [Pérez,2001], [Lhuillier,1992], [Wiki_Raveau], où les systèmes dithermes sont représentés dans un repère orthonormé (q_h, q_c), qui a été généralisé au cas multi-sources par Alefeld et Rademacher [Alefeld,1993]. L'intérêt de la

représentation proposée repose sur le fait que les trois axes utilisés sont normés ce qui assure une interprétation facilitée par l'introduction des coordonnées polaires. Il convient également de citer les travaux de Borel et Favrat [Borel,2010] où les cycles dithermes sont représentés dans un plan orthonormé, dont les axes sont définis par le rapport des températures des thermostats et le rapport des énergies travail et chaleur reçus par le système. Cette représentation adimensionnelle, basée sur l'approche exergetique, suppose que l'un des deux thermostats du système est l'environnement à T_0 , ce qui induit des discontinuités dans la représentation (pour le mode Moteur, principalement).

De plus, cette représentation invite à repenser la définition des rendements énergétiques de conversion de tels systèmes. Du fait de la complémentarité des modes Moteur et Pompes à chaleur, il est proposé de dissocier l'expression de l'efficacité de conversion en fonction de la nature du thermostat chaud (source ou puits de chaleur), de la façon suivante :

- Pour une source chaude ($q_c > 0$)
$$\eta_{q_{h+}} = \frac{-w}{q_h} = 1 - \theta - \frac{\sigma T_c}{q_h} \quad (3.3)$$

- Pour un puits chaud ($q_c < 0$)
$$\eta_{q_{h-}} = 1 - \eta_{q_{h+}} = \frac{q_c}{-q_h} = \theta + \frac{\sigma T_c}{q_h} \quad (3.4)$$

Ces expressions confirment qu'une augmentation de création d'entropie dans le système se traduit par une diminution de son efficacité de conversion. L'expression non conventionnelle du rendement dans le cas d'un puits chaud se relie aisément aux Coefficients de Performance couramment utilisés :

$$\eta_{q_{h-}} = \frac{COP_c}{COP_h} \quad COP_c = \frac{q_c}{w} = \frac{\eta_{q_{h-}}}{1 - \eta_{q_{h-}}} \quad COP_h = \frac{-q_h}{w} = COP_c + 1 = \frac{1}{1 - \eta_{q_{h-}}} \quad (3.5)$$

Ces définitions garantissent des valeurs de rendement comprises entre 0 et 1 pour les deux modes de fonctionnement réversibles qui décroissent jusqu'à des valeurs négatives pour les deux modes de fonctionnement dissipatifs, tel que présenté sur la Figure 3.3. Il en résulte une symétrie selon la perpendiculaire à l'axe q_h .

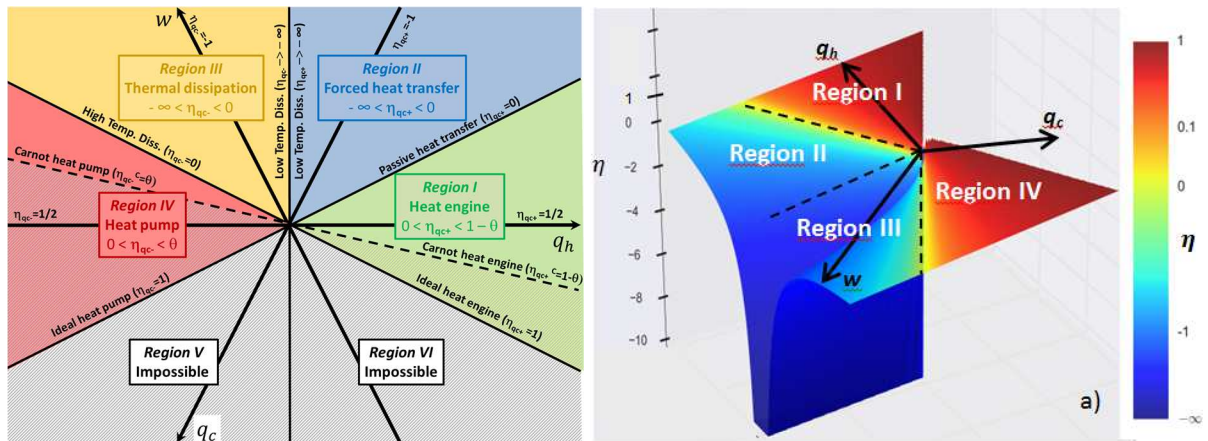


Figure 3.3. Rendement de conversion énergétique des systèmes dithermes. a) Représentation schématique 2D. b) Représentation 3D.

Introduction des coordonnées polaires

Le principal intérêt de cette représentation repose sur l'introduction des coordonnées polaires permettant une interprétation simplifiée du fait des axes normés utilisés (contrairement à la représentation de Raveau [Pérez,2001], [Lhuillier,1992], [Wiki_Raveau] où l'axe w n'est pas normé). Les conditions opératoires d'un système $M(q_h, q_c, w)$ peuvent alors être décrites à partir du rayon r

par rapport à l'origine $M^o(0,0,0)$ et de l'angle α formé à partir de la perpendiculaire à l'axe q_h , tels qu'introduits sur la Figure 3.2.

Par analyse trigonométrique, l'expression suivante du rayon r est obtenue :

$$r_M^2 = q_h^2 + \left(\frac{q_c - w}{\sqrt{3}}\right)^2 = q_c^2 + \left(\frac{w - q_h}{\sqrt{3}}\right)^2 = w^2 + \left(\frac{q_h - q_c}{\sqrt{3}}\right)^2 \quad (3.6)$$

En distinguant les flux d'énergie en fonction de leur signe respectif (fourni au système si positif et rejeté par le système si négatif), le rayon peut alors être interprété comme la somme quadratique des énergies entrante et sortante du système :

$$r_M^2 = e_{in}^2 + e_{out}^2 \quad (3.7)$$

Où $e_{in/out}$ correspond soit à la seule énergie mise en jeu dans le sens considéré, soit à la différence des énergies de même direction, divisé par $\sqrt{3}$. Ce coefficient est lié à l'angle de $2\pi/3$ entre les axes. Ainsi, le rayon est relatif aux intensités des énergies mises en jeu pour le point de fonctionnement considéré. Plus le rayon est grand, plus les flux d'énergies utiles à son fonctionnement sont importants.

La définition de l'angle α implique les relations trigonométriques suivantes :

$$\sin \alpha = \frac{q_h}{r} \quad \text{et} \quad \cos \alpha = \frac{w - q_c}{\sqrt{3}r} \quad (3.8)$$

Le mode opératoire est ainsi directement déduit de l'angle α :

- $\alpha \in [\pi/3; 2\pi/3]$ Region I – Mode Moteur
- $\alpha \in [0; \pi/3]$ Region II – Mode Transfert de chaleur forcé
- $\alpha \in [-\pi/3; 0]$ Region III – Mode Dissipation thermique
- $\alpha \in [-2\pi/3; -\pi/3]$ Region IV – Mode Pompe à Chaleur

On peut également montrer que l'angle α est directement lié au rendement énergétique du point de fonctionnement considéré :

$$\tan|\alpha| = \frac{\sqrt{3}}{1 - 2\eta_i} \quad (3.9)$$

Avec $\eta_i = \eta_{q_{c+}}$ pour $\alpha \in [0; 2\pi/3]$ et $\eta_i = \eta_{q_{c-}}$ pour $\alpha \in [-2\pi/3; 0]$.

L'angle α peut aussi être exprimé en fonction du rapport de températures des thermostats θ et de la création d'entropie σ comme suit :

$$\tan \alpha = \frac{\sqrt{3}}{2\theta - 1 + 2\frac{\sigma T_c}{q_h}} \quad (3.10)$$

La limite de Carnot (pour $\sigma = 0$) s'exprime alors comme une fonction du rapport de température des thermostats θ :

$$\tan \alpha^c = \frac{\sqrt{3}}{2\theta - 1} \quad \text{avec} \quad \alpha_{q_{h+}}^c \in [\pi/3; 2\pi/3] \quad \text{et} \quad \alpha_{q_{h-}}^c \in [-2\pi/3; -\pi/3] \quad (3.11)$$

Ce résultat confirme que la limite de Carnot peut être représentée par une droite dont la pente est fixée par le rapport de température des thermostats (avec $\alpha_{q_{h+}^C} = \alpha_{q_{h-}^C} + \pi$).

Conclusions et Perspectives

Cette représentation graphique, générale et intuitive, peut se révéler d'une grande aide pour l'étude et l'analyse des conditions opératoires des systèmes thermodynamiques dithermes. Les différents modes opératoires possibles, répartis dans des secteurs d'angle $\pi/3$, sont identifiés et qualifiés. Le second principe réduit les possibilités de fonctionnement au demi-plan supérieur, délimité par la limite de Carnot, fonction des températures de réservoirs. Par ailleurs, l'utilisation des coordonnées polaires, facilitée par l'emploi d'axes normés, assure une interprétation graphique plus aisée : le rayon peut ainsi être interprété comme la somme quadratique des énergies entrante et sortante du système et l'angle est directement lié à l'efficacité de conversion énergétique du point de fonctionnement étudié. L'analyse graphique du fonctionnement de ces systèmes dithermes s'en trouve ainsi grandement facilitée, tel que détaillée dans [Ramousse,2016b] et [Ramousse,2018a]. L'influence des exo-irréversibilités (résistances thermiques entre le système et ses réservoirs) a également pu être représentée, permettant ainsi de retrouver graphiquement le rendement à travail maximal en mode Moteur, mis en évidence à l'aide de différentes approches par Chambadal [Chambadal,1957], Novikov [Novikov,1958] et Curzhon-Ahlborn [Curzon,1975]. Une illustration de l'application de cette représentation dans le cas des systèmes thermoélectriques, permettant d'établir des abaques pour le fonctionnement de ces systèmes, est donné dans [Ramousse,2018b] et introduit dans le chapitre dédié suivant. Ce travail récent représente ainsi une ouverture sur de nombreuses perspectives, tant sur le plan théorique que pratique, par une description générique du comportement et des performances des systèmes thermodynamiques. Cette première description mérite encore d'être approfondie pour généraliser sa portée.

Une des principales pistes de réflexion à approfondir porte sur l'extension de cette approche à tout système thermodynamique échangeant de l'énergie (sous différente forme) μ_+J_+ et μ_-J_- avec deux réservoirs aux potentiels thermodynamiques μ_+ et μ_- , en s'appuyant sur la description Force-Flux de la Thermodynamique des Processus Irréversibles présentée dans le chapitre 1. Par analogie entre le potentiel thermique ($-1/T$) et le potentiel thermodynamique μ et entre les flux d'énergies J_Q et μJ , le système doit pouvoir être représenté dans un diagramme ternaire (μ_+J_+, μ_-J_-, w) de façon similaire. Les modes opératoires correspondants seront alors :

- **Région I :** Moteur $w < 0, \mu_+J_+ > 0, \mu_-J_- < 0$
 Dans ces conditions, le système convertit en travail (moteur, $w < 0$) une part de l'énergie échangée entre la source à potentiel élevé ($J_+h_+ > 0$) et le puits à potentiel bas ($J_-h_- < 0$). Ce type de fonctionnement peut se retrouver dans les applications de type Piles à combustibles ou Turbine, par exemple.
- **Région II :** Transfert forcé $w > 0, \mu_+J_+ > 0, \mu_-J_- < 0$
 Dans ce mode opératoire, le système dissipe du travail (récepteur, $w > 0$) pour intensifier le transfert d'énergie d'une source à potentiel élevé ($J_+h_+ > 0$) vers un puits à potentiel bas ($J_-h_- < 0$). On retrouve ce fonctionnement pour tout système actif où les transferts énergétiques sont intensifiés à l'aide d'un travail extérieur (écoulement forcé, transfert en lit fluidisé...)

- **Région III :** Dissipation $w > 0, \quad \mu_+ J_+ < 0, \quad \mu_- J_- < 0$
 Pour ce mode opératoire, le système convertit le travail reçu (récepteur, $w > 0$) en énergie cédée aux deux puits à potentiel élevé ($J_+ h_+ < 0$) et à potentiel bas ($J_- h_- < 0$). Aucune source n'est mise en jeu dans ce mode opératoire. Ce mode de fonctionnement reste à qualifier dans ce cas plus général...

- **Région IV:** Pompe $w > 0, \quad \mu_+ J_+ < 0, \quad \mu_- J_- > 0$
 Dans ce cas, le système fonctionne en récepteur ($w > 0$) pour transférer l'énergie d'une source à bas potentiel ($J_- h_- > 0$) à un puits à potentiel élevé ($J_+ h_+ < 0$). Ce mode est utilisé dans les pompes hydrauliques ou dans les systèmes électrochimiques de type électrolyseur.

Cette réflexion s'inspire de l'analogie du gaz d'électron (ou gaz de Fermi) proposée dans le cas des systèmes thermoélectriques dans [Goupil,2011].

Thermoélectricité

Principe et Phénomènes

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence par les travaux de Seebeck [Seebeck,1821], Peltier [Peltier,1834] et Thomson [Thomson,1854] dans la première moitié du 19^{ème} siècle.

- Effet Seebeck : une différence de potentiel électrique apparaît à la jonction de deux matériaux conducteurs soumis à un gradient de température.
- Effet Peltier : un dégagement (ou absorption) de chaleur se produit à la jonction de deux matériaux conducteurs traversés par un courant électrique.
- Effet Thomson : un matériau soumis à une tension électrique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est engendré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur.

Ces effets, impliquant une conversion d'énergie thermique en énergie électrique (ou inversement), sont utilisés pour de nombreuses applications, allant du capteur de température (thermocouple) à des applications de refroidissement ou de génération électrique, avec un champ applicatif très large [Champier,2017], [Ando Junior,2018], [Zhao,2014] et [Enescu,2014].

Une large gamme de matériaux thermoélectriques (mono ou poly cristallins, couches minces, composites) a été explorée afin d'identifier les plus prometteurs (Figure 3.4). Les propriétés thermoélectriques de ces matériaux sont déterminées par le facteur de mérite ZT , défini comme suit [Ioffe,1957] :

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \lambda} \tag{3.12}$$

Avec α le coefficient Seebeck [$V.K^{-1}$], ρ la résistivité électrique [$\Omega.m^{-1}$] et λ la conductivité thermique [$W.m^{-1}.K^{-1}$]. Un bon matériau thermoélectrique devra donc simultanément présenter un coefficient Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique (ou faible résistance électrique) et une faible conductivité thermique. En effet, les transferts thermique et électrique par conduction au sein du matériau sont à l'origine de dégradation de performances, comme nous le verrons dans le chapitre sur la modélisation de ces systèmes. Ces propriétés étant fonction de la température, il convient de sélectionner le couple de matériaux en fonction de la gamme de température de fonctionnement désiré.

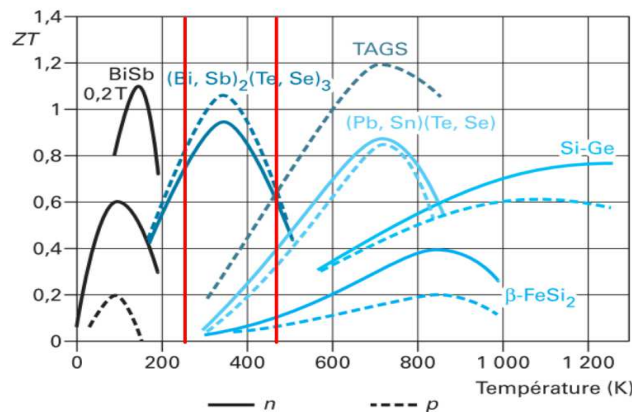


Figure 3.4. Facteur de mérite de différents matériaux thermoélectriques [Lenoir,2016].

Les recherches actuelles ont permis de dégager différentes voies pour l'amélioration des performances de conversion de ces matériaux [Zhou,2018] : réduction de la conductivité thermique du réseau grâce notamment à la nano structuration, amélioration des propriétés de transport électronique par l'optimisation de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge.

Les couples ainsi identifiés sont souvent mis en œuvre sous forme de plots parallélépipédiques (caractérisés par leur hauteur et leur section dans le sens des flux électrique et thermique) assemblés en modules thermoélectriques (Figure 3.5) afin de répondre aux applications mettant en jeu des densités de flux importantes. Les couples de semi-conducteurs sont ainsi associés électriquement en série et thermiquement en parallèle afin de sommer les effets thermoélectriques pour des niveaux de température donnés. Un substrat, généralement en céramique, est utilisé afin d'assurer l'isolation électrique entre les couples thermoélectriques et la tenue mécanique du module. Cette modularité de mise en œuvre offre un large panel de géométrie et de puissance (thermique et électrique) garant d'une intégration optimale en fonction de l'application visée (Figure 3.5).

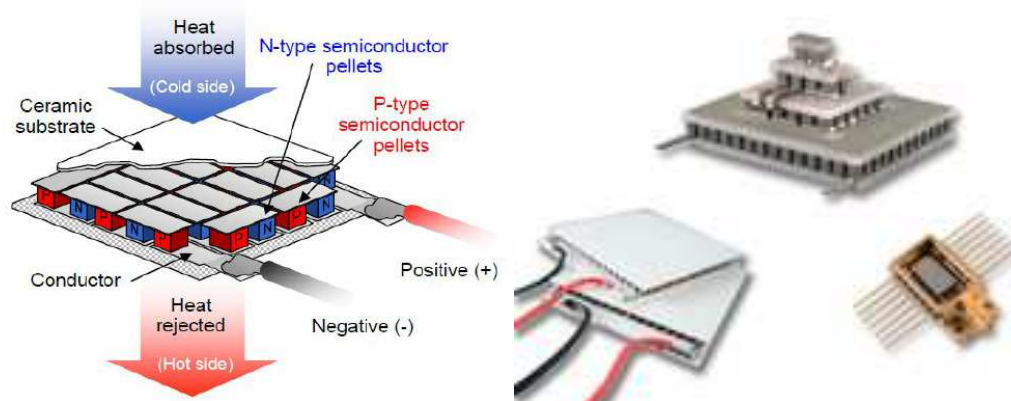


Figure 3.5. Modules thermoélectriques [Bell,2008] [AMSTechnology].

Pour répondre à des applications mettant en jeu de larges gradients de température (principalement en mode générateur électrique), l'association de différents couples de semi-conducteurs au sein d'un même plot (module segmenté) permet d'optimiser les performances du système [Saber,2002] au vu de la dépendance des facteurs de mérite des matériaux avec la température (figure 3.4). Une autre solution proposée vise à superposer des modules composés d'un nombre de couples variables (décroissant depuis la face chaude jusqu'à la face froide) afin de limiter le gradient thermique dans chacun des sous-module composant le module multi-étagé [Xuan,2002].

Grâce aux développements de matériaux thermoélectriques de plus en plus performants, cette technologie tend à devenir compétitive avec les pompes à chaleur classiques à compression mécanique. De plus, plusieurs avantages jouent en sa faveur : l'absence de compresseur et de fluide réfrigérant leur garantissant une grande fiabilité (faible maintenance nécessaire) en plus d'être respectueux de l'environnement. De plus, la grande modularité de mise en œuvre leur confère la possibilité d'une intégration avancée, particulièrement en environnement contraint.

Toutefois leur application est encore limitée à des marchés de niche, du fait du coût des matériaux utilisés, des difficultés de mise en œuvre sous forme de modules (contacts électriques et thermiques vis-à-vis des dilatations thermiques différentielles des matériaux utilisés) et de leur relative faibles

performances de conversion. Du fait de la disponibilité relativement faible des modules dédiés aux applications à haute température, limitant de fait les applications en mode générateur, mes travaux se sont concentrés sur les applications de type pompe à chaleur pour l'habitat, mettant en jeu de faibles gradients de température (autour de la température ambiante). Dans ces conditions, l'utilisation de modules thermoélectriques à base de Tellure de Bismuth (Bi_2Te_3), largement répandus sur le marché, s'avère particulièrement adaptée. Ce type d'application, où les contraintes d'encombrement sont faibles, ouvre la porte à des dimensionnements innovants des modules thermoélectriques (modules ou panneaux de grande surface) en réduisant les densités de flux thermiques mises en jeu. Cette approche novatrice sera introduite plus en détail dans la suite.

Pour les applications visées, une première étape a consisté à valider les approches de modélisation par comparaison. Dans un second temps, mes travaux ont porté sur le dimensionnement du module thermoélectrique et des échangeurs de chaleur associés afin d'augmenter les performances de conversion des systèmes visés. En parallèle, de nombreuses réflexions ont été menées autour des problématiques de gestion et d'intégration de ces systèmes. Ces différents points sont développés dans les sections suivantes.

Modélisation

Projet PR CNRS OTOGETH

En vue de proposer une description appropriée de ces systèmes, il convient dans un premier temps de qualifier la pertinence des approches de modélisation proposées dans la littérature. On peut distinguer les quatre principales approches suivantes, classées par ordre de complexité :

- Modèle basé sur une résolution analytique des équations [Chakraborty,2006], supposant les coefficients thermoélectriques constants, qui permet d'explicitier le champ de température et des flux de chaleur dans la hauteur de la jambe thermoélectrique.
- Modèles simplifiés standards, couramment utilisés [Ioffe,1957], [Chen,2005], [Chen,2008], [Hsiao,2010], [Khattab,2006], [Dai,2003], [Yu,2007], [Khire,2005]. Ces modèles reposent sur les bilans macroscopiques des flux de chaleur aux bornes du couple thermoélectrique. Seul ce modèle sera explicité dans la suite du fait de son utilisation privilégiée dans les travaux réalisés. Une version améliorée [Burshtein,1957], [Moizhes,1960], [Jincan,1996], incluant l'effet Thomson et une meilleure évaluation des coefficients thermoélectriques en fonction de la température, a également été considéré.
- Un modèle discrétisé dans la hauteur reposant sur l'analogie entre les transferts thermiques et électriques [Fraisse,2010], intégrant la variation des coefficients thermoélectriques en fonction de la température. L'inertie thermique est également prise en compte par l'introduction de capacités thermiques à chaque nœud de discrétisation.
- Et une modélisation numérique basée sur la méthode des éléments finis, sous ANSYS [Saber, 2002], [Antonova,2005], [Madenci,2006]. Ce type de modélisation permet une résolution fine des équations sur un grand nombre de mailles et servira de référence suite à la validation à partir de résultats expérimentaux [Chen,2011]. Cet outil présente également l'avantage de pouvoir traiter le couplage avec les transferts fluidiques dans les échangeurs de chaleur.

Seules les deux dernières approches mentionnées permettent de traiter le fonctionnement transitoire de ces systèmes et sont applicables à des géométries de jambes variables avec la hauteur.

Modèle simplifié standard

Dans une première approche le comportement d'un couple thermoélectrique peut être traduit à l'aide d'un simple bilan des flux de chaleur aux jonctions chaudes et froides. Les flux de chaleur impliqués sont les effets thermoélectriques (Seebeck et Thomson), l'effet Joule et la conduction thermique depuis la face chaude vers la face froide. Pour un couple de jambes P-N thermoélectriques, ces bilans s'écrivent :

$$\dot{Q}_c = S_c I T_c - RI^2/2 - K\Delta T + \tau/2 I \Delta T \quad (3.13)$$

$$\dot{Q}_h = -S_h I T_h - RI^2/2 + K\Delta T + \tau/2 I \Delta T \quad (3.14)$$

Avec $R = \frac{L}{\sigma A}$ la résistance électrique et $K = \frac{\lambda A}{L}$ la conductance thermique, τ le coefficient Thomson (estimé à la température moyenne du matériau $T_m = (T_h + T_c)/2$) et $\Delta T = T_h - T_c$ la différence de température entre les jonctions chaude et froide.

A noter que les effets Seebeck et Thomson sur les faces chaude et froide se traduisent par une absorption ou un rejet de chaleur en fonction du signe du courant électrique. L'effet Thomson souvent négligé dans les travaux de modélisation de la littérature mérite toutefois d'être intégré dans la modélisation afin d'évaluer son impact sur les performances du système. Son influence est notamment discutée dans les travaux suivants [Huang,2005], [Sunderland,1964] et [Goupil,2011]. Ce modèle suppose également une répartition symétrique de l'effet Joule entre les faces chaudes et froides du module, hypothèse discutée et validée dans [Chen,2005], [Chakraborty,2006] et [Yamashita,2008].

En accord avec le 1er principe de la thermodynamique, la puissance électrique se déduit des flux thermiques échangés :

$$\dot{W} = -\dot{Q}_c - \dot{Q}_h = (S_h T_h - S_c T_c)I + RI^2 - \tau I \Delta T \quad (3.15)$$

Les flux d'énergie s'exprimant comme une fonction quadratique du courant électrique, la différence de potentiel s'écrit comme une fonction linéaire du courant :

$$\Delta V = \dot{W}/I = (S_h T_h - S_c T_c) + RI - \tau \Delta T \quad (3.16)$$

Les effets Seebeck et Thomson sont d'origine réversibles et les sources de dissipation sont liées à l'effet Joule et à la conduction thermique dans le matériau [Nuwayhid,2000 ; Goupil,2013]. La création d'entropie s'écrit alors :

$$S_{gen}^{TE} = \frac{RI^2}{2} \left(\frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_c} \right) + K\Delta T \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \quad (3.17)$$

Comparaison des approches de modélisation

Afin de qualifier la pertinence des différentes approches de modélisation proposées précédemment, deux cas d'étude ont été considérés (un en mode Pompe à chaleur, l'autre en mode Générateur) pour le Tellure de Bismuth. Les propriétés thermoélectriques utilisées dans cette étude sont issues de [Riffat,2006] et rappelées dans le Tableau 3.1.

Thermal conductivity	$\lambda(T) = (62605 - 277.7T + 0.431T^2)10^{-4}$	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
Electrical resistivity	$\rho(T) = (5112 + 163.4T + 0.6279T^2)10^{-10}$	[Ω.m]
Seebeck coefficient	$S(T) = (22224 + 930.6T - 0.9905T^2)10^{-9}$	[V/K]
Thomson coefficient	$\tau(T) = (930.6 - 2 * 0.9905T)10^{-9}$	[V/K]

Tableau 3.1. Propriétés thermoélectrique du Bi₂Te₃ en fonction de la température [Riffat,2006]

Les résultats obtenus en régime permanent avec les différents modèles sont présentés sur la Figure 3.6 pour comparaison (a/ en mode Pompe à chaleur pour $T_h = 300$ K et $T_c = 270$ K ; b/ en mode Générateur pour $T_h = 500$ K et $T_c = 300$ K). Ces résultats ont fait l'objet d'un article [Fraise,2013].

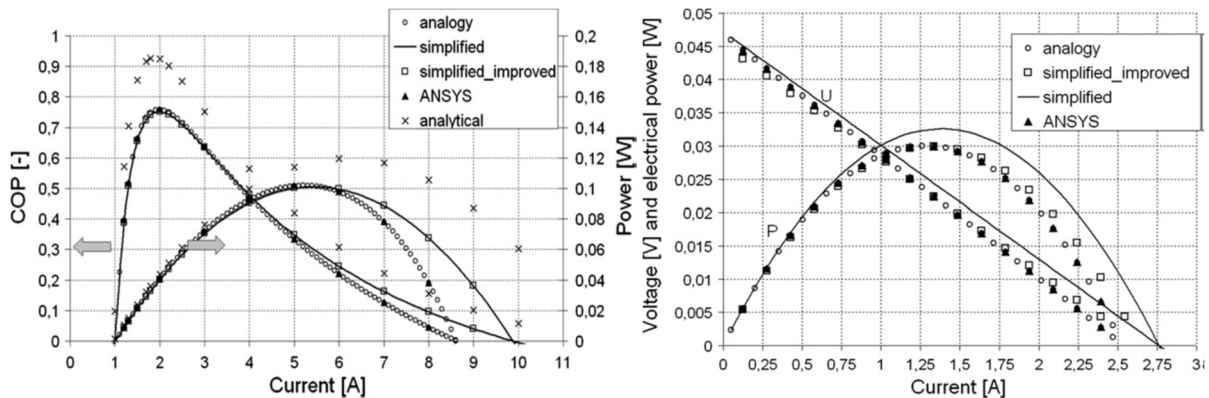


Figure 3.6. Comparaison des approches de modélisation (a/ en mode Pompe à chaleur pour $T_H = 300$ K et $T_C = 270$ K ; b/ en mode Générateur pour $T_H = 500$ K et $T_C = 300$ K).

Ces résultats ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- Une très bonne concordance est observée entre la modélisation ANSYS et le modèle analogique. Une discrétisation avec une centaine de nœuds dans la hauteur semble donc suffisante.
- L'effet Thomson est négligeable pour des différences de température faibles (mode Pompe à Chaleur), mais ne peut en revanche pas être négligé dans les applications mettant en jeu de plus forts gradients thermiques (mode Générateur). Par ailleurs, l'effet Thomson étant par définition lié à la variation du coefficient Seebeck avec la température, il n'est pas cohérent de considérer cet effet si le coefficient Seebeck est supposé constant dans la jambe thermoélectrique (calculé à la température moyenne).
- Bien que des écarts soient observés entre le modèle simplifié amélioré et la référence (ANSYS) aux forts courants, les conditions de fonctionnement optimales (COP_{max} et $P_{elec max}$) sont correctement évaluées.
- Enfin, le modèle analytique, reposant sur des valeurs de coefficients thermoélectriques constants évalués à la température moyenne, présente des écarts significatifs avec les autres approches de modélisation et ne peut donc pas être considéré comme satisfaisant.

En conclusion, on retiendra qu'il est nécessaire de correctement intégrer l'effet Thomson (notamment pour des applications en mode Générateur) et que le modèle simplifié présente des résultats satisfaisants pour une relative facilité de mise en œuvre. Ce modèle sera donc utilisé dans la suite des travaux réalisés et présentés dans ce document.

Analyse système

Etude non financée

Les systèmes thermoélectriques pouvant être assimilés à des systèmes dithermes (fonctionnant avec deux niveaux de température), il est possible de représenter leur fonctionnement dans le diagramme ternaire introduit précédemment sous la forme d'abaque paramétrée par le rapport de température des réservoirs et l'intensité électrique [Ramousse,2018b] (Figure 3.7). La représentation proposée repose sur la modélisation préalablement détaillée où le coefficient Seebeck est évalué à la température moyenne de fonctionnement T_m (égal côté chaud et côté froid) et l'effet Thomson est par conséquent négligé. La jambe thermoélectrique considérée présente les caractéristiques géométriques suivantes : longueur de $1.4 \cdot 10^{-3}$ m et section de $1.4 \cdot 10^{-6}$ m².

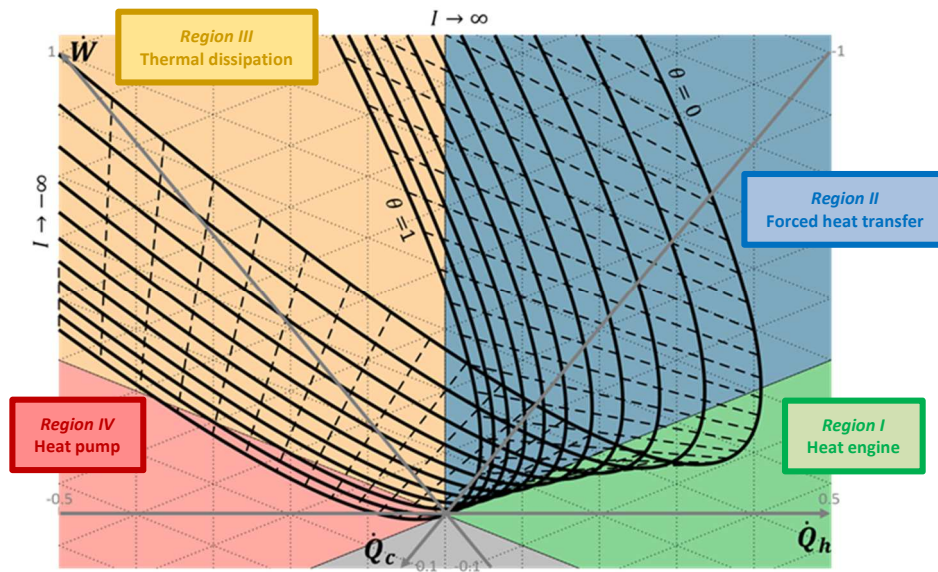


Figure 3.7. Conditions de fonctionnement d'un module thermoélectrique en fonction du courant électrique $I = [-4; 0.2; 4]$ et du rapport des températures des réservoirs $\theta = [0; 0.1; 1]$ avec $T_m = 350$ K. Les courbes en trait plein correspondent à un rapport constant des températures des réservoirs ; les traits en pointillés à un courant électrique constant.

La Figure 3.7 illustre les différents modes de fonctionnement atteints en fonction du courant et du signe des flux d'énergie en résultant. Les limites de fonctionnement de chacun des modes considérés sont clairement identifiées et se déduisent par la résolution des équations suivantes :

$$\bullet \quad \dot{W} = 0 : \quad I_{1,\dot{W}=0} = 0 \quad \text{et} \quad I_{2,\dot{W}=0} = -\frac{S\Delta T}{R} \quad (\text{i.e. } \Delta V = 0) \quad (3.18)$$

$$\bullet \quad \dot{Q}_h = 0 : \quad I_{1,\dot{Q}_h=0} = \frac{-ST_h + \sqrt{S^2T_h^2 + 2RK\Delta T}}{R} \quad \text{et} \quad I_{2,\dot{Q}_h=0} = \frac{-ST_h - \sqrt{S^2T_h^2 + 2RK\Delta T}}{R} \quad (3.19)$$

$$\bullet \quad \dot{Q}_c = 0 : \quad I_{1,\dot{Q}_c=0} = \frac{ST_c + \sqrt{S^2T_c^2 - 2RK\Delta T}}{R} \quad \text{et} \quad I_{2,\dot{Q}_c=0} = \frac{ST_c - \sqrt{S^2T_c^2 - 2RK\Delta T}}{R} \quad (3.20)$$

Il faut noter ici que le fonctionnement en mode Pompe à chaleur est conditionné par l'existence des racines dans les expressions de $I_{1,\dot{Q}_c=0}$ et $I_{2,\dot{Q}_c=0}$, soit :

$$\frac{T_c^2}{\Delta T} > \frac{2RK}{S^2} = \frac{2}{Z} \quad (3.21)$$

Si cette condition n'est pas vérifiée, le réservoir froid ne peut pas jouer le rôle d'un puits de chaleur et le système ne pourra pas fonctionner en mode Pompe à chaleur (avec $COP_c > 0$ or $COP_h > 1$).

Le fonctionnement du système peut alors être explicité en fonction de l'intensité électrique comme suit :

- $I \in]-\infty; I_{2;\dot{Q}_h=0}]$ Dissipation thermique (Région III). L'effet Joule domine dans ce cas les autres effets sur les deux faces du module (pour de forts courants négatifs).
- $I \in [I_{2;\dot{Q}_h=0}; I_{2;\dot{W}=0}]$ Transfert thermique forcé (Région II). Côté chaud, l'effet Seebeck et la conduction thermique dominant l'effet Joule.
- $I \in [I_{2;\dot{W}=0}; I_{1;\dot{W}=0}]$ Mode Moteur (Région I). Les effets Seebeck sur les faces chaude et froide du module dominant l'effet Joule et la conduction thermique.
- $I \in [I_{1;\dot{W}=0}; I_{1;\dot{Q}_h=0}]$ Transfert thermique forcé (Région II). La conduction thermique domine les effets Seebeck et Joule côté chaud (Intensité positive).
- $I \in [I_{1;\dot{Q}_h=0}; I_{2;\dot{Q}_c=0}]$ Dissipation thermique (Région III). Les effets Seebeck et Joule sont prépondérants face à la conduction thermique sur la face chaude.
- $I \in [I_{2;\dot{Q}_c=0}; I_{1;\dot{Q}_c=0}]$ Mode Pompe à chaleur (Région IV). L'effet Seebeck sur la face froide devient plus important que l'effet Joule et la conduction thermique (si l'équation 21 est satisfaite).
- $I \in [I_{1;\dot{Q}_c=0}; +\infty[$ Dissipation thermique (Région III). Les forts courants électriques impliquent un important effet Joule.

Cette analyse vient compléter celle proposée dans [Goupil,2013], avec l'équivalence suivante des modes de fonctionnement identifiés (vis-à-vis du réservoir chaud) :

- Pompe à chaleur en mode rafraîchissement (PR) : Transfert thermique forcé (Région II).
- Thermo générateur (TG) : Mode Moteur (Région I).
- Pompe à chaleur en mode chauffage (PC) : ce mode de fonctionnement couvre les modes Dissipation thermique (Région III) et Pompe à chaleur (Région IV). On notera par ailleurs que le mode Transfert thermique forcé (Région II) peut également être rencontré pour $I \in [I_{1;\dot{W}=0}; I_{1;\dot{Q}_h=0}]$ où $\dot{Q}_h > 0$.

La représentation proposée permet ainsi de détailler le mode PC, en distinguant les conditions correspondant au mode Pompe à Chaleur des modes dissipatifs (transfert thermique forcé et dissipation thermique). Il est également possible d'identifier graphiquement les conditions de fonctionnement à puissance maximum ($\dot{W} < 0$ minimum en mode Moteur et $\dot{Q}_c > 0$ maximum en mode Pompe à chaleur) et à rendement maximum (correspondant au point de fonctionnement où l'angle α est maximum).

Module TE

Projet FUI SYSPACTE + Etude non financée

En se focalisant sur le mode Pompe à chaleur, où l'intensité électrique qui alimente le système joue le rôle d'un paramètre de contrôle, il est utile de déterminer les conditions optimales de fonctionnement. Les performances des pompes à chaleur thermoélectriques étant fortement liées au courant électrique appliqué au système, l'intensité électrique peut être optimisée pour atteindre un COP maximal ou une capacité de refroidissement maximale [Huang,2000b], [Cheng,2005],

[Khire,2005], [Lee,2007], [Pan,2007] (la même approche s'applique en mode Générateur [Stevens,2001], [Meng,2014]). A l'aide de l'outil de modélisation retenu, il est alors possible de dériver les expressions analytiques correspondant au point de fonctionnement optimal (à COP maximum), en fonction des niveaux de température des faces chaude et froide, et des caractéristiques géométriques et thermo physiques du matériau considéré, à partir de :

$$\frac{\partial COP}{\partial l} = \frac{\partial S_{gen}^{TE}}{\partial l} = 0 \quad (3.22)$$

Les expressions analytiques correspondantes sont données dans le tableau 3.2, pour le modèle standard (Seebeck évalué à la température moyenne et coefficient Thomson nul) et pour la version améliorée (où les effets Seebeck côté chaud et froid sont évalués à leur température respective, incluant par conséquent l'effet Thomson) [Sgorlon,2011].

Modèle	STANDARD	SEEBECK – THOMSON
Coefficient Seebeck moyen	$\alpha_m = \alpha(T_m)$	$\alpha_m = \frac{\alpha(T_H) + \alpha(T_C)}{2}$
Facteur de mérite	$Z = \frac{\alpha_m^2}{\rho \cdot \lambda}$	$Z = \frac{\left(\frac{\alpha_H \cdot T_H - \alpha_C \cdot T_C - \tau}{\Delta T} \right)^2}{\rho \cdot \lambda}$
Facteur A	$A = \alpha_m$	$A = \frac{\alpha_H \cdot T_H - \alpha_C \cdot T_C - \tau}{\Delta T}$
Facteur M	$M = \sqrt{1 + Z \cdot T_m}$	
Intensité électrique optimale	$I^* = \frac{K \cdot \Delta T}{\alpha_m \cdot T_m} (1 + M)$	
Tension optimale	$U^* = N_L \frac{A \cdot \Delta T}{(M - 1)}$	
Puissance froide optimale	$Q_C^* = \frac{N_L \cdot K \cdot \Delta T}{T_m} \left[(M + 1) \cdot \left(T_C - \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{A}{\alpha_m \cdot (M - 1)} \right) \right) - T_m \right]$	
Puissance chaude optimale	$Q_H^* = \frac{N_L \cdot K \cdot \Delta T}{T_m} \left[(M + 1) \cdot \left(T_H + \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{A}{\alpha_m \cdot (M - 1)} \right) \right) - T_m \right]$	
COP maximum	$COP^* = \left(\frac{\alpha_m}{A} \right) \frac{T_m}{\Delta T} \left(\frac{M - 1}{M + 1} \right) + \frac{1}{2}$	

Tableau 3.2. Expressions analytiques pour le point de fonctionnement optimal (à COP maximum).

Ces expressions se révèlent très utiles pour le dimensionnement et la gestion d'un système thermoélectrique. Pour un besoin de puissance donné, il est alors possible d'exprimer les contraintes de dimensionnement sous la forme de trois rapports liant les caractéristiques géométriques du module (longueur de jambe, section et nombre de jambes) à l'intensité d'alimentation si les conditions de températures et les caractéristiques thermoélectriques du matériau sont connues [Ramousse,2015] :

$$\frac{I^* \cdot L_L^*}{S_L^*} = \frac{\lambda \cdot \Delta T}{\alpha_m \cdot T_m} (1+M) \quad (3.23)$$

$$I^* \cdot N_L^* = \frac{Q_{demand} \cdot (M+1)}{\alpha_m \cdot \left[(M+1) \cdot \left(T_H + \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{A}{\alpha_m \cdot (M-1)} \right) \right) - T_m \right]} \quad (3.24)$$

$$\frac{L_L^*}{S_L^* \cdot N_L^*} = \frac{\lambda \cdot \Delta T}{Q_{demand} \cdot T_m} \left[(M+1) \cdot \left(T_H + \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{A}{\alpha_m \cdot (M-1)} \right) \right) - T_m \right] \quad (3.25)$$

Il faut noter ci que tout dimensionnement respectant ces trois rapports (constantes ne dépendant que des conditions de fonctionnement visées – températures et puissance appelée, et du matériau utilisé) fonctionnera à COP maximum. Il existe ainsi une infinité de dimensionnement permettant d'atteindre ce point de fonctionnement optimal.

Afin de proposer un unique dimensionnement, des critères supplémentaires sur le coût du système thermoélectrique peuvent être pris en compte. En effet, en première approche, le coût du système est directement lié au volume de matériau thermoélectrique utilisé. A l'aide des ratios précédents, on peut montrer que le volume de matériau ($V = N_L \cdot L_L \cdot S_L$) sera minimisé pour une longueur de jambe minimale. D'autre part, le coût d'assemblage est lié au nombre de jonctions mises en jeu dans le module. Au vu de l'équation 3.24, minimiser le nombre de jonctions thermoélectriques revient à maximiser l'intensité électrique d'alimentation.

On peut alors proposer le principe de dimensionnement suivant :

- Réduire la hauteur de jambe afin de réduire le volume de matériau thermoélectrique (et donc le coût du module)
- Augmenter la section des jambes (et donc l'intensité électrique d'alimentation) afin de réduire le nombre de jonctions.

Les autres paramètres de dimensionnement devront respecter les rapports précédemment introduits pour atteindre le COP maximal du système. Au vu de ces propositions, l'évolution du dimensionnement des modules thermoélectriques vis-à-vis de l'architecture classique généralement retenue (et adaptée pour de fortes densités de puissance) est représentée sur la figure 3.8.

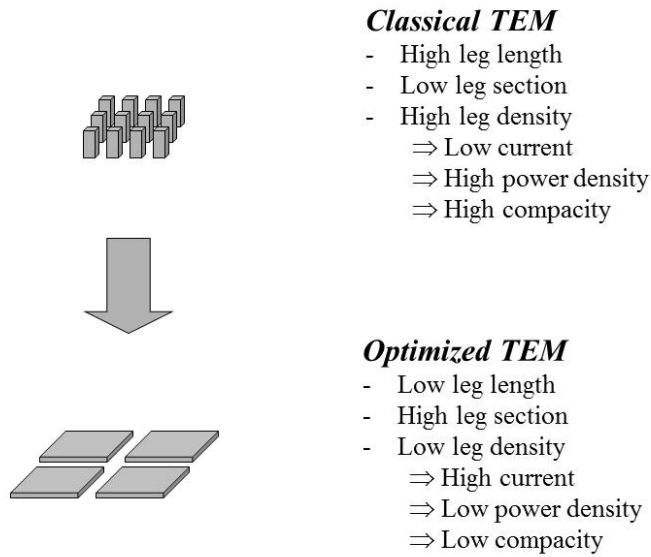


Figure 3.8. Proposition de design optimal des modules thermoélectriques

La proposition de dimensionnement présentée ici s'écarte de l'architecture classique des modules thermoélectriques proposés sur le marché. Il paraît alors pertinent de reconsidérer cette géométrie au vu de ces résultats pour réduire les densités de flux mises en jeu et les coûts de fabrication des modules, en fonction des limitations techniques pour leur réalisation. Ce résultat conforte l'intérêt croissant porté aux systèmes thermoélectriques en couches minces [Schierning,2014]. Il faut toutefois garder en tête que cette approche suppose ici que les températures des faces chaude et froide du module thermoélectrique sont connues. L'influence du couplage thermique entre le module thermoélectrique et ses sources (généralement via un échangeur de chaleur) est discutée dans la section suivante.

Thèse CIFRE EDF R&D

Dans cet objectif de réduire les densités de flux thermiques échangés, nous avons tenté de mettre en œuvre un module thermoélectrique innovant avec la société Mondragon en Espagne. L'architecture du module développée dans le cadre de la thèse CIFRE de Y. Kim, financée par EDF R&D est présentée sur la figure 3.9.

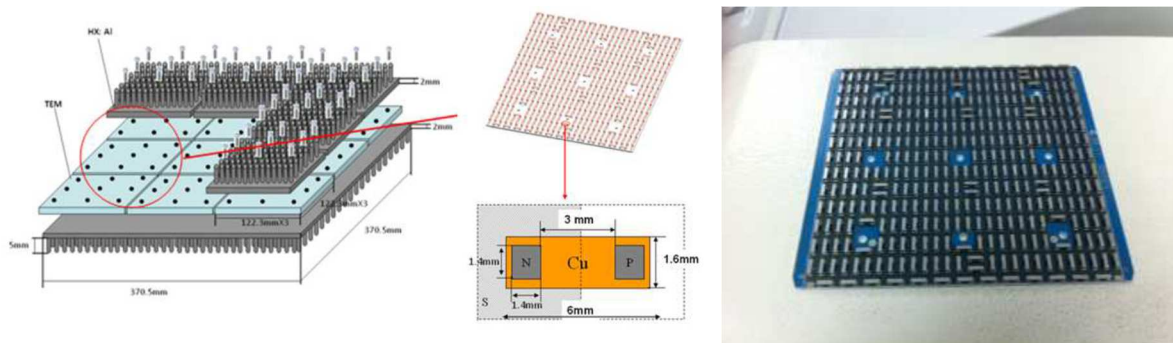


Figure 3.9. Module thermoélectrique à architecture innovante, développé dans le cadre de la thèse CIFRE (EDF R&D) de Y. Kim.

Le dimensionnement du prototype a été optimisé pour répondre aux besoins de chauffage d'un bâtiment BBC de 120m². Afin de réduire les risques liés à la réalisation de ce module innovant, nous avons fait le choix de conserver le dimensionnement des jambes thermoélectriques déjà développés par la société Mondragon. Seule leur répartition a été modifiée. Un nombre total de 28224 (4*7056) jambes a alors été estimé afin de répondre au besoin visé, réparti sur quatre étages. Afin de diminuer les densités de puissance thermique échangées avec les échangeurs de chaleur, l'écartement entre les jambes thermoélectriques a été multiplié par trois comparativement à un module standard de Mondragon. La surface totale de chaque étage a été subdivisée en 9 sous-modules répartis selon une matrice 3x3, afin d'assurer un bon contact thermique avec les échangeurs de chaleur associés (en réponse aux contraintes de planéité difficiles à respecter pour de telles surfaces). Ainsi, chaque sous-module est composés de 752 jambes et présente une dimension totale de 12,23cm x 12,23cm. Le choix d'un assemblage par vis est retenu car il permet de remplacer les parties céramiques, sources de résistances thermiques supplémentaires par de la patte d'alumine.

Bien que certaines précautions aient été prises lors de la conception du module (division du module en 9 sous modules indépendants), le module réalisé n'a malheureusement pas pu être mis en œuvre. Tel qu'illustré sur la figure 3.10, de nombreux défauts ont été observés après une première mise en fonctionnement du module.

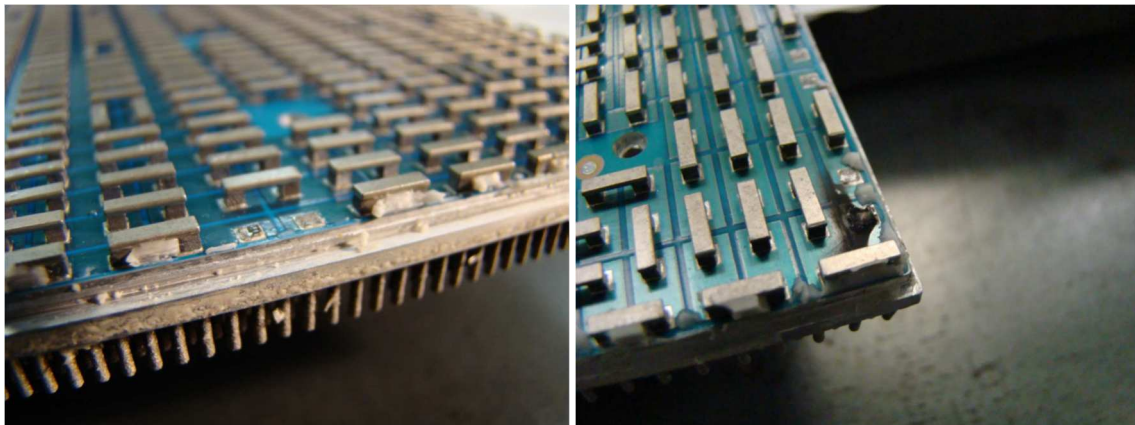


Figure 3.10. Détails de jonctions défectueuses.

Nous avons pu observer que plusieurs plots thermoélectriques sont désolidarisés de leur contact et certains plots présentent des traces noires, signe d'un échauffement local trop important. Cette expertise confirme que certaines jambes des modules ont été fragilisées lors de l'assemblage ou du transport, du fait de la distance non conventionnelle entre deux jambes qui rend la structure plus fragile. Au cours des essais, les efforts thermomécaniques ont accentué ces défauts jusqu'à la rupture complète du circuit.

L'assemblage de matériaux thermoélectriques en module représente ainsi un vrai challenge technologique [Rowe,1995], du fait des nombreuses contraintes physiques en fonctionnement. On peut citer les principales contraintes que sont :

- Compatibilité des matériaux utilisés (matériaux thermoélectriques, jonctions, substrat, céramique),
- Contraintes thermiques dues aux gradients thermiques en fonctionnement,
- Contraintes mécaniques du fait des dilations différentielles,
- Contacts thermiques et électriques.

Ces multiples considérations illustrent bien les difficultés liées à la mise en œuvre de modules thermoélectriques, qui se limitent sur le marché à des architectures présentant une forte densité de plots thermoélectriques de géométrie quasi-cubique (principalement en Tellure de Bismuth).

Projet FUI SYSPACTE

Afin de répondre au potentiel d'application des systèmes thermoélectriques dans le bâtiment (solution de chauffage basse température et de rafraîchissement pour assurer le confort thermique), un brevet [Ait Ameer,2013] a été déposé dans le cadre du projet SYSPACTE. La solution proposée est un panneau actif thermoélectrique de grande surface (dimension métrique) qui permet d'atteindre des performances élevées dans les deux modes de fonctionnements (chauffage ou rafraîchissement) en fonction des besoins (température du bâtiment, puissance utile de chauffage ou de rafraîchissement selon la saison). Le brevet vise la réalisation de cellules thermoélectriques de grandes surfaces par voie de synthèses variées. Concernant l'aspect fragilité, la présente invention envisage le dépôt des matériaux thermoélectriques sur substrat souple de faible conductivité thermique dont le Kapton représente un candidat potentiel. La rigidité structurale du dispositif est assurée par le pliage en accordéon-trapèze du substrat qui assure aussi la fonctionnalité du point de vue électrique et en termes de transferts thermiques nécessaires (Figure 3.11 illustrant la forme trapèze).

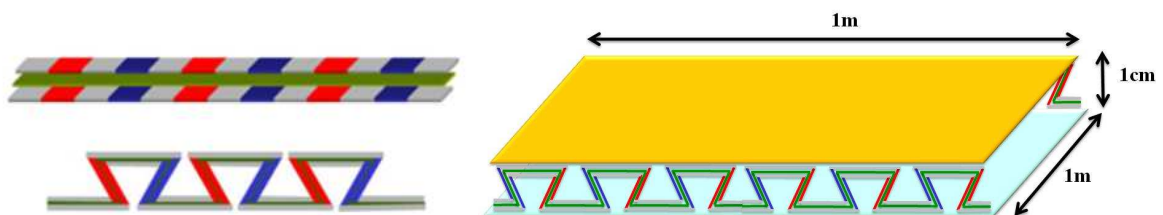


Figure 3.11. Ame thermoélectrique innovante. Structure et mise en forme. Légende : Rouge - Dépôt matériau thermoélectrique de type P ; Bleu - Dépôt matériau thermoélectrique de type N ; Vert : Substrat isolant électriquement et thermiquement ; Gris : matériau conducteur thermiquement et électriquement.

La structure intérieure (l'âme thermoélectrique) de la solution innovante proposée peut être composée d'une tri-couche ou d'une double couche :

- Couche active thermoélectrique-isolant- couche active thermoélectrique,
- Couche active thermoélectrique-isolant.

La couche active thermoélectrique est une succession de trois matériaux dont deux de nature thermoélectrique de type N et de type P alternativement et un troisième matériau sélectionné pour ses caractéristiques de conduction électrique et thermique. Ce troisième matériau permet de réaliser la géométrie de trapèze et d'augmenter la surface d'échange avec l'échangeur de chaleur. Il permet aussi de faciliter l'assemblage de l'âme thermoélectrique aux parois.

Il importe ici de noter l'importance du caractère innovant de la géométrie elle-même. En effet, les dispositifs thermoélectriques réalisés en couches minces ou semi-minces sont très limités si l'on souhaite les utiliser dans des configurations où le flux de chaleur est normal au plan de la couche. Par sa géométrie la présente invention permet de bénéficier des apports technologiques de production de couches par dépôts tout en utilisant un passage des flux de chaleur dans le plan de la couche

active. Le substrat de faible conductivité thermique est placé thermiquement en parallèle avec la couche active, perturbant alors peu le flux de chaleur utile.

La réalisation de panneaux thermoélectriques de grande taille permet de relaxer la contrainte liée aux fortes densités de courant, et ainsi de réaliser des structures actives directement opérationnelles et fonctionnant dans la fenêtre de COP optimale. En outre, de par leurs dimensions, ces structures se présentent comme des panneaux rayonnants qui sont favorables au confort des occupants s'ils sont utilisés comme émetteur pour chauffer ou rafraîchir les bâtiments, par l'intermédiaire de sa face utile, orientée vers l'intérieur de l'habitat, tel que proposé dans [Xu,2007]. L'autre face, orientée vers le mur extérieur isolé, est la face source : elle permet de pomper ou rejeter l'énergie thermique vers l'extérieur de l'habitat (sol ou air), via l'utilisation d'un fluide caloporteur (air ou eau, en convection naturelle ou forcée) selon les densités de puissance mises en jeu.

Cette solution présente ainsi les avantages suivants :

- Mise en œuvre du matériau thermoélectrique simplifiée. Ce matériau est à base de structures bidimensionnelles (de couche mince à épaisse) constituées de polymères spécifiques enrobant des particules thermoélectriques de dimensions et de compositions définies.
- Modularité de la densité de puissance via la structure trapèze de l'âme du panneau thermoélectrique et bonne efficacité qui permet d'augmenter les surfaces d'échanges entre l'âme et la structure du panneau thermoélectrique
- Suppression de l'échangeur sur la face utile du dispositif, grâce à la valorisation de l'effet rayonnant de la paroi thermoélectrique. Cette proposition vise à assurer un confort amélioré de l'occupant, une mise en œuvre simplifiée et une réduction de la consommation des auxiliaires de circulation des fluides caloporteurs.

Echangeurs de chaleur associés au module thermoélectrique

Projet PE CNRS INPACT

Des approches plus systémiques ont pu être développées en parallèle, afin de proposer une analyse étendue à l'ensemble du système thermoélectrique, incluant les échangeurs de chaleur associés au module thermoélectrique. En effet, la qualité du couplage thermique du module thermoélectrique à ses sources peut largement influencer les performances globales du système [Riffat,2004]. Dans la réalité, les températures de surface du module thermoélectrique sont rarement imposées et résultent de l'équilibre thermique entre le module thermoélectrique et les températures des sources auxquelles le système est couplé. Ce couplage thermique est généralement réalisé à l'aide d'un échangeur de chaleur sur chacune de faces du module, tel que présenté sur le schéma de la figure 3.12 dans le cas d'une pompe à chaleur eau/eau à échangeurs multicanaux.

(échangeant donc sur ces deux faces) et doit être identique pour les puissances froide et chaude échangée. Il est constitué de N_{ch} canaux cylindriques de diamètre D_{ch} en parallèle. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, le module thermoélectrique utilisé correspond au modèle 9501/242/160 B de chez Ferrotec [Ferrotec,2017].

L'encombrement total de l'échangeur étant fixé par le dimensionnel du module thermoélectrique sélectionné, l'optimisation des échangeurs porte sur les trois paramètres suivants : Nombre de canaux N^{ch} , Diamètre des canaux D^{ch} et le débit total circulant dans chacun des échangeurs m^{tot}_h et m^{tot}_c . Les coefficients d'échange thermique et de friction sont estimés à l'aide des corrélations classiques de la littérature [Incropera,2002]. Les deux critères d'optimisation traités sont la minimisation des créations d'entropie (effet Joule et conduction thermique dans le module et transfert de chaleur et dissipation visqueuse dans les échangeurs) et la maximisation du COP du système (incluant la puissance des auxiliaires de circulation Φ_m), défini comme suit :

$$COP^\Sigma = \frac{\Phi_h}{\Phi_{elec} + \Phi_m} \quad (3.28)$$

L'optimisation est réalisée en fonction de la puissance thermique chaude échangée par module, dans un premier temps. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.13 pour comparaison des deux fonctions objectives considérées.

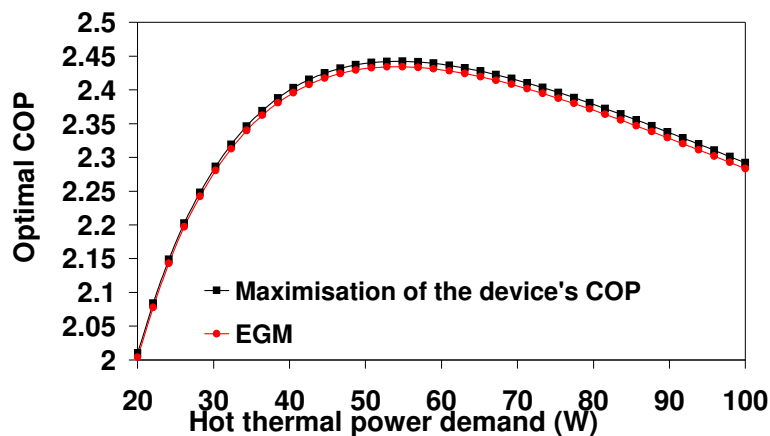


Figure 3.13. Résultats d'optimisation par maximisation du COP système et par minimisation de la création totale d'entropie.

Il est vérifié ici que ces deux critères d'optimisation convergent vers les mêmes résultats. Le léger écart observé résulte de la faible sensibilité des deux fonctions objectives au paramètre d'optimisation N^{ch} autour de sa valeur optimale.

Concernant le dimensionnement de l'échangeur de chaleur, on observe une augmentation de la surface d'échange avec le fluide caloporteur (liée à une augmentation du diamètre des canaux et une réduction de leur nombre) avec l'augmentation de la puissance thermique. On notera également que l'écoulement reste en régime laminaire avec une augmentation du nombre de Reynolds (et donc du débit) en fonction de la puissance échangée, se traduisant par une augmentation du coefficient d'échange thermique et du coefficient de friction.

Il est finalement possible de définir la condition de fonctionnement optimale correspondant à un flux de chaleur de 54.3W par module permettant d'atteindre un COP de 2.44 pour les conditions de fonctionnement étudiées. Ce résultat est retrouvé à l'aide de l'optimisation partielle (fonction de la puissance thermique échangée) présenté sur la Figure 3.13 et par une optimisation globale (incluant la puissance thermique dans les variables d'optimisation). Ce dimensionnement d'un échangeur répondant aux exigences de fonctionnement relatifs à l'association modulaire des modules en cascade et en parallèle tel que détaillée dans la suite, a fait l'objet du dépôt de brevet [Ait Aneur,2012].

Etude non financée

Suite aux résultats obtenus sur le dimensionnement du module thermoélectrique présentés dans les sections précédentes, une seconde étude [Ramousse,2016a] a été réalisée portant sur une optimisation conjointe du module thermoélectrique et des échangeurs de chaleur associés, pour le même type d'application (Pompe à chaleur eau/eau pour le chauffage basse température dans le bâtiment). Cette étude visait l'optimisation des performances du système en fonction des caractéristiques géométriques des échangeurs (nombre de canaux en parallèle N , diamètre D et Longueur L) et du module thermoélectrique (Nombre de jonctions, longueur et section des jambes thermoélectriques, Intensité d'alimentation), à l'aide du logiciel *EES* (Engineering Equation Solver). Comparativement à la précédente étude, le dimensionnel du module thermoélectrique n'est pas fixé ici et fait partie intégrante du problème d'optimisation traité.

Les résultats de ce travail ont mis en évidence que les performances du système pouvaient être améliorées en diminuant les densités de flux échangés entre le module et les échangeurs de chaleur. En effet, comme présenté sur la figure 3.14, la création d'entropie totale dans le système diminue (impliquant ainsi une augmentation du COP) avec la surface considérée pour une demande de puissance chaude imposée. Ce premier résultat confirme l'intérêt à porter aux applications où les densités de flux thermiques visées sont faibles comparées aux architectures classiquement développées dans le domaine (faible contrainte d'encombrement).

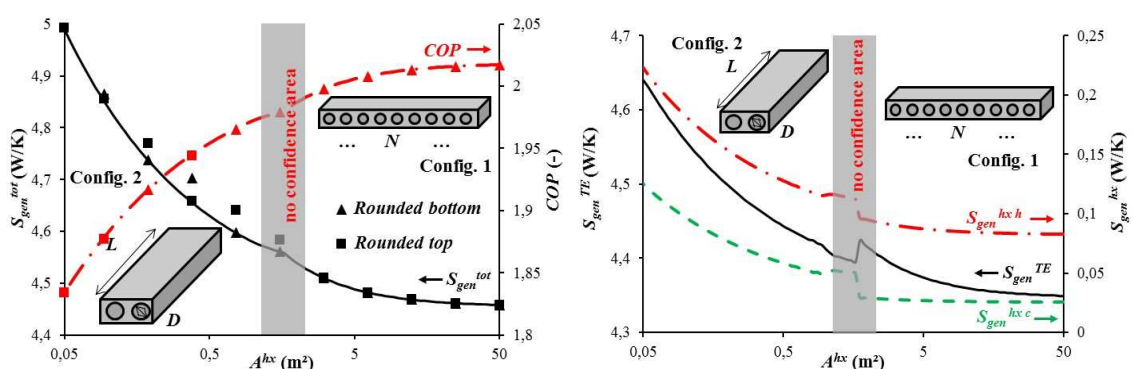


Figure 3.14. Optimisation conjointe du module thermoélectrique et des échangeurs de chaleur.

Les géométries optimales du module thermoélectrique ne sont pas présentées ici, car elles ont déjà fait l'objet de la discussion introduite dans les sections précédentes. Bien que les sources de créations d'entropie soient principalement associées au module thermoélectrique (dues à l'effet Joule majoritairement), il faut noter une forte influence de la géométrie des échangeurs associés sur les performances globales du système du fait du couplage fort entre ces deux éléments par

l'intermédiaire des températures de surface du module. On notera également que les résultats de l'optimisation mettent en évidence deux configurations distinctes des échangeurs de chaleur. Pour les faibles densités de flux, un grand nombre de canaux de faible diamètre et de faible longueur est à privilégier pour limiter les créations d'entropie en favorisant un écoulement laminaire. En revanche, pour de plus fortes densités de flux, un faible nombre de canaux de grand diamètre et de grande longueur est privilégié. En effet, un écoulement laminaire ne permet plus d'évacuer les puissances thermiques et un écoulement en régime turbulent est alors nécessaire. Cette configuration implique alors une augmentation de la contribution à la création d'entropie dans l'échangeur liée à la dissipation visqueuse en faveur de celle liée à l'échange thermique. Cette exemple illustre bien la compétition entre les différentes sources de création d'entropie dans le système, qu'il est indispensable de considérer en fonction des contraintes de fonctionnement et de dimensionnement à respecter.

Thèse CIFRE EDF R&D

Dans le cadre de la thèse CIFRE de Y. Kim, financée par EDF R&D, nous avons développé et dimensionné un démonstrateur de pompe à chaleur thermoélectrique air/air pour le chauffage/rafraîchissement des bâtiments basse consommation. Ce dispositif doit pouvoir être directement intégré au système de ventilation/renouvellement d'air pour la distribution de la chaleur dans les locaux (un débit de soufflage de $900 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $3 \text{ vol} \cdot \text{h}^{-1}$ dans un bâtiment de 120 m^2). Afin d'intensifier les échanges de chaleur entre le module thermoélectrique et l'air, la technologie du jet impactant a été retenue, tel que présenté sur la figure 3.15.

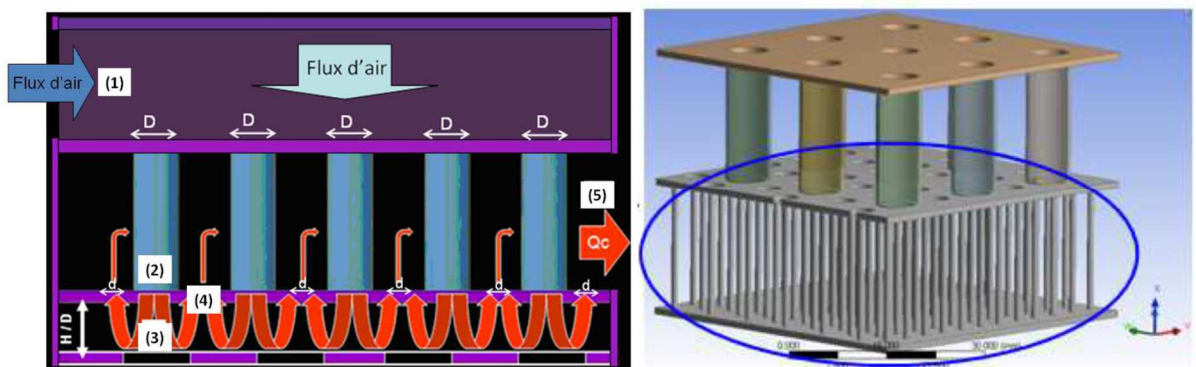


Figure 3.15. Échangeur à jets impactant avec ailettes.

Cette étude vise à optimiser la configuration de l'échangeur à multi-jets impactant (diamètre des buses, distance entre les buses et la plaque cible, et vitesse du jet à l'entrée, en fonction du nombre de buses et du débit total) par simulation numérique avec le logiciel ANSYS. Afin d'assurer un bon échange avec l'air sur les surfaces de grande dimension du module thermoélectrique, la distribution des buses d'injection et d'extraction a été étudiée. La distance entre deux jets d'injection adjacents a ainsi été optimisée afin de réduire les interactions entre jets. Il a également été choisi de réaliser l'extraction de l'air non pas en périphérie (écoulement transversal unidirectionnel) mais à l'aide de plusieurs buses d'extraction réparties sur toute la surface supérieure du dispositif selon la proposition de [Hoberg,2010] (Figure 3.15). Enfin, des ailettes ont été ajoutées afin d'augmenter la surface d'échange et ainsi diminuer la résistance thermique de l'échangeur. La génération de turbulences grâce à ces ailettes permet également d'augmenter légèrement les échanges thermiques

(au prix d'une augmentation des pertes de charge, jugée acceptable pour l'application visée). Le dimensionnement retenu a ensuite pu être réalisé (Figure 3.16) en vue d'être testé expérimentalement. Toutefois, les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre du module thermoélectrique innovant (présenté précédemment) ne nous ont malheureusement pas permis de mener une campagne d'essai concluante.



Figure 3.16. Démonstrateur assemblé (modules thermoélectriques et ailettes à gauche ; démonstrateur complet à droite)

Gestion et intégration

Thèse CIFRE ACOME

Un autre aspect étudié au cours de ces travaux autour des dispositifs thermoélectriques concerne la régulation de ces systèmes pour répondre à des demandes de puissances variables. En effet, le fonctionnement des pompes à chaleur nécessite une réponse variable du système en fonction de la demande thermique. Les systèmes thermoélectriques (en mode pompe à chaleur) présentent l'avantage de pouvoir être facilement pilotés par une adaptation de l'alimentation électrique (courant et/ou tension). Il convient alors de proposer une gestion efficace du système pour répondre à une demande variable, sans trop pénaliser ses performances. Cette problématique prend tout son sens dans le cas de systèmes mettant en jeu de multiples modules thermoélectriques afin de répondre à des besoins de puissance élevés.

Dans le cadre de la thèse CIFRE de B. David, financée par la société ACOME, il a été envisagé une gestion optimisée du système en jouant sur une association thermique variable des modules (en cascade ou en parallèle). Les deux modes d'association considérés sont présentés sur la figure 3.17.

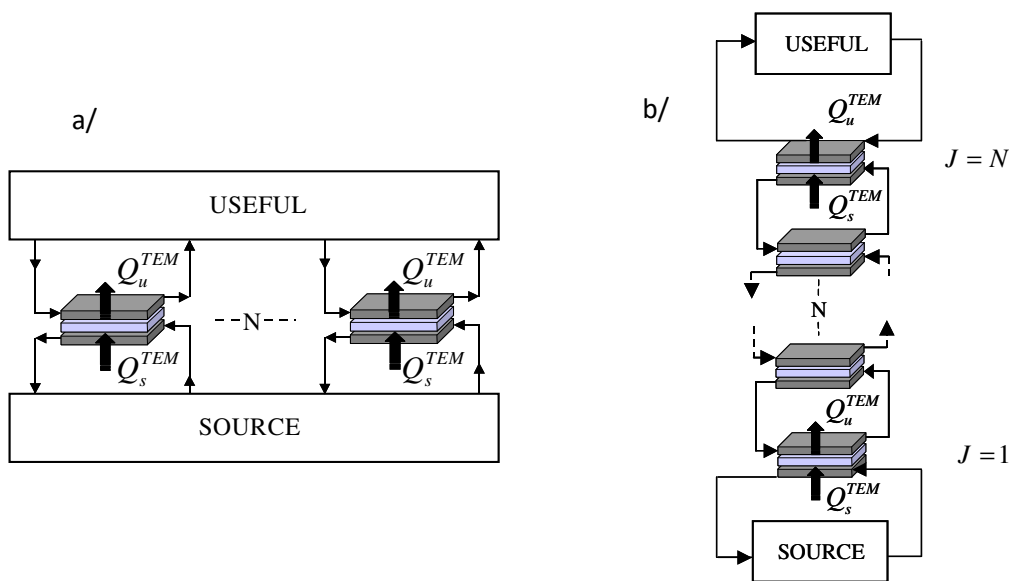


Figure 3.17. Association des modules. a/ en parallèle. b/ en cascade.

L'association de modules en parallèle permet de multiplier la puissance thermique transférée par module par le nombre de modules mis en jeu. Les modules ainsi associés sont tous soumis aux mêmes conditions de fonctionnement. Dans le cas d'une association de modules en cascade, la face chaude d'un module est reliée hydrauliquement à la face froide du module suivant, permettant de diviser l'écart de température vu par chacun des modules. De cette façon, il est possible de diminuer les puissances thermiques échangées tout en conservant un bon COP.

A l'aide de ces deux modes d'association, il est possible de maintenir un COP élevé quelle que soit la puissance thermique demandée en sélectionnant le mode le plus avantageux. Un exemple est présenté sur la figure 3.18, pour illustration.

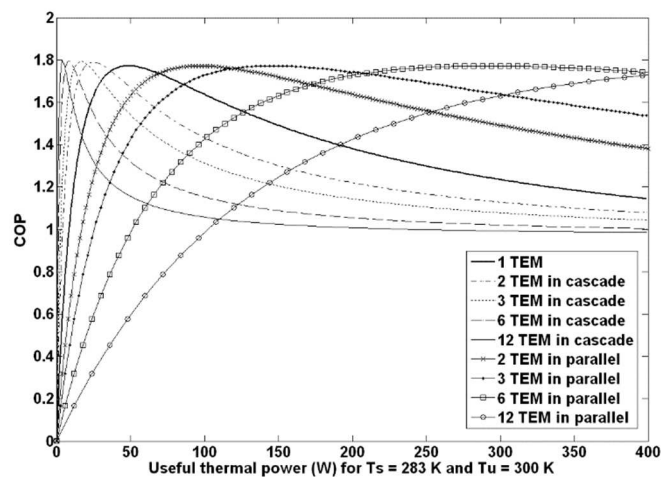


Figure 3.18. Gestion de la puissance demandée par l'association cascade ou parallèle de modules thermoélectriques.

Il est alors possible de généraliser cette approche pour différentes conditions de températures et de puissance. La sélection du mode d'association et de la connexion (déconnexion) du nombre

approprié de modules permet ainsi de maintenir un COP relativement constant pour n'importe quel besoin de puissance (Figure 3.19). Le rendement du système est ainsi quasi-indépendant de la puissance thermique demandée et ne dépend plus que de l'écart de température entre les deux sources.

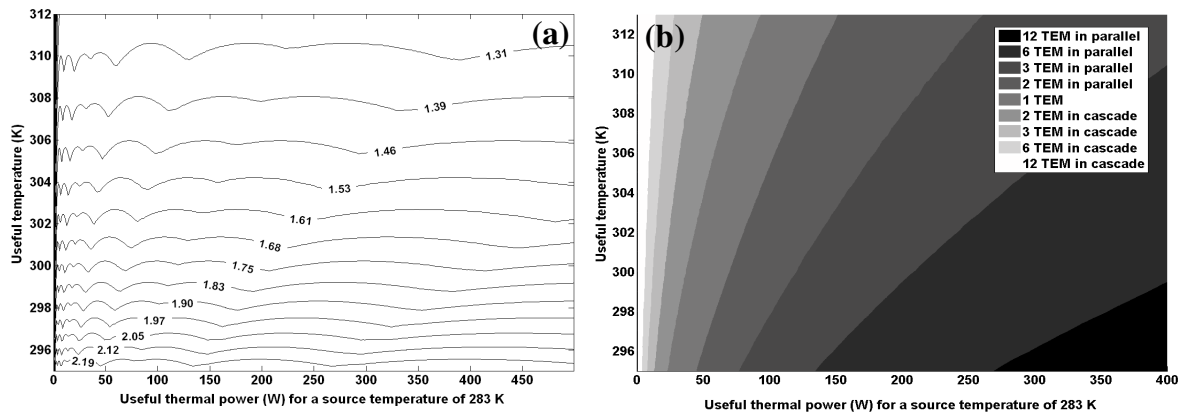


Figure 3.19. Préconisations de gestion des associations de modules thermoélectriques. a/ COP en fonction des conditions opératoires (température utile et puissance thermique appelée). b/ Association de modules recommandée.

Le circuit hydraulique permettant d'adapter les associations de modules à l'aide d'un jeu de vannes en fonction des conditions de fonctionnement a fait l'objet d'un dépôt de brevet [David,2011]. Ainsi, il est ainsi possible de modifier l'association thermique des modules par un simple pilotage des vannes de circulation fluide, afin de répondre à des conditions variables de fonctionnement tout en préservant le COP du système.

Un second brevet [Ait Ameer,2012] complémentaire vise à améliorer encore cette solution de pilotage par l'utilisation d'échangeurs directement pris en sandwich entre deux modules thermoélectriques, échangeant ainsi de la chaleur sur ses deux faces. L'intérêt de cette architecture permet de s'affranchir des boucles fermées de fluide caloporteur utilisées en mode cascade. Dans le cas d'un fonctionnement en parallèle, l'alimentation des modules thermoélectriques est gérée de manière à ce que les deux faces de l'échangeur soient soumises à un échange avec les faces chaudes (ou froides) des deux modules qui lui sont associés.

Thèse CIFRE EDF R&D

Afin d'évaluer les performances saisonnières de ces systèmes en fonctionnement, des simulations dynamiques ont été réalisées pour différents scénarios de couplage au bâtiment et différents climats. En effet, les conditions de fonctionnement réelles des pompes à chaleur dans l'habitat sont variables (températures intérieure et extérieure, puissance utile) et dépendent du mode d'intégration de la pompe à chaleur dans le bâtiment. L'analyse dynamique mise en œuvre repose sur le couplage du modèle bâtiment sous TRNSYS et du modèle de pompe à chaleur thermoélectrique sous EES. TRNSYS permet de définir précisément les besoins de chauffage du bâtiment BBC (bâtiment INCAS), en fonction des conditions météorologiques dans lesquelles il est placé. La température extérieure et la puissance de chauffage du bâtiment servent de données d'entrée au modèle réalisé sous EES, traitant la partie relative à la PACTE.

Les performances du système sont comparées entre un dimensionnement statique (conditions extérieures fixes définies dans la norme européenne [NF EN 14511-2]) et un dimensionnement dans le cas dynamique (intégrant les variations météorologiques et l'inertie du bâtiment pour une saison complète).

Les différents cas de couplage de la PACTE étudiés dans [Kim,2014] sont :

- Cas 1 : Couplage de la PACTE au bâtiment, avec prise d'air extérieur, avec recyclage.
- Cas 2 : Couplage de la PACTE au bâtiment, association à un échangeur statique en amont de la PACTE.
- Cas 3 : Couplage de la PACTE au bâtiment, association à un capteur géothermique (puits canadien).

Les résultats présentés dans le Tableau 3.3 sont relatifs au climat de Mâcon. Dans un premier temps (1^{ère} colonne), le nombre de module optimal est supposé variable en fonction des besoins (et donc de la température extérieure). Dans ces conditions, le COP obtenu est maximisé. Dans la seconde colonne, nous avons cherché à déterminer le nombre constant de module optimal pour la saison de chauffe. Enfin sont présentés les résultats en s'appuyant sur les conditions nominales (statiques) définies par la norme [NF EN 14511-2].

	$N_{\text{mod}}=f(T_{\text{out}})$		$N_{\text{mod}}^{\text{opt}}$			N_{mod} for nominal condition (section 3.1.4)			
	$\text{COP}_{\text{PAC}}^s$	N_{mod}	$\text{COP}_{\text{PAC}}^s$	PG(%)	$N_{\text{mod}}^{\text{opt}}$	$\text{COP}_{\text{PAC}}^s$	PG(%)	N_{mod}^n	$\Delta N_{\text{mod}}(\%)$
Case 1	1.8007	40-50	1.8005	-0.0111	45	1.7865	-0.7886		-21
Case 2	1.7438	35-42	1.7434	-0.0057	35	1.6778	-3.7848	57	-39
Case 3	2.1393	45-60	2.1379	-0.0654	55	2.1375	-0.0841		-4

Tableau 3.3. Nombre de modules TE optimal et performances correspondantes en fonction du scénario d'intégration.

Au vu de ces résultats, la méthode de dimensionnement proposée (détermination du nombre de module optimal sur la saison) conduit à des valeurs de COP très proches de celles obtenues dans le cas idéal où le nombre de modules est variable. L'écart maximum de performances relevé est de 0,0654% dans le cas 3 (couplage à un puits géothermique). Une différence plus significative est observée entre le dimensionnement dans le cas idéal et dans le cas basé sur la norme. Pour le cas 2 (avec échangeur statique), les performances pourraient être améliorées par un maximum de 3.8%, si le nombre de modules est optimisé. Par ailleurs, le dimensionnement proposé conduit également à une réduction importante de la quantité de modules nécessaires de 39% par rapport au dimensionnement proposé par la norme. En conclusion, le nombre de modules a un faible impact sur les performances du système. Une diminution du nombre de modules dans le système représente alors un moyen pertinent pour diminuer le coût des matériaux thermoélectriques, sans dégrader significativement les performances. Ce résultat met en évidence la nécessité d'optimiser le système relativement à son environnement de fonctionnement (bâtiment, climat, régulation...) et permet par ailleurs une diminution significative du nombre de modules nécessaires impliquant une diminution notable du coût des matériaux thermoélectriques.

Différents climats ont également été étudiés (villes de Trappes en zone H1, La Rochelle en zone H2, et Nice en zone H3 [RT2005]) dans [Kim,2013], afin de mettre en évidence les climats les plus favorables au déploiement de ce type de technologie. La comparaison des COP saisonniers de la pompe à chaleur et des COP utiles (intégrant les consommations des auxiliaires) pour les trois modes de coulage considérés, différentes valeurs de résistance thermique des échangeurs et différentes propriétés thermoélectriques (facteur de mérite) a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés de chacun des composants du système (module thermoélectrique, échangeur de chaleur et couplage au bâtiment). Ces différents leviers présentent tous un potentiel d'amélioration des performances du système qu'il convient d'exploiter. On notera par ailleurs que le COP utile est significativement dégradé par rapport au COP PAC du fait de la consommation des auxiliaires de circulation fluide. Ce résultat confirme l'importance des pertes de charge dans le système sur les performances globales du système. De plus, le nombre de modules optimal est fortement dépendant des cas étudiés (un facteur 5 est relevé entre les nombres minimal et maximal de modules pour les cas considérés), ce qui confirme que le dimensionnement du système doit être mené selon une approche globale. On notera toutefois que ces performances restent limitées face aux performances des pompes à chaleur actuelles.

Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés ont permis de mettre en évidence les nombreuses opportunités d'amélioration des performances des systèmes de pompes à chaleur thermoélectriques, principalement dans le cadre d'application dans le bâtiment. L'approche systémique mise en œuvre illustre bien les leviers identifiés aux différentes échelles (module thermoélectrique, échangeurs associés, intégration dans le bâtiment) pour répondre aux exigences de performances de ces systèmes. D'une part, le dimensionnement du (des) module(s) thermoélectrique(s) est fonction de la demande de puissance thermique et des conditions de température des sources. L'intensité électrique d'alimentation doit ainsi être adaptée aux conditions de fonctionnement rencontrées. D'autre part, l'adjonction d'échangeurs de chaleur sur les faces chaude et froide du module thermoélectrique influence largement les performances du système en modifiant les températures d'interface avec le module du fait de leur résistance thermique. Les pertes de charge associées sont tout aussi importantes à maîtriser pour ne pas pénaliser le COP global du système. Il est proposé de réduire les densités de puissances mises en jeu pour limiter les dégradations de performances liées aux échangeurs de chaleur (réduction concomitante de la résistance thermique et des pertes de charge). Enfin, les conditions de fonctionnement variables rencontrées dans les applications dans le bâtiment (températures et puissance) doivent également être prises en compte afin de couvrir la gamme complète de fonctionnement du système. Différentes stratégies de régulation et d'intégration ont ainsi pu être proposées en fonction des climats étudiés. Comme nous avons pu le montrer ces différentes échelles sont intimement liées pour un dimensionnement optimal du système. Bien que ces systèmes présentent des avantages indéniables comparés aux systèmes classiques de pompe à chaleur par compression mécanique (absence de fluide frigorigène, maintenance réduite, « réversibilité » du mode de fonctionnement – chauffage/rafraîchissement, contrôle/commande simplifiée), des améliorations significatives des performances sont encore nécessaires pour une introduction sur le marché concurrentiel des pompes à chaleur pour l'habitat.

Les pistes d'amélioration sont encore nombreuses et portent sur les différentes échelles identifiées :

- Identification de matériaux présentant de meilleures performances intrinsèques (facteur de mérite). La mise en œuvre de ces matériaux innovants sous forme de module reste un verrou scientifique important à lever. Ces aspects sortant de mon champ de compétence devront être étudiés en collaboration avec les partenaires spécialisés sur ces problématiques relevant du génie des matériaux. Les dimensionnements classiquement retenus (particulièrement adaptés aux fortes densités de puissance) peuvent être remis en question afin de limiter le coût de fabrication de ces modules (réduction de la quantité de matériau thermoélectrique et des coûts de mise en œuvre). Le partenariat actuel avec la société HotBlockOnBoard (portant sur la caractérisation de capteurs de flux thermique dans le bâtiment par effet thermoélectrique) sera l'opportunité de valider expérimentalement les résultats analytiques obtenus sur le dimensionnement innovant proposé.
- Les transferts de chaleur au niveau des échangeurs de chaleur associés au module thermoélectrique sont également responsables de dégradations de performances parfois significatives. Les conditions de fonctionnement du système sont en effet imposées par le couplage thermique fort entre le module thermoélectrique et ses sources de chaleur. Une attention particulière devra être portée aux pertes de charge conséquentes aux écoulements des fluides caloporteurs, car celles-ci peuvent largement pénaliser les performances globales du système. Différentes pistes d'intensification peuvent être étudiées en fonction du fluide caloporteur retenu et des contraintes d'encombrement à respecter. L'association à des matériaux à changement de phase ou à des systèmes diphasiques passifs (de type thermosiphon) peut être une piste prometteuse afin de garantir des niveaux de températures stables au module thermoélectrique [Luo,2005], [Vian,2009]. L'optimisation du dimensionnel des échangeurs de chaleur doit porter sur les performances globales du système (intégrant le module thermoélectrique et les auxiliaires de circulation des fluides) afin d'intégrer l'influence couplée de ces composants en fonction des conditions de fonctionnement visées.
- Les modes d'intégration du système dans le bâtiment et la régulation associée peuvent également faire l'objet de travaux complémentaires. Différentes stratégies de gestion peuvent être envisagées afin de répondre à des besoins de puissance et des niveaux de température variables (suivant la typologie du bâtiment, sa fonction/son occupation, le climat et le couplage à son environnement). L'ensemble de ces contraintes définit un cahier des charges propre à chaque application influençant alors le fonctionnement du système et son dimensionnement. Comme nous avons pu le mettre en évidence, il convient de simuler (ou tester expérimentalement) ces différents scénarios afin de proposer une stratégie de dimensionnement et de pilotage adaptée aux besoins. L'évaluation des performances se doit alors de porter sur des critères énergétiques globaux intégrant la variabilité temporelle (contrôle robuste) et d'éventuels critères additionnels d'ordre économiques et sociétaux.
- Enfin, de nombreuses autres applications de systèmes thermoélectriques peuvent être étudiées. Mes travaux se sont principalement axés sur les applications de type pompe à chaleur pour l'habitat, mais la modularité de fonctionnement de ces systèmes ouvre la porte à de multiples emplois des effets thermoélectriques : Génération électrique à partir de rejets d'énergies thermiques fatales (plus particulièrement en environnement contraint), régulation de température (chauffage et/ou refroidissement de composant), métrologie... Une étude est d'ailleurs en cours avec la société HotBlockOnBoard sur la caractérisation d'un capteur de flux thermique à effet thermoélectrique pour le bâtiment.

Moteur Stirling

Thèse ARC Energie Rhône-Alpes

Dans le cadre des travaux de recherche initiés au SYMME sur la valorisation de la chaleur basse température (<120°C) en électricité à l'aide d'un cycle Stirling [Formosa,2010-2011-2013 & 2014], j'ai été sollicité par F. Formosa pour co-encadrer la thèse de G. Féliès, financée par la Région Rhône-Alpes. Adossé aux travaux préliminaires réalisés en amont (mise en œuvre d'un prototype et première approche de modélisation), j'ai participé à l'analyse du couplage thermique du système à ses sources et de ses performances.

Introduction

Inventé en 1816, le cycle Stirling qui porte le nom de son inventeur est basé sur la compression et la dilatation d'un gaz sans changement de phase. Son cycle thermodynamique théorique est illustré sur la Figure 3.20. Il est composé de quatre transformations :

- 1 → 2 : une compression isotherme réversible à basse température (T_c)
- 2 → 3 : une chauffe isochore
- 3 → 4 : une détente isotherme réversible à haute température (T_h)
- 4 → 1 : un refroidissement isochore.

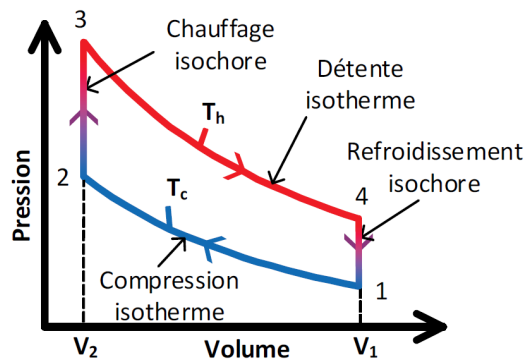


Figure 3.20. Cycle Stirling théorique

Les performances théoriques de ce cycle sont considérablement améliorées par la mise en œuvre d'un régénérateur qui assure le stockage de l'énergie thermique cédée par le gaz lors du refroidissement (4→1) pour la restituer lors de son chauffage (2→3). Sous l'hypothèse d'un régénérateur parfait (sans pertes thermiques), on peut montrer que le rendement de la machine de Stirling devient égal au rendement de Carnot [Urieli,1984].

Cette technologie fait partie des solutions techniques les plus utilisées et les mieux maîtrisées pour la conversion d'énergie thermique en énergie mécanique (ou électrique) [Viklund,2014]. Ce cycle thermodynamique ditherme est ainsi un concurrent de la technologie de conversion par effet thermoélectrique discutée dans les chapitres précédents, qui justifie donc de l'intérêt porté à son étude. Il est également essentiel de mentionner les cycles organiques de Rankine envisagés dans le même objectif, que je n'ai pas eu l'occasion d'étudier dans mes travaux.

Différentes architectures de moteur existent, dont les plus classiques sont représentées sur la figure 3.21 et détaillées ci-dessous :

- Le type α est constitué de deux pistons moteurs reliés cinématiquement avec un déphasage de 90° . Chaque piston se situe dans une chambre différente.
- Le type β possède un piston moteur et un piston déplaceur dans une chambre unique, lui conférant une compacité accrue. Le piston moteur permet de faire varier le volume total de gaz, alors que le piston déplaceur sert à transférer alternativement le gaz du côté froid au côté chaud de la chambre via le régénérateur. La principale difficulté dans la mise en œuvre de cette architecture est liée à la tige du piston déplaceur qui doit traverser le piston moteur, pouvant engendrer des fuites de gaz (entre les compartiments chaud et froid de la chambre) et des dissipations par frottements.
- Enfin, la troisième architecture, nommée γ , vise à contourner ces difficultés tout en gardant le principe du piston déplaceur, à l'aide d'un piston moteur déporté. Cette architecture impose une perte de compacité par rapport au type β mais sa conception est simplifiée.

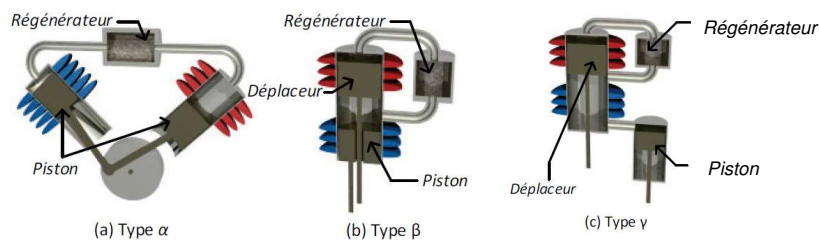


Figure 3.21. Principales architectures des moteurs Stirling.

En complément, il convient de mentionner les architectures multiphases double action où un seul piston joue le rôle de moteur et de déplaceur pour deux moteurs (ou phases) assemblés en série. Ainsi, l'énergie nécessaire à l'étape de compression du gaz d'une phase est récupérée sur l'énergie de l'étape de détente de la phase précédente. Afin d'assurer la synchronisation entre les éléments mobiles, un ensemble bielle-manivelle est adopté sur ces architectures, imposant alors la cinématique du système (course du piston et déphasage entre phases). Ce composant mécanique est ainsi à l'origine d'une source supplémentaire de dissipation d'énergie par frottements. Afin de limiter ces pertes, une architecture de moteur à pistons libres double action multiphasé est proposée. La particularité de cette architecture réside dans la mise en oscillation « libre » des pistons à l'aide de ressorts (mécanique ou à gaz) [Walker,1985] liés au châssis. La Figure 3.22 illustre l'architecture retenue d'un moteur Stirling triphasé à pistons libres double action utilisant des membranes.

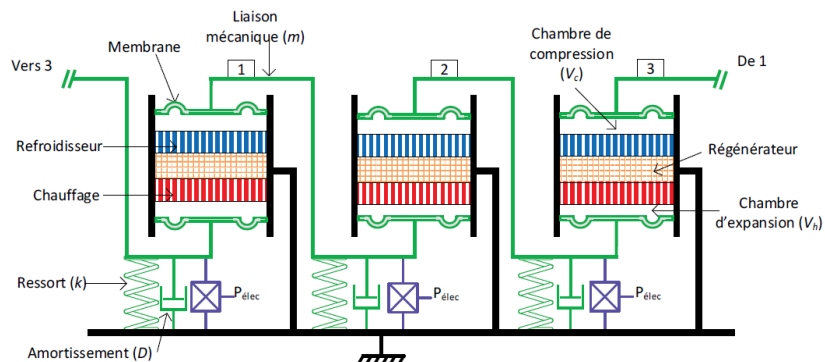


Figure 3.22. Schéma d'un moteur Stirling triphasé à pistons libres double action utilisant des membranes.

Prototype

Inspiré des travaux de Der Minassians [Der Minassians,2009], un prototype a ainsi pu être construit et instrumenté. Afin de préserver une architecture modulaire permettant à chaque élément qui compose le moteur (échangeurs, chambres, membranes) d'être modifiable et interchangeable, la conception repose sur un assemblage simple pour que chaque partie soit facilement accessible. Pour des raisons de simplicité et de coût, les phases sont réalisées de façon symétrique par rapport au régénérateur : les échangeurs chaud et froid sont ainsi identiques. Dans le même esprit, le gaz utilisé est de l'air à pression ambiante. Le prototype réalisé est présenté sur la figure 3.23.

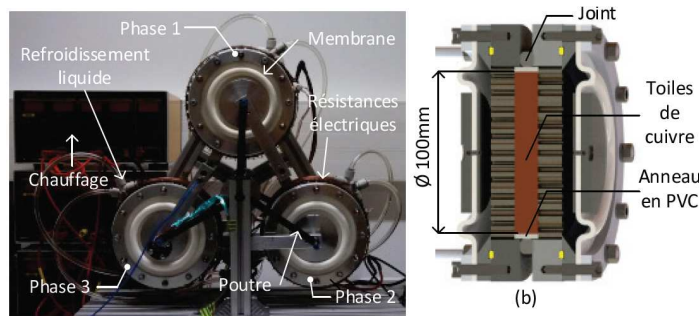


Figure 3.23. Prototype réalisé

Chaque phase est composée des éléments suivants :

- Sources de chaleur : Afin de contrôler la puissance chaude fournie, la source chaude (150 W par phase) est assurée par effet Joule à l'aide de résistances électriques réparties sur la surface extérieure de l'échangeur chaud. Le refroidissement est pour sa part assuré par une circulation d'eau froide dans un serpentin en cuivre sur la surface extérieure de l'échangeur froid. La température de l'eau est régulée par un bain thermostaté d'une puissance de 1 kW.
- Echangeurs de chaleur : Afin de garantir une bonne conductivité radiale, une grande surface d'échange avec le gaz et de faibles pertes de charge, les échangeurs sont constitués d'une superposition de 25 plaques en acier inoxydable de 0,6 mm d'épaisseur, percées régulièrement (diamètre des trous de 4,7 mm et porosité de 0,4). Cette architecture assure la simplicité et la modularité de mise en œuvre ainsi que le faible coût de ces éléments.
- Régénérateur : Le choix d'un empilement de disques de toile tissée de cuivre (porosité de 0,89) a été fait dans le but de maximiser la conductivité thermique radiale (conduction dans la toile) et de limiter la conductivité longitudinale (résistances thermiques de contact entre les toiles superposées) avec une grande capacité thermique.
- Membrane : Le matériau sélectionné pour la membrane est le silicone qui résiste à la gamme de température visée. Chaque membrane a été réalisée par moulage avec 3 mm d'épaisseur afin de garantir une tenue mécanique satisfaisante. Les membranes possèdent un soufflet pour augmenter leur souplesse et la partie centrale est rigidifiée par deux plaques en aluminium afin de reporter les déformations mécaniques au niveau du soufflet.
- Liaisons mécaniques : La partie rigide est réalisée par un assemblage de profilés d'aluminium formant un bras reliant les membranes de deux phases adjacentes. Pour assurer la fonction de guidage de ce bras et des ressorts, un châssis est ajouté permettant de maintenir la partie rigide en place sans que les membranes ne reprennent les efforts.
- Convertisseur mécanique-électrique : La conversion de l'énergie mécanique de vibration des bras rigides oscillants en énergie électrique sera assurée par un générateur linéaire, de type haut-parleur pour des raisons de coût et de simplicité de mise en œuvre. Cet élément n'a pas été implémenté sur le banc d'essai, les mesures se limitant à la caractérisation de l'énergie mécanique disponible à l'aide d'accéléromètres et de capteurs de pression.

Une des phases du prototype est également instrumentée à l'aide de thermocouples de type K pour les mesures de températures : deux capteurs au niveau des sources de chaleur (sur l'anneau extérieur chaud et froid) et quatre thermocouples à l'intérieur du moteur : un dans la chambre froide, un dans l'échangeur froid, un dans l'échangeur chaud et un dans la chambre chaude.

Une illustration du fonctionnement à vide du moteur est donnée sur la figure 3.24.

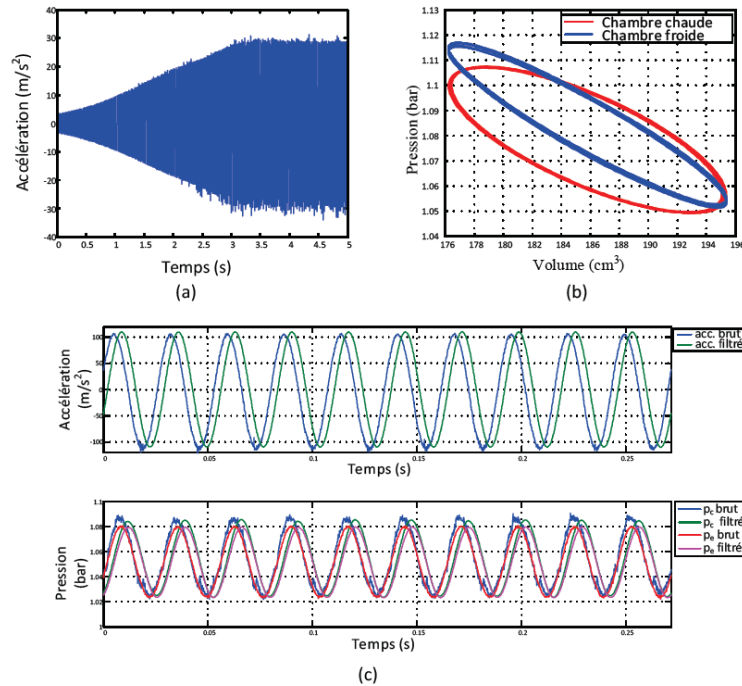


Figure 3.24. Résultats d'un essai pour $T_h=210,2^\circ C$ et $T_c=22,5^\circ C$: (a) phase de démarrage, (b) représentation dans un diagramme p-V, (c) accélération et pression en fonction du temps en régime stabilisé

On peut observer un démarrage rapide du moteur sans apport significatif d'énergie initiale (auto-démarrage) se traduisant par l'amplification des oscillations jusqu'à la stabilisation. Le régime stabilisé présente une fréquence de 36,8Hz et une amplitude de 4,44mm. Il est également possible de représenter le fonctionnement du moteur dans un diagramme p-V pour la chambre froide et la chambre chaude, à partir des données mesurées. Du fait des pertes de charge dans les échangeurs et le régénérateur, les pressions instantanées dans les deux chambres sont différentes, ce qui nous impose de les dissocier. La puissance mécanique produite par la phase (0,84W, à vide) est la différence entre la puissance de compression dans la chambre froide (2,11W) et la puissance de détente dans la chambre chaude (1,27W), calculées respectivement par intégration sur les diagrammes p-V respectifs. La puissance mécanique utile est très faible dans ce cas car le moteur n'est soumis à aucune charge et fonctionne à vide.

Modélisation

Dans la suite des travaux initiés au SYMME, une approche de modélisation basée sur l'analogie électrique a été développée visant la description du comportement du système dans différentes configurations de fonctionnement (conditions opératoires et conception des composants) en vue de son optimisation. Ce modèle vise à décrire le fonctionnement global du moteur Stirling, depuis les transferts de chaleur avec ses sources jusqu'à la production d'électricité grâce à une description

unifiée des différents phénomènes physiques mis en jeu. Ce modèle s'inscrit dans une démarche de pré-dimensionnement et de validation de concepts et doit par conséquent répondre à des contraintes de facilité de mise en œuvre et de modularité et vise à compléter les précédents travaux de modélisation de la littérature [Schmidt,1871], [Urieli,1984], [Gheith,2011] et [Der Minassians,2007]. Afin de répondre à ces objectifs, une approche basée sur l'analogie électrique semble pertinente du fait de son large champ d'application dans différents domaines de la physique qui permet l'élaboration de modèles multiphysiques dans un cadre unifié. Cette analogie, bien qu'elle repose sur une linéarisation des équations d'équilibre, est tout à fait adaptée pour la description de systèmes oscillants autour d'un point de fonctionnement [Smith,2006], [Huang,2000a] et [Swift,2003]. Ainsi le comportement d'un volume de gaz est caractérisé à l'aide d'une analogie électrique linéaire entre la pression et la tension électrique d'une part, et le débit volumique et le courant électrique d'autre part. Les différents éléments composant le moteur sont ainsi décrits à l'aide de schémas électriques équivalents (résistance, capacité et inductance) couplés pour une description unifiée du fonctionnement global du moteur. Cette approche permet de décrire le système gaz et l'aspect dynamique de celui-ci simultanément, en incluant la partie mécanique et la conversion électromécanique dans une description unifiée [Formosa,2010]. La représentation retenue du moteur Stirling, depuis les températures des chambres jusqu'à la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, est présentée sur la figure 3.25.

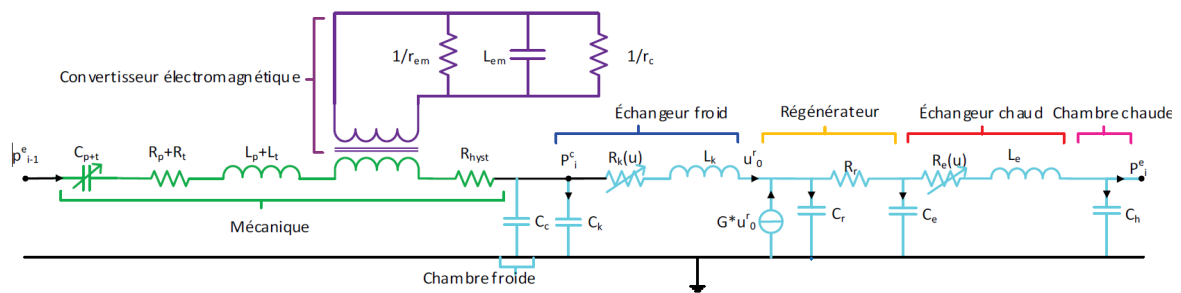


Figure 3.25. Modèle analogique équivalent d'une phase du moteur

Pour la partie gaz (chambres chaude et froide, échangeurs de chaleur côtés chaud et froid et régénérateur - en bleu sur la figure 3.25), les résistances traduisent les pertes de charge, les capacités sont liées à la compressibilité du gaz et les inductances correspondent à l'inertie du gaz [Swift,2003]. La géométrie complexe des échangeurs (plaques perforées, superposition de grilles etc...) induit des pertes de charge singulières impliquant une relation non linéaire entre les variations de pression et le débit [Nam,2005], traduit par une résistance variable. Dans les chambres, les pertes visqueuses sont négligées par rapport à celles des échangeurs (surface de contact plus faible) et l'effet de l'inertie du gaz est négligeable devant l'effet de sa compressibilité aux fréquences de fonctionnement visées. L'expression de la capacité sera fonction de l'hypothèse de transformations isothermes ou adiabatiques dans les chambres. Une source de courant supplémentaire s'avère nécessaire afin de décrire les variations de température du gaz lorsqu'il traverse le régénérateur. Enfin, les effets d'hystérésis dans les chambres chaude et froide dus à l'irréversibilité des transformations de compression et de détente sont traduits à l'aide d'une résistance équivalente qui vient s'ajouter à l'amortissement mécanique.

La partie mécanique (liaisons mécaniques entre les phases du moteur - en vert sur la figure 3.25) du moteur à pistons libres est assimilée à un oscillateur mécanique, composé d'une masse oscillante, d'une raideur (suspensions élastiques) et d'un amortissement (déformations des membranes). Ce sous-système se traduit par un circuit électrique équivalent contenant une résistance (liée à l'amortissement visqueux de la membrane), une inductance (relative à l'inertie de la masse oscillante) et un condensateur (lié à la raideur des suspensions) en série. L'amplitude des oscillations n'étant pas imposée mécaniquement, il se peut que les suspensions atteignent un domaine de déformation non linéaire selon la solution technologique retenue. Cette éventualité est couverte par l'utilisation d'une capacité variable.

Concernant la conversion mécanique-électrique (en violet sur la figure 3.25), le couplage des modèles mécanique du moteur et électrique du convertisseur est réalisé à l'aide d'un composant «transformateur». Afin d'assurer la compatibilité des deux circuits, une réécriture du circuit électrique classique du convertisseur électromagnétique doit être effectuée, qui nous mène à associer en parallèle une inductance (relative à la raideur du convertisseur), une capacité (liée à l'inertie du convertisseur) et deux résistances (liées à l'amortissements du convertisseur et à la résistance de charge).

Enfin, il convient de prendre en compte le couplage thermique entre le système et ses sources de chaleur à l'aide d'un schéma électrique équivalent additionnel. En effet, les températures internes utilisées dans le précédent modèle sont fortement couplées aux transferts de chaleur entre le gaz et les sources de chaleur utilisées. Ces transferts sont traduits à l'aide de deux résistances thermiques relatives aux échangeurs côté chaud et côté froid. Une résistance thermique supplémentaire est intégrée en parallèle du moteur Stirling afin de traduire les fuites thermiques par conduction entre les côtés chaud et froid du moteur. Les résistances sont supposées constantes dans la plage de débit volumique étudiée et identifiées expérimentalement, afin de s'affranchir de la forte variabilité des corrélations des coefficients d'échange en régime oscillant [Thomas,2000].

Ces deux approches de modélisation sont résolues par voie itérative afin de déterminer les températures internes du gaz. Seuls quelques paramètres du modèle (coefficient d'amortissement, coefficients d'échange convectifs et de non-linéarités des pertes de charge dans les échangeurs) nécessitent la mise en œuvre d'une procédure d'identification à l'aide d'essais dédiés. La description complète du modèle intégrant les échanges de chaleur entre le système et ses sources ainsi que le comportement dynamique du système gaz est présenté dans [Formosa,2014] et [Féniès,2015a].

Analyse thermodynamique

Une première analyse des performances du système nous a permis de proposer une architecture améliorée par rapport au moteur actuel : réduction du volume mort de chaque chambre à 50 cm^3 , masse oscillante de 1,2 kg et résistance de conduction doublée. Une analyse énergétique et exergetique a alors pu être menée pour caractériser les pertes dans le système [Féniès,2015b], en complément des études exergetiques proposées dans la littérature [Hachem,2015], [Martaj,2007], [Siva Reddy,2013].

Afin de dissocier et d'analyser les performances internes et globales d'une phase du moteur Stirling, le système complet peut être interprété comme deux systèmes imbriqués : le « système gaz » de travail, comprenant les chambres chaude et froide, ainsi que les échangeurs et le régénérateur, lui-même inclus dans le « système complet », incluant le couplage aux sources.

Les dissipations présentes dans le « système gaz » sont liées aux pertes de charge dues à la viscosité de l'air dans les deux échangeurs et dans le régénérateur ainsi que les pertes par hystérésis dues à la compressibilité du gaz. Les pertes externes complémentaires dans le système complet incluent l'amortissement mécanique, les transferts de chaleur entre les sources et le gaz et la fuite thermique par conduction entre les chambres chaude et froide.

Le diagramme de Sankey, représentant les flux d'énergie dans le système dans les conditions nominales de fonctionnement, est donné sur la Figure 3.26, où la largeur des flèches n'est pas strictement proportionnelle aux puissances qu'elles représentent (l'ordre de grandeur est évidemment respecté) pour une meilleure lisibilité.

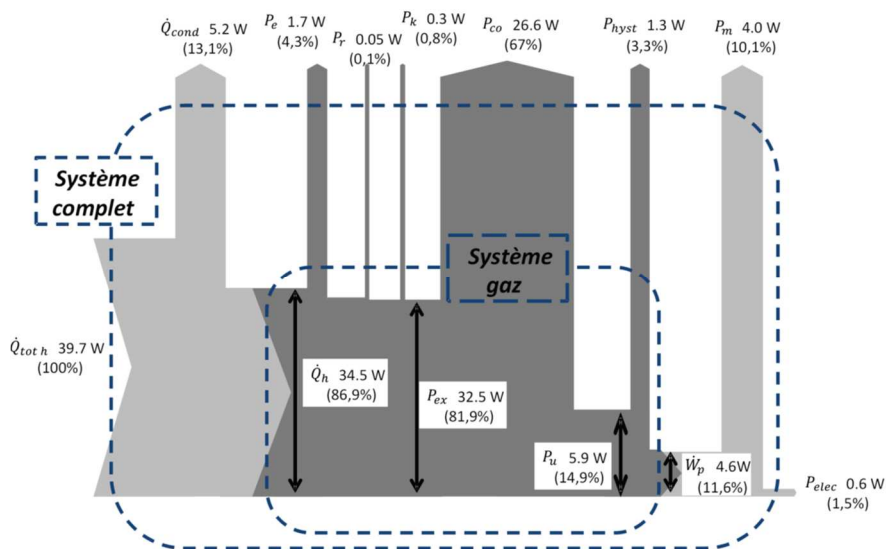


Figure 3.26. Diagramme de Sankey du système gaz et du système complet.

Le rendement de conversion énergétique du système gaz est de $\eta_{gaz} = \frac{\dot{W}_p}{\dot{Q}_h} = 13,3\%$ pour un rendement de Carnot de $\eta_c = 23,2\%$ ($T_e = 401,55K$ et $T_k = 308,26K$), soit une efficacité 2nd principe de $\varepsilon = 57,3\%$. Ce rendement est tout à fait convenable pour un moteur Stirling fonctionnant à ces niveaux de température.

Le rendement énergétique du système complet est $\eta_{global} = \frac{P_{elec}}{\dot{Q}_h^{tot}} = 1,5\%$ pour un rendement de Carnot de $38,1\%$ ($T_h = 473,15K$ et $T_c = 293,15K$). Le rendement global est nettement inférieur au rendement de Carnot, avec une efficacité 2nd principe de seulement $3,9\%$. La cause majeure de cette baisse drastique de performances est liée à la fuite thermique par conduction, mais également aux échangeurs qui réduisent l'écart de températures du système gaz. Enfin, l'amortissement mécanique dans les membranes est significatif puisqu'il est responsable de la dissipation de 87% de la puissance mécanique disponible.

En complément, le diagramme de Grassman, illustrant les flux exergétiques dans le système et les destructions d'exergies associées, est représenté sur la figure 3.27.

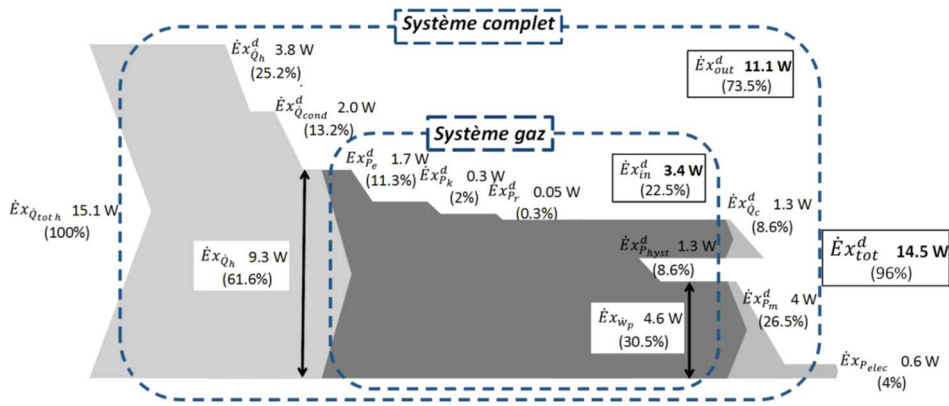


Figure 3.27. Diagramme de Grassman du système gaz et du système complet

Le rendement exergetique interne (système gaz) est de 49,5%, en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [Kongtragool,2003] : près de la moitié de l'énergie disponible est dissipée à cause de la viscosité de l'air (pertes de charges) et des pertes dues à l'irréversibilité de la compression et de la détente.

De même que pour l'analyse énergétique, des dissipations supplémentaires apparaissent pour le système complet. Le rendement exergetique du système complet chute alors à 4%. Ce résultat souligne l'efficacité médiocre des échangeurs thermiques, surtout pour le côté chaud, avec une destruction de $\dot{E}x_{Q_h}^d + \dot{E}x_{p_e}^d = 5,5W$ d'exergie, soit 37,8% de l'exergie détruite totale. Une part non négligeable de l'exergie fournie est également détruite par les fuites thermiques par conduction entre les deux chambres, malgré l'isolation considérée (Résistance de conduction doublée). Cette représentation confirme également que la déformation mécanique des membranes représente également une grande source de dissipation.

Enfin, une étude de sensibilité a été menée afin d'identifier l'influence de la pressurisation, des volumes morts des chambres chaude et froide, de la masse totale du bras oscillant et des paramètres du convertisseur électromécanique (résistance de charge et coefficient électromagnétique). L'existence de valeurs optimales pour ces différents paramètres illustrent bien le travail d'optimisation nécessaire au développement d'un moteur performant. Cette étude a notamment permis de mettre en évidence le fort couplage qui existe entre les différents composants du système et l'intérêt de développer un modèle théorique comprenant toutes les physiques mises en jeu. D'un point de vue numérique, nous arrivons à un moteur optimisé d'une puissance totale de 52,2W avec un rendement énergétique de 16,5%.

Conclusions et perspectives

Ce travail, en collaboration avec le laboratoire SYMME, a été l'occasion d'étendre mes travaux de recherche à une application concurrente à la thermoélectricité pour la production d'électricité à partir d'énergie thermique. Les applications de la thermoélectricité restent toutefois limitées à des applications de niche présentant de fortes contraintes d'intégration (compacité, fortes densités de puissance, environnement difficile...) du fait des coûts élevés et des performances intrinsèquement limitées des matériaux utilisés, d'où l'intérêt porté aux moteurs Stirling pour la valorisation d'énergie thermique fatale de faible température (<200°C) à bas coût.

Afin de répondre aux problématiques de dimensionnement et de choix technologiques, une description exhaustive des phénomènes physiques mis en jeu est nécessaire pour une analyse globale des performances de conversion du moteur, intégrant des critères de coût, de robustesse et de durée de vie notamment. Les différentes physiques mises en jeu (thermique, fluïdique, mécanique, électrique) ont pu être traitées à l'aide d'une modélisation basée sur l'analogie électrique dans un cadre unifié. Bien que cette approche repose sur une linéarisation des équations d'équilibre, elle est parfaitement adaptée pour la description de systèmes oscillants autour d'un point de fonctionnement dans une démarche de pré-dimensionnement et de validation de concepts. Cet outil, d'une grande modularité et simplicité de mise en œuvre, nous a permis de proposer de nombreuses pistes d'amélioration des performances du système en intégrant le fort couplage entre les différents éléments le constituant. Bien que les performances obtenues expérimentalement soient encore relativement faibles, de larges opportunités d'amélioration ont été mises en évidence, qui doivent encore être validées expérimentalement.

Bien que l'architecture à pistons libres double action avec membranes offre de nombreux avantages (faible coût, simplicité de mise en œuvre, réduction du nombre de liaisons mécaniques impliquant une diminution des sources potentielles de pertes ou de défaillances et donc de la maintenance), de nombreuses perspectives d'optimisation des performances se dégagent de ce travail. Comme nous avons pu le mettre en évidence une fois de plus, le couplage du système à ses sources de chaleur peut drastiquement diminuer les performances globales du système. Cette problématique rejoint les considérations évoquées pour les systèmes thermoélectriques. Il convient ainsi de développer des échangeurs de chaleur dédiés assurant un transfert thermique important tout en minimisant les pertes de charge associées. Les échanges de chaleur au niveau du régénérateur sont également primordiaux à caractériser et à optimiser. Des premiers essais expérimentaux ont pu être réalisés lors de cette étude mais mériteraient d'être approfondis, en complément du perfectionnement du modèle, actuellement basé sur l'hypothèse d'un régénérateur parfait. Enfin, de nombreuses perspectives d'amélioration des performances liées aux choix technologiques retenus (pressurisation, membrane, convertisseur électromagnétique...) ont été identifiées et méritent d'être mises en œuvre pour une validation expérimentale.

Machines à absorption

Introduction

Les machines à absorption liquide fonctionnent grâce à la faculté de certains liquides d'absorber (transformation exothermique) et de désorber (transformation endothermique) une vapeur (phase gazeuse) [Herold,2016]. Elles utilisent également le fait que la solubilité de cette vapeur dans le liquide dépend de la température et de la pression. Ainsi, ces machines utilisent comme fluide de travail un mélange binaire, dont l'un des composants est beaucoup plus volatil que l'autre et constitue le fluide frigorigère. Parmi les nombreux couples étudiés [Sun,2012], deux sont principalement utilisés dans les systèmes commercialisés :

- Eau-Bromure de Lithium ($H_2O/LiBr$), l'eau étant le fluide frigorigère,
- Ammoniac-Eau (NH_3/H_2O), l'ammoniac étant le fluide frigorigère.

Le schéma type de ces machines est présenté sur la figure 3.28 et met en jeu les quatre principaux composants suivants : absorbeur, désorbeur (ou générateur), évaporateur et condenseur. Ces dispositifs mettent en jeu trois niveaux de température et sont ainsi qualifiés de système tritherme ou de pompe à chaleur à compression thermophysique.

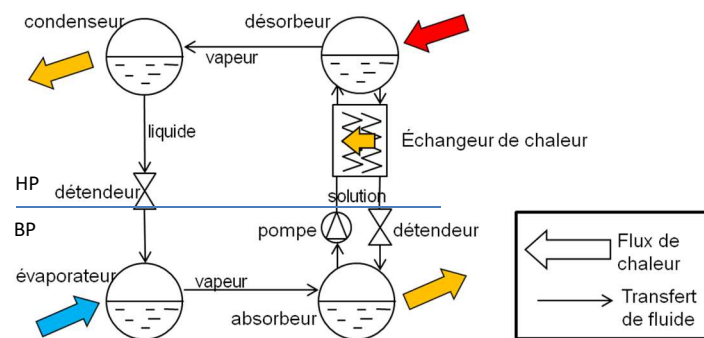


Figure 3.28. Schéma type d'une machine à absorption liquide.

Suivant l'effet valorisé (fonction des niveaux de température mis en œuvre), différents modes de fonctionnement sont envisageables (Figure 3.29). Ces systèmes peuvent également jouer le rôle de stockage thermique, via la dissociation des phases à haute pression (charge) et basse pression (décharge) [Le Pierrès,2017].

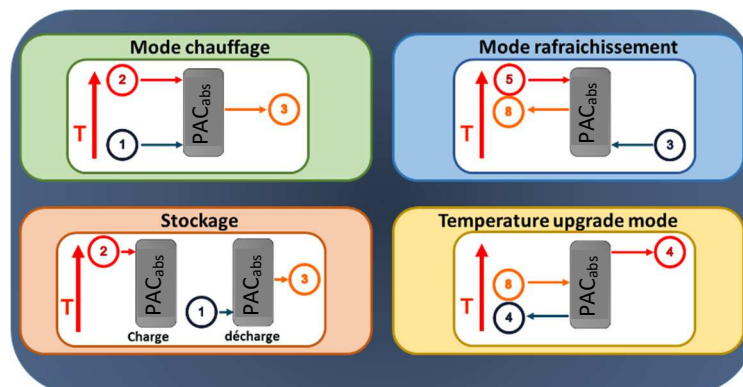


Figure 3.29. Modes de fonctionnement possibles des machines à absorption.

Banc de test

Thèse CIFRE PSA Groupe

Ce procédé est envisagé par le groupe PSA pour la climatisation d'un habitacle automobile à partir de la chaleur dégagée par le moteur. Cette solution vise à réduire les émissions de CO₂ liées à la climatisation (représentant près de 10 g CO₂/km pour une climatisation classique par compression mécanique) en réponse aux évolutions de la réglementation européenne sur les émissions CO₂ pour les véhicules particuliers (réduction à 95 g CO₂/km incluant la climatisation) [EC,2018].

Le cycle envisagé mettant en jeu le couple H₂O/LiBr est présenté sur la figure 3.30. Le système se distingue des systèmes classiques de par sa forte compacité obtenue en mettant en œuvre un échangeur unique absorbeur/évaporateur adiabatique à films ruisselants associé à des échangeurs à plaques externes. L'échangeur absorbeur/évaporateur est constitué d'un ensemble de grilles entre lesquelles sont confinés la solution absorbante et le fluide frigorigène par alternance, assurant ainsi une forte compacité et une bonne fiabilité face aux conditions de roulage d'une voiture (inclinaison, accélération, freinage ...) comme il a été démontré dans des études antérieures [Obame Mve,2014], [Goulet,2011].

Une partie de l'écoulement de la solution diluée à la sortie de l'absorbeur/évaporateur est dirigée vers le désorber. Un échangeur thermique intermédiaire (IHX) est ajouté pour préchauffer la solution grâce à la solution sortant du désorber. La source de chaleur permettant à la solution de monter en température et de désorber la vapeur d'eau au niveau du générateur est assurée par l'eau de refroidissement du moteur. La solution concentrée en sortie du désorber est ensuite réinjectée dans la solution diluée restante pour être refroidie par le radiateur situé à l'avant de la voiture. La solution refroidie est ensuite redirigée vers l'absorbeur pour réabsorber la vapeur d'eau et boucler ainsi le cycle. La vapeur d'eau recueillie au désorber s'écoule vers le condenseur refroidi par la solution en sortie de l'échangeur en face avant. La vapeur d'eau condensée est ensuite dirigée dans le réservoir d'eau à la sortie de l'absorbeur/évaporateur. L'effet frigorifique assurant la climatisation de l'habitacle est finalement récupéré grâce à l'aérotherme (cooler).

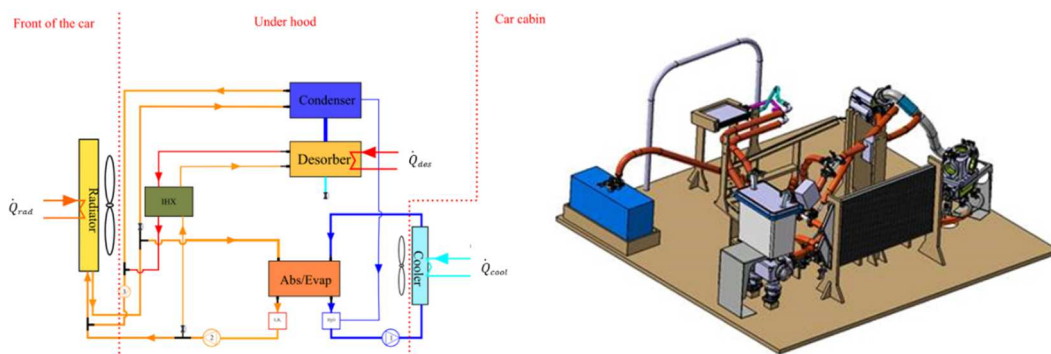


Figure 3.30. Cycle de machine à absorption et schéma d'implémentation – Banc statique.

L'ensemble des composants du procédé ont été dimensionnés et caractérisés indépendamment, ce qui a permis de mettre en œuvre le procédé complet sur un banc statique (Figure 3.30), en intégrant les contraintes d'encombrement liées à l'implémentation sous le capot du véhicule. Ce banc, initialement développé chez PSA, est en cours de finalisation au LOCIE pour valider les performances du système en conditions représentatives. Ces résultats expérimentaux seront également confrontés aux résultats issus de la modélisation présentée dans la suite.

Modélisation

Une modélisation du système à absorption couplé au circuit de refroidissement du moteur d'une part et à l'habitacle d'autre part a été développée [Aiane,2017a]. La température du circuit de refroidissement est déterminée à partir du régime moteur et de la régulation du circuit de refroidissement intégrant la puissance prélevée au désorbeur, à l'aide des données relevées par les motoristes. La température de l'habitacle résulte quant à elle d'un bilan d'énergie, incluant les apports solaires, les échanges convectifs (fonction de la vitesse) et les fuites thermiques par conduction entre l'intérieur et l'extérieur, couplés à la puissance frigorifique fournie par la climatisation à absorption.

Le système à absorption est décrit à l'aide de bilans de masse, d'espèces et d'enthalpie pour chacun des composants du cycle (Figure 3.31), tel que proposé dans [Evola,2013]. Chaque composant est caractérisé par une efficacité (thermique ou massique) déterminée expérimentalement sur des bancs test dédiés. Une étude des temps de réponse caractéristique des composants nous a permis de restreindre les aspects transitoires au temps de transport dans les canalisations (écoulement piston) et aux inerties massique et thermique dans les réservoirs d'eau et de solution (réacteur supposés parfaitement agités). Les propriétés physiques de la solution saline et de l'eau (liquide et vapeur) sont calculées à chaque pas de temps en utilisant les corrélations dérivées de l'énergie libre de Gibbs de la solution présentées dans [Yuan,2005].

La réponse du système et l'évolution de la température intérieure en résultant sont présentées sur les figures 3.31b à 3.31d, dans le cas du cycle de roulage présenté sur la figure 3.31a [Aiane,2018].

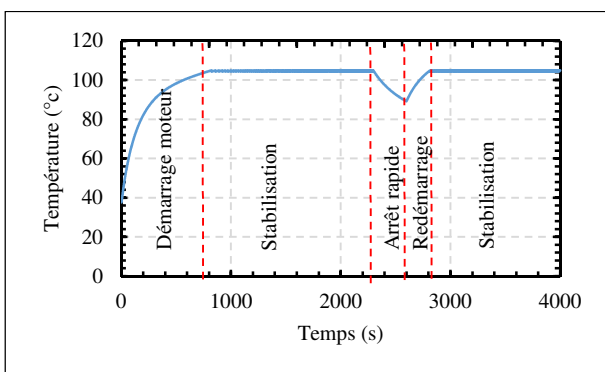


Figure 3.31a: Température du fluide caloporteur en entrée du désorbeur

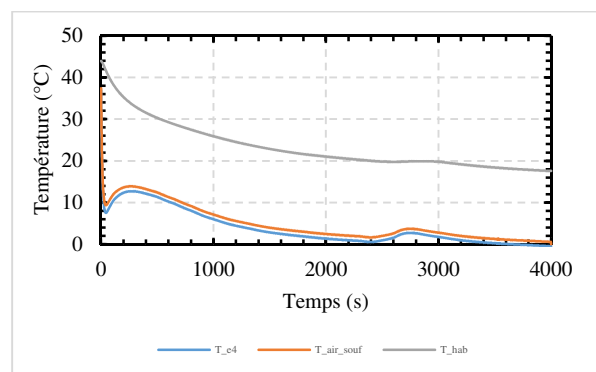


Figure 3.31b: Température de l'eau en entrée/sortie évaporateur et température d'habitacle

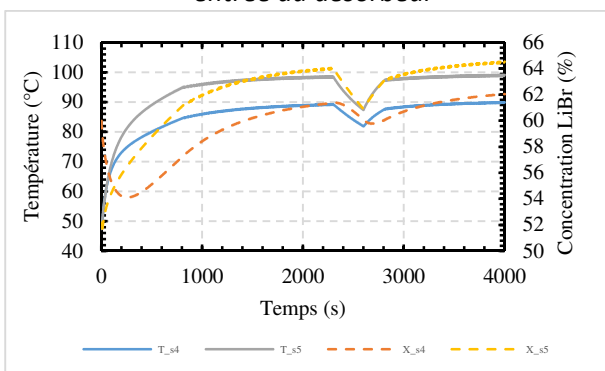


Figure 3.31c: Température et concentration de la solution en entrée/sortie du désorbeur

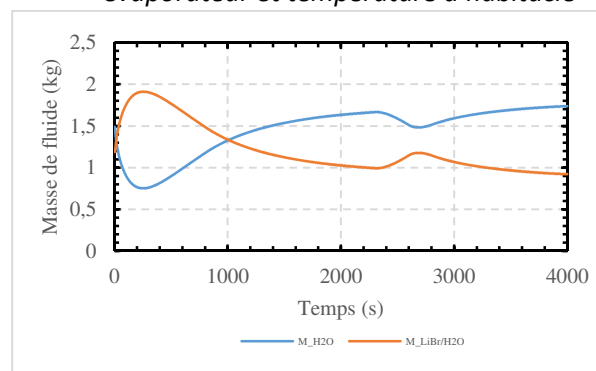


Figure 3.31d: Masse de la solution saline et de l'eau dans les réservoirs

Ces simulations permettent de mettre en évidence le fonctionnement du système à absorption dans des conditions réalistes. Lors des premières minutes de roulage, la température d'eau de refroidissement moteur n'étant pas suffisante pour permettre une désorption d'eau au niveau du générateur, une réaction d'absorption s'y produit conduisant à la dilution de la solution (Figure 3.31c). L'eau absorbée dans les premiers instants provient de l'eau résiduelle contenue dans le condenseur. La réaction d'absorption se produit également au niveau de l'absorbeur, permettant de produire du froid au niveau de l'évaporateur (Figure 3.31b), se traduisant par une diminution de la masse d'eau dans le réservoir d'eau et une augmentation de la masse de solution dans le réservoir de LiBr (Figure 3.31d).

Lorsque la température du circuit de refroidissement moteur est suffisante (supérieure à 80°C), la désorption démarre permettant au désorbeur de générer de la vapeur d'eau et à la solution en sortie de l'échangeur de se concentrer. Dans le scénario choisi, l'arrêt du véhicule (climatisation en marche) provoque une chute de la température d'eau moteur qui entraîne une diminution de la puissance de désorption avec le temps. Le processus d'absorption continue grâce à l'évaporation de l'eau stockée dans le réservoir d'eau et la solution se dilue progressivement provoquant la diminution du volume stocké. Le redémarrage du véhicule permet à nouveau d'augmenter la concentration de la solution saline en sortie du désorbeur ainsi que la régénération de la vapeur d'eau.

Ces résultats doivent encore être comparés aux données expérimentales qui seront prochainement obtenues sur le banc d'essai statique présenté précédemment.

Analyse thermodynamique

Afin de caractériser les performances du système, une analyse thermodynamique a été réalisée en conditions de fonctionnement nominales. Basés sur les résultats de simulation, les flux d'énergie échangés entre les composants du système sont représentés sous la forme d'un diagramme de Sankey sur la figure 3.32.

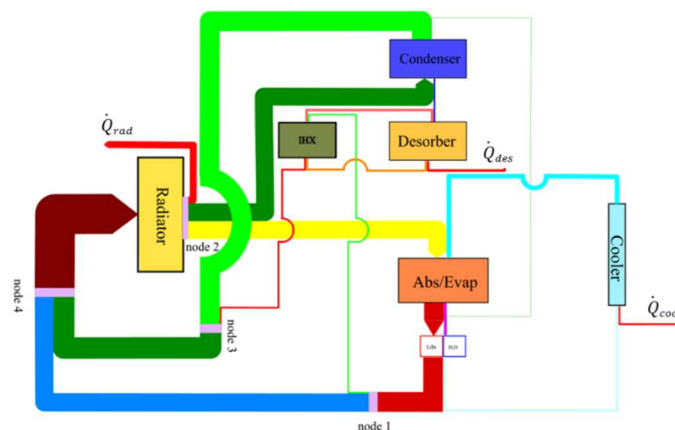


Figure 3.32. Diagramme de Sankey de la machine à absorption en conditions nominales.

Cette représentation permet d'observer les faibles flux d'énergie échangés entre le système et son environnement (\dot{Q}_{des} , \dot{Q}_{rad} et \dot{Q}_{cool}) comparés aux flux d'énergie internes au système. Les flux échangés entre l'absorbeur, le radiateur et le condenseur sont prépondérants du fait des débits importants de solution circulant entre ces composants.

En complément, une analyse second principe a été menée afin de caractériser les sources de dissipation dans le système. Une représentation sous la forme d'un diagramme de Grassman est donnée sur la figure 3.33.

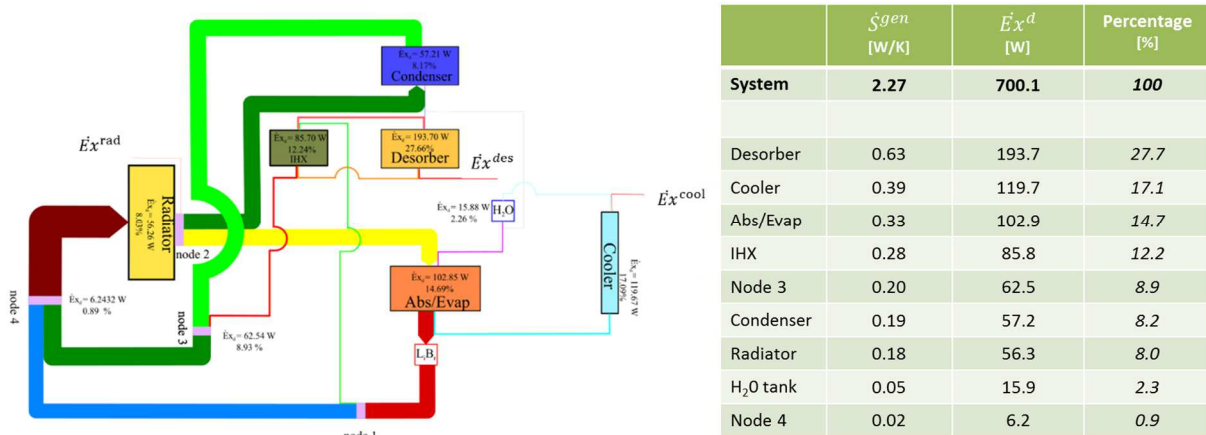


Figure 3.33. Diagramme de Grassman de la machine à absorption en conditions nominales. Evaluation des créations d'entropie/destruction d'exergie par composant.

Les flux d'exergie échangés entre les composants et les destructions d'exergie (ou création d'entropie) de chaque composant peuvent alors être évalués (Tableau de la figure 3.33). Il est ainsi possible d'évaluer les contributions de chacun des composants aux dégradations de performances du système. Cette analyse permet de mettre en évidence les performances de chacun des composants du système et doit nous guider dans un objectif d'optimisation des performances globales du système. Cet outil d'analyse sera utile afin de mener une étude de sensibilité en fonction des conditions de fonctionnement et des efficacités des composants mis en œuvre.

Un travail complémentaire visant à dissocier les contributions phénoménologiques (transfert de chaleur sensible, changement de phase, transfert de matière...) dans chaque composant est en cours, afin de déterminer et quantifier les différents effets dissipatifs.

Conclusions et perspectives

Ce travail nous a permis de mettre en œuvre une approche de modélisation et d'analyse thermodynamique des performances des systèmes à absorption sur un cas applicatif concret : la climatisation automobile à l'aide des rejets de chaleur du moteur. Afin d'assurer une description modulaire de ces systèmes, le modèle repose sur la caractérisation préalable des efficacités thermique ou massique des composants mis en œuvre à l'aide de bancs d'essais dédiés, montés au LOCIE. La confrontation des résultats numériques aux résultats expérimentaux obtenus sur le banc statique du système complet permettra d'identifier la pertinence de l'approche de modélisation proposée et les perspectives d'amélioration du modèle. En complément, l'étude thermodynamique réalisée permet d'envisager différentes pistes pour l'optimisation des composants et des performances globales du système.

D'un point de vue plus général, ces systèmes assurant une valorisation des rejets thermiques sont voués à jouer un rôle significatif dans l'objectif d'une réduction du recours à l'énergie électrique. En effet, les consommations électriques nécessaires au fonctionnement de ces systèmes se réduisent aux auxiliaires de circulation, menant à des COP électriques très favorables en comparaison aux

pompes à chaleur classiques par compression mécanique [Herold,2016]. Ces systèmes trithermes permettent notamment la valorisation des rejets thermiques d'énergie fatale pour répondre à un besoin thermique à un potentiel différent (chauffage ou refroidissement) et s'inscrivent ainsi dans un double objectif : exploiter de nouvelles ressources énergétiques et répondre aux besoins croissants en énergie thermique à des potentiels variés. Toutefois, leur mise en œuvre reste difficile (tenue au vide pour les couples utilisant l'eau comme réfrigérant, risques de cristallisation, conception des composants absorbeur et désorbeur à hautes efficacité et compacité...) et mérite encore des études complémentaires pour une gestion optimale de leurs performances, notamment en conditions de fonctionnement variables.

Différents projets ont démarré récemment au LOCIE, visant d'une part une meilleure description des phénomènes mis en jeu dans ces systèmes et d'autre part une étude d'opportunité pour l'intégration de ces systèmes dans les sous-stations de réseaux de chaleur urbains :

- ANR FRAISE (Films Ruisselants Absorbants À Instabilités de Surface : Exploration) : ce projet vise la description des transferts couplés de chaleur et de masse dans les films ruisselants utilisés dans les composants absorbeur (et désorbeurs), intégrant les instabilités de surface, de l'échelle locale à l'échelle composant. Ma contribution vise principalement l'analyse de l'influence des sources locales de créations d'entropie sur les performances globales du composant. Cette étude devra nous permettre d'identifier des préconisations techniques (régime d'écoulement, texturation de surface...) favorisant les échanges afin de réduire les dégradations de performances liées à ce composant.
- Interreg PàCs-CàD (Pompes à chaleur à sorption pour le chauffage et le rafraîchissement urbain sur réseaux de chaleur) : ce projet s'intéresse à identifier les opportunités d'implémentation de pompes à chaleur à sorption (ad- et absorption) en sous-station des réseaux de chaleur urbains en vue de réduire les températures des réseaux permettant d'utiliser une plus large gamme de sources de chaleur, et en particulier des rejets thermiques industriels ou des énergies renouvelables (solaires, géothermiques, etc.) tout en diminuant les pertes de distribution, d'améliorer l'opérabilité des réseaux de chauffage et l'efficacité des sous-stations en conditionnant la chaleur au bon niveau de température, et enfin d'assurer une fonction stockage de chaleur décentralisée de durée adaptable au besoin des populations permettant de lisser les pointes de demande. Par ailleurs, le fonctionnement en mode Climatisation permet d'envisager un fonctionnement du réseau en saison estivale où les faibles besoins de chaleur ne suffisent pas à garantir la rentabilité du réseau pendant cette période.

Conclusions

Les conclusions générales qui se dégagent de ces diverses études sont nombreuses et sont résumées ici.

Concernant l'approche de modélisation, il est important de se questionner sur le degré de complexité de la modélisation à mettre en œuvre, choix gouverné par les objectifs mêmes de l'étude. Dans un souci de généralisation, il est utile de pouvoir s'appuyer sur des approches génériques qui permettent d'appréhender le fonctionnement global des systèmes, tel qu'il est proposé dans la représentation graphique des systèmes dithermes en diagramme ternaire. D'autre part, des approches plus spécifiques sont également pertinentes dans l'objectif de proposer une analyse fine des phénomènes mis en jeu dans le système. A cette fin, différentes approches de modélisation ont été mises en œuvre en fonction de la nature du système étudié et de la précision visée : approche analytique, analogie électrique, méthodes des volumes finis ; en régimes permanent, pseudo-stationnaire (oscillant) ou transitoire.

Le choix des échelles d'espace et de temps considérées est également fondamental afin d'apporter une réponse cohérente avec l'objectif visé. Les limites spatio-temporelles du système étudié peuvent généralement être étendues, au prix d'un effort accru de modélisation, afin d'intégrer les irréversibilités externes au système et/ou son interaction avec son environnement. L'influence des échelles considérées a notamment pu être mise en évidence dans le cas des systèmes thermoélectriques, par les différentes études menées, portant sur le module thermoélectrique seul, sur son couplage avec les thermostats, puis son intégration dans le bâtiment dans des conditions de fonctionnement variables. La complémentarité de ces approches assure une description cohérente depuis le fonctionnement interne du système jusqu'à ses performances globales dans un environnement donné. Les outils de modélisation développés doivent alors être adaptés en fonction de l'étude menée et de ses objectifs.

L'approche commune d'analyse des performances, basée sur la thermodynamique en dimensions finies, a par ailleurs permis de dégager différentes pistes d'optimisation. En cohérence avec les échelles spatio-temporelles considérées dans la modélisation, les propositions d'amélioration des performances couvrent ainsi un large champ, depuis la conception du système jusqu'à son intégration et son pilotage en fonction de son environnement et des conditions de fonctionnement rencontrées. A l'échelle locale, la quantification et localisation des différentes sources de création d'entropie dans le système étudié permet d'identifier les opportunités d'optimisation par la minimisation de la création totale d'entropie. Les couplages entre les divers modes de transferts rencontrés impliquent la recherche d'un compromis optimal vis-à-vis des différentes contributions identifiées. Cette approche est en cours d'application dans le cas des films ruisselants mis en œuvre dans le désorbeur des machines à sorption. A l'échelle du système, la représentation des flux d'énergie et d'exergie mis en jeu dans le système sous la forme de diagrammes de Sankey et de Grassman permet de faciliter l'analyse par une visualisation graphique des différentes contributions, comme nous avons pu l'illustrer dans le cas du moteur Stirling et des machines à absorption. L'application du principe de superposition mis en œuvre sur le procédé à absorption pour la climatisation automobile présente en outre l'intérêt de distinguer l'influence des différents composants du système.

Les différents outils d'analyse mis en place ouvrent enfin le champ aux études d'optimisation, à l'aide des outils variés des mathématiques appliquées. Les différentes techniques utilisées peuvent être classées comme suit, par niveau de complexité :

- Etudes comparatives des performances à l'aide d'outils graphiques (diagrammes ternaires) ou numériques (appliqué au moteur Stirling et dans le cas des pompes à chaleur thermoélectriques couplées au bâtiment),
- Méthodes analytiques directes, telles que nous avons pu proposer pour le dimensionnement des modules thermoélectriques,
- Etudes de sensibilité, mises en œuvre dans le cas du moteur Stirling pour optimiser la conception interne du système,
- Recherche d'optimum (maximisation des performances d'une pompe à chaleur thermoélectrique couplée au bâtiment en fonction du nombre de modules thermoélectriques / minimisation de la création totale d'entropie appliquées aux systèmes thermoélectriques incluant les échangeurs de chaleur associés).

La démarche générale proposée de modélisation et d'analyse thermodynamique des systèmes ouvre ainsi de larges perspectives qui mériteraient, dans bien des cas, d'être approfondies par des techniques d'optimisation plus avancées (citons en exemple les algorithmes évolutionnistes, tels que les algorithmes génétiques, dans le cas de systèmes complexes, et l'optimisation multi-objectifs afin d'intégrer des critères complémentaires) à l'aide d'outils dédiés.

Pour conclure, il faut noter ici que les résultats de ces études résultent généralement d'un compromis réaliste imposé par les contraintes extérieures du système (conditions de fonctionnement, encombrement, coût...) et des échelles spatio-temporelles considérées. Ce constat justifie l'intérêt de la mise en œuvre d'une démarche générale, adaptable en fonction du système étudié et de son environnement.

Références

- [Aiane,2017a] M. Aiane, B. Stutz, J. Ramousse, M. Bouyaud, E. Boudard. Dynamic Modeling Of An Automotive Air-Conditioning System By Absorption. *ISHPC 2017* – Tokyo, Japan, 8-10 august 2017.
- [Aiane,2017b] M. Aiane, B. Stutz, J. Ramousse, M. Bouyaud, E. Boudard. Entropy Generation Analysis Of An Automotive Air-Conditioning System By Absorption. *ISHPC 2017* – Tokyo, Japan, 8-10 august 2017.
- [Aiane,2018] M. Aiane, J. Ramousse, M. Bouyaud, E. Boudard, B. Stutz. Etude du comportement dynamique d'un système de climatisation par absorption pour l'automobile. *Revue générale du Froid* (2018).
- [Ait Ameer,2012] M. Aït Ameer, B. David, J. Ramousse, L. Luo. Heat-exchange device for a reversible thermoelectric heat pump, N°: WO/2012/143638, 2012 (FR 11 53394, 2011)
- [Ait Ameer,2013] M. Aït Ameer, F. Schoeffler, C. Goupil, F. Gascoin, J-C. Tedenac, G. Fraisse, D. Fillatre, D. Cornu, E. Ruiz-Theron, J. Ramousse, D. Sgorlon. Thermoelectric core, thermoelectric structure including said core, method for manufacturing same and uses thereof, Brevet N°: EP2592668, 2013 (FR 11 60295, 2011)
- [Alefeld,1993] G. Alefeld, R. Radermacher. *Heat Conversion Systems*. Boca Raton: CRC Press, 1993.
- [AMSTechnology] AMS Technology. *Thermoelectric modules*. From <http://www.amstechnologies.com/fr/products/thermal-management/thermoelectric-technologies/thermoelectric-modules/>
- [Ando Junior,2018] Ando Junior, O.H.; Maran, A.L.O.; Henao, N.C. A review of the development and applications of thermoelectric microgenerators for energy harvesting. *Renew. Sustain. Energy Rev.* Vol. 91 (2018), pp. 376–393.
- [Antonova,2005] Antonova EE, Looman DC. Finite elements for thermoelectric device analysis in ANSYS. In: *24th International conference on thermoelectrics (ICT) 2005*. p.215–18.
- [Bell,2008] L. Bell, Accelerating the Commercialization of Promising New Thermoelectric Materials, *Materials Science & Technology 2008 Conference and Exhibition*, ASM International (2008).
- [Borel,2010] L. Borel, D. Favrat. *Thermodynamics and Energy Systems Analysis: From Energy to Exergy*, Vol. 1. Lausanne: EPFL Press, 2010.
- [Burshtein,1957] Burshtein AI. An investigation of the steady-state heat flow through a current carrying conductor. *Sov Phys-Tech Phys*. Vol.2 (1957), pp. 1397–406.
- [Chakraborty,2006] Chakraborty A, Saha BB, Koyama S, Ng KC. Thermodynamic modelling of a solid state thermoelectric cooling device: temperature–entropy analysis. *Int J Heat Mass Trans*, Vol.49:19–20 (2006), pp. 3547–54.
- [Chambadal,1957] P. Chambadal, *Les centrales nucléaires*. Paris : Armand Colin, 1957.
- [Champier,2017] Champier, D. Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy. Convers. Manag.*, Vol.140 (2017), pp. 167–181.
- [Chen,2005] Chen L, Li J, Sun F, Wu C. Performance optimization of a two-stage semiconductor thermoelectric-generator. *Appl Energy*, Vol.82 (2005), pp. 300–312.
- [Chen,2008] Chen L, Li J, Sun F, Wu C. Performance optimization of a two-stage thermoelectric heat-pump with internal and external irreversibilities. *Appl Energy*, Vol.85 (2008), pp. 641–649.
- [Chen,2011] Chen M, Rosendahl LA, Condra T. A three-dimensional numerical model of thermoelectric generators in fluid power systems. *Int J Heat Mass Trans* Vol.1:3 (2011), pp. 345–55.
- [Cheng,2005] Cheng Y.-H., Lin W.-K., Geometric optimization of thermoelectric coolers in a confined volume using genetic algorithms. *Applied Thermal Engineerin*. Vol. 25 (2005), pp. 2983-2997.

- [Curzon,1975] F.L. Curzon, B. Ahlborn, Efficiency of a Carnot engine at maximum power output. *Am. J. Phys.*, Vol. 43 (1975), pp. 22-24.
- [Dai,2003] Dai YJ, Wang RZ, Ni L. Experimental investigation and analysis on a thermoelectric refrigerator driven by solar cells. *Solar Energy Mater Solar Cells*, Vol. 77:4 (2003), pp. 377–91.
- [David,2011] B. David, M. Aït Ameer, J. Ramousse, L. Luo. Method and system for controlling a heat pump having thermoelectric modules, N°: WO 2011/138547, 2011 (FR 2959557, 2011)
- [David ,2012] B. David, J. Ramousse, L. Luo. Optimization of thermoelectric heat pumps by operating condition management and heat exchanger design, *Energy Conversion and management*, Vol. 60 (2012), pp. 125-133.
- [Der Minassians,2007] A. Der Minassians, *Stirling engines for low-temperature solar-thermal-electric power generation*, PhD thesis, University of California at Berkeley, 2007.
- [Der Minassians,2009] A. Der Minassians and S. R. Sanders, Multiphase Stirling Engines, *J. Sol. Energy Eng.*, Vol. 131:2 (2009), pp. 21013.
- [EC,2018] European Commission, Reducing CO2 emissions from heavy-duty vehicles. From https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/heavy_en#tab-0-0
- [Enescu,2014] D. Enescu and E.O. Virjoghe, A review on thermoelectric cooling parameters and performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.38 (2014), pp.903–916.
- [Evola,2013] G. Evola, N. LePierres, F. Boudehenn, P. Papillon, Proposal and validation of model for the dynamic simulation of a solar-assisted single-stage LiBr/Water absorption chiller. *International journal of refrigeration* Vol. 36 (2013), pp. 1015-1028.
- [Féniès,2015a] G. Féniès, F. Formosa, J. Ramousse, A. Badel. Double acting Stirling engine: Modeling, experiments and optimization, *Applied Energy*, Vol.159 (2015), pp. 350-361.
- [Féniès,2015b] G. Féniès, J. Ramousse, F. Formosa, A. Badel. Energy and exergy analysis of a free piston Stirling engine, *ECOS 2015 - Pau, France*, 29 June-3 July 2015.
- [Ferrotec 2017] Ferrotec (2017). Ferrotec. Thermoelectric modules - Peltier Cooler Model 9501/242/160 B. From https://thermal.ferrotec.com/products/peltier-thermoelectric-cooler-modules/high-power/9501_242_160-b/
- [Formosa,2010] F. Formosa and G. Despesse, Analytical model for Stirling cycle machine design, *Energy Convers. Manag.*, Vol.51:10 (2010), pp. 1855–1863.
- [Formosa,2011] F. Formosa, Coupled thermodynamic–dynamic semi-analytical model of free piston Stirling engines, *Energy Convers. Manag.*, Vol.52:5 (2011), pp. 2098–2109.
- [Formosa,2013] F. Formosa and L. G. Fréchette, Scaling laws for free piston Stirling engine design: Benefits and challenges of miniaturization, *Energy*, Vol. 57 (2013), pp. 796–808.
- [Formosa,2014] F. Formosa, A. Badel, and J. Lottin, Equivalent electrical network model approach applied to a double acting low temperature differential Stirling engine, *Energy Convers. Manag.*, Vol. 78 (2014), pp. 753–764.
- [Fraisie,2010] Fraisie G, Goupil C, Lazard M, Serrat JY. Study of thermoelement’s behavior through a modeling based on electrical analogy. *Int J Heat Mass Trans*, Vol.53:17–18 (2010), pp. 3503–12.
- [Fraisie,2013] G. Fraisie, J. Ramousse, D. Sgorlon, C. Goupil. Comparison of different modeling approaches for thermoelectric elements. *Energy Conversion and Management* Vol. 65 (2013), pp. 351–356.
- [Gheith,2011] R. Gheith, *Étude expérimentale et théorique des moteurs Stirling à apport de chaleur externe : Application aux machines de types Beta et Gamma*, PhD thesis, Université de Nantes, 2011.

- [Gheith,2015] R. Gheith, H. Hachem, F. Aloui, and S. Ben Nasrallah, Experimental and theoretical investigation of Stirling engine heater: Parametrical optimization, *Energy Convers. Manag.*, Vol.105 (2015), pp. 285–293.
- [Goulet,2011] R. Goulet, *Development and analysis of an innovative evaporator/absorber for automotive absorption-based air conditioning systems: investigation on the simultaneous heat and mass Transfer*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées, Université Claude Bernard de Lyon, 2011.
- [Goupil,2011] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Muller, G.J. Snyder. Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications. *Entropy*, Vol.13 (2011), pp. 1481-1517.
- [Goupil,2013] C. Goupil, H. Ouerdane, Y. Apertet. *Thermoélectricité - Thermodynamique et applications*, Réf.BE8080 (2013). *Techniques de l'Ingénieur*, Paris – France.
- [Hachem,2015] H. Hachem, M. Creyx, R. Gheith, E. Delacourt, C. Morin, F. Aloui, and S. Ben Nasrallah, “Comparison based on exergetic analyses of two hot air engines: A Gamma type Stirling engine and an open joule cycle Ericsson engine,” *Entropy*, Vol. 17:11 (2015), pp. 7331–7348.
- [Herold,2016] K.E. Herold, R. Radermacher, S.A. Klein. *Absorption chillers and heat pumps* 2nd ed. CRC Press, 2016.
- [Hoberg,2010] Hoberg, T. B., A. J. Onstad. Heat transfer measurements for jet impingement arrays with local extraction. *International Journal of Heat and Fluid Flow* Vol.31:3 (2010), pp. 460-467.
- [Hsiao,2010] Hsiao YY, Chang WC, Chen SL. A mathematic model of thermoelectric module with applications on waste heat recovery from automobile engine. *Energy*, Vol.35:3 (2010), pp. 1447–1454.
- [Huang,2000a] B. J. Huang and H. Y. Chen, Modeling of integral-type Stirling refrigerator using system dynamics approach, *Int. J. Refrig.*, Vol.23:8 (2000), pp. 632–641.
- [Huang,2000b] Huang B.J., Chin C.J., Duang C.L., A design method of thermoelectric cooler. *Int. Journal of refrigeration*, Vol.23 (2000), pp. 208-218.
- [Huang,2005] Huang MJ, Yen RH, Wang AB. The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric cooler. *Int J Heat Mass Trans*, Vol.48 (2005), pp.413–418.
- [Ioffe,1957] A.F. Ioffe. *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. London: Infosearch, Ltd.; 1957.
- [Incropera,2002] F.P. Incropera, D.P. DeWitt. *Fundamentals of heat and mass transfer*, (5th ed.), New York, NY: J. Wiley, 2002.
- [Jincan,1996] C. Jincan, Y. Zijun, The influence of Thomson effect on the maximum power output and maximum efficiency of a thermoelectric generator. *J Appl Phys*, Vol.79:11 (1996), pp.8823–8828.
- [Khattab,2006] N.M. Khattab, E.T. El Shenawy. Optimal operation of thermoelectric cooler driven by solar thermoelectric generator. *Energy Convers Manage*, Vol.47:4 (2006), pp. 407–426.
- [Khire,2005] R.A. Khire, A. Messac, S. Van Dessel, Design of thermoelectric heat pump unit for active building envelope systems. *Int J Heat Mass Trans*, Vol.48:19–20 (2005), pp. 4028–4040.
- [Kim,2013] Y.W. Kim, J. Ramousse, G. Fraisse, P. Dalicieux, P. Baranek, Optimal performance of air/air thermoelectric heat pump coupled to energy-efficient buildings coupling in different climate conditions, *BS 2013 - Le Bourget Du Lac*, France, 25–30 August 2013.
- [Kim,2014] Y.W. Kim, J. Ramousse, G. Fraisse, P. Dalicieux, P. Baranek. Optimal sizing of a thermoelectric heat pump (THP) for heating energy-efficient buildings, *Energy and Buildings*, Vol.70 (2014), pp. 106–116.
- [Kongtragool,2003] B. Kongtragool and S. Wongwises, A review of solar-powered Stirling engines and low temperature differential Stirling engines, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 7:2 (2003), pp. 131–154.

- [Lee,2007] Lee K.H., Kim O.J., *Analysis on the cooling performance of the thermoelectric micro-cooler*. International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.50 (2007), pp. 1982-1992.
- [Le Pierrès,2017] N. Le Pierrès, F. Huaylla, B. Stutz, J. Perraud, Long-term solar heat storage process by absorption with the KCOOH/H₂O couple: Experimental investigation. *Energy*, Vol. 141 (2017), pp. 1313-1323.
- [Lenoir,2016] B. Lenoir, J.-P. Michenaud, And A. Dauscher, *Thermoélectricité : des principes aux applications*, Réf k730, Techniques de l'ingénieur, 2016.
- [Lhuillier,1992] C. Lhuillier, J. Rous. *Introduction à la thermodynamique*. Paris: Dunod, 1992.
- [Luo,2005] Luo Q., Tang G., Liu Z., Wang J., A novel water heater integrating thermoelectric heat pump with separating thermosiphon. *Applied Thermal Engineering*, Vol.25 :14-15 (2005), pp. 2193-2203.
- [Madenci,2006] Madenci E, Guven I. *The finite element method and applications in engineering using ANSYS*, p. 686. Springer; 2006.
- [Martaj,2007] N. Martaj, L. Grosu, and P. Rochelle, Thermodynamic Study of a Low Temperature Difference Stirling Engine at Steady State Operation, *Int. J. Thermodyn.*, Vol. 10:4 (2007), pp. 165–176.
- [Meng,2014] J.H. Meng, X.X. Zhang, X.D. Wang, Multi-objective and multi-parameter optimization of a thermoelectric generator module. *Energy*, Vol.71 (2014), pp. 367-376.
- [Moizhes,1960] B.Y. Moizhes. The influence of the temperature dependence of physical parameters on the efficiency of thermoelectric generators and refrigerators. *Sov Phys – Solid State*, Vol.2 (1960), pp. 671–80 [Translated from *Fizika Tverdogo Tela*, Vol.2:4 (1960), pp. 728–737].
- [Nam,2005] K. Nam and S. Jeong, Novel flow analysis of regenerator under oscillating flow with pulsating pressure, *Cryogenics*, Vol.45:5 (2005), pp. 368–379.
- [NF EN 14511-2] Norme européenne NF EN 14511-2, Janvier 2008. Climatiseurs, groupes refroidisseurs de liquide et pompes à chaleur avec compresseur entraîné par moteur électrique pour le chauffage et la réfrigération des locaux - Partie 2 : conditions d'essai. *AFNOR*.
- [Novikov,1958] I.I. Novikov, The efficiency of atomic power stations (a review). *J. Nucl. Energy II*, Vol. 7 (1958), pp. 125-128.
- [Nuwayhid,2000] R.Y. Nuwayhid, F. Moukalled, N. Noueihed, On entropy generation in thermoelectric devices. *Energy Convers Manage*, Vol.41 (2000), pp. 891–914.
- [Obame Mve,2014] H. Obame Mve, *Compréhension des écoulements optimisation des transferts de chaleur et de masse au sein d'une structure capillaire*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées, Université Claude Bernard de Lyon 2014.
- [Pan,2007] Y. Pan, B. Lin, J. Chen, Performance analysis and parametric optimal design of an irreversible multi-couple thermoelectric refrigerator under various operating conditions. *Applied Energy*, Vol.84 (2007), pp. 882-892.
- [Peltier,1834] Peltier JCA. Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques. *Ann. Chem. Phys* (1834), pp. 371–56.
- [Pérez,2001] J.-P. Pérez. *Thermodynamique : Fondements et applications*, Vol. 1, 3rd Ed. Paris: Dunod, 2001.
- [Ramousse,2015] J. Ramousse, D. Sgorlon, G. Fraise, M. Perier-Muzet, Analytical optimal design of thermoelectric heat pumps, *Applied Thermal Engineering*, Vol.82 (2015), pp. 48-56.
- [Ramousse,2016a] J. Ramousse, M. Perier-Muzet, Entropy generation minimization in thermoelectric heat pump systems with multi-channel heat exchangers, *International Journal of Thermodynamics*, Vol.19:2 (2016), pp. 82-90.

- [Ramousse,2016b] J. Ramousse. Représentation graphique des modes opératoires des systèmes dithermes, in *SFT 2016, Proceedings of congrès annuel de la Société Française de Thermique*, Toulouse, 31 May – 3 June 2016.
- [Ramousse,2018a] J. Ramousse. Ternary Diagram of Bithermal Systems, *International Journal of Thermodynamics*, Vol.21:1 (2018), pp. 27-36.
- [Ramousse,2018b] J. Ramousse, C. Goupil. Chart for Thermoelectric Systems Operation Based on a Ternary Diagram for Bithermal Systems, *Entropy*, Vol.20 (2018), pp. 666.
- [Riffat,2004] S.B. Riffat, X. Ma. Improving the coefficient of performance of thermoelectric cooling systems: a review. *Int J Energy Res*, Vol.28 (2004), pp.753–68.
- [Riffat,2006] S.B. Riffat, X. Ma, R. Wilson. Performance simulation and experimental testing of a novel thermoelectric heat pump system. *Appl Thermal Eng*, Vol.26 (2006), pp.494–501.
- [Rowe,1995] D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC PRes, 3rd Ed., 1995.
- [Saber,2002] Saber HH, El-Genk MS. A three-dimensional, performance model of segmented thermoelectric converters, using ANSYS commercial software. In: *El-Genk MS, editor. Proceedings space technology and applications international forum (STAF-02), AIP conference proceedings*, New York: American Institute of Physics; 2002. p. 999.
- [Schierning,2014] G. Schierning, *Silicon nanostructures for thermoelectric devices: A review of the current state of the art. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, Vol.211 :6 (2014), pp. 1235-1249.
- [Schmidt,1871] G. Schmidt, *Theorie der lehmannchen calorischen mashine*, Zeit Des V. 1871.
- [Seebeck,1821] T.J. Seebeck. Ueber den Magnetismus der galvanischen Kette. *Abh Akad Wiss. Berlin*; 1821. p. 289.
- [Senft,1998] J. R. Senft, Theoretical limits on the performance of Stirling engines, *Int. J. Energy Res.*, Vol.22 (1998), pp. 991–1000.
- [Sgorlon,2011] D. Sgorlon, G. Fraisse, J. Ramousse. Conditions théoriques optimales de fonctionnement d'un élément thermoélectrique en mode pompe à chaleur, incluant l'effet Thomson, *SFT 2011 - Perpignan, France*, 24-27 Mai 2011.
- [Siva Reddy,2013] V. Siva Reddy, S. C. Kaushik, and S. K. Tyagi, Exergetic analysis and performance evaluation of parabolic dish Stirling engine solar power plant, *Int. J. Energy Res.*, Vol. 37: 11 (2013), pp. 1287–1301.
- [Smith,2006] T. C. B. Smith, Thermally driven oscillations in dynamic applications, PhD Thesis, University of Cambridge, 2006.
- [Stevens,2001] J.W. Stevens, Optimal design of small thermoelectric generation systems, *Energy Conversion and Management*, Vol.42 (2001), pp. 709-720.
- [Sun,2012] J. Sun, L. Fu, S. Zhang. A review of working fluids of absorption cycles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16 (2012), pp. 1899– 1906.
- [Sunderland,1964] J.E. Sunderland, N.T. Burak. The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric power generator. *Solid-State Electr*, Vol.7:6 (1964), pp. 465–71.
- [Swift,2003] G. W. Swift and S. L. Garrett, Thermoacoustics: A Unifying Perspective for Some Engines and Refrigerators, *The Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 113:5 (2003), pp. 2379.
- [Thomas,2000] B. Thomas and D. Pittman, Update on the evaluation of different correlations for the flow friction factor and heat transfer of Stirling engine regenerators, *Collect. Tech. Pap. 35th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. Exhib.*, Vol. 1, 2000.

- [Thomson,1854] W. Thomson, Account of researches in thermo-electricity. *Philos Mag*, Vol.5 (1854), pp.62–68.
- [Urieli,1984] I. Urieli and D. M. Berchowitz, *Stirling cycle engine analysis*, Adam Hilge. 1984.
- [Vian,2009] Vian J.G., Astrain D., *Development of a thermoelectric refrigerator with two-phase thermosyphons and capillary lift*. *Applied Thermal Engineering*, Vol.29:10 (2009), pp. 1935-1940.
- [Viklund,2014] S. B. Viklund and M. T. Johansson, Technologies for utilization of industrial excess heat: Potentials for energy recovery and CO₂ emission reduction, *Energy Convers. Manag.*, Vol.77 (2014), pp. 369–379.
- [Walker,1985] G. Walker and J. R. Senft, *Free Piston Stirling Engines*, Springer-V. 1985.
- [Wiki_Raveau] Wikipedia Diagramme de Raveau [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Diagramme_de_Raveau (accessed Sep. 25, 2017).
- [Xu,2007] X. Xu, S. Van Dessel, A. Messac, Study of the performance of thermoelectric modules for use in active building envelopes. *Building and Environment*, Vol.42:3 (2007), pp. 1489-1502.
- [Xuan,2002] X.C. Xuan, K.C. Ng, C. Yap, H.T. Chua. Optimization of two-stage thermoelectric coolers with two design configurations. *Energy Convers Manage*, Vol.43:15 (2002), pp.2041–2052.
- [Yamashita,2008] O. Yamashita, Effect of the temperature dependence of electrical resistivity on the cooling performance of a single thermoelectric element. *Appl Energy*, Vol.85 (2008), pp.1002–1014.
- [Yu,2007] J. Yu, H. Zhao, A numerical model for thermoelectric generator with the parallel-plate heat exchanger. *J Power Sources*, Vol.172:1 (2007), pp.428–434.
- [Yuan,2005] Z. Yuan, K.E. Herolf, *Thermodynamic properties of aqueous lithium bromide using a multiproperty free energy correlation*. *HVAC&R Research*. July 2005.
- [Zhao,2014] D. Zhao and G. Tan, A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications. *Appl. Therm. Eng.*, Vol.66 (2014), pp. 15–24.
- [Zhou,2018] X. Zhou, Y. Yan, X. Lu, H. Zhu, X. Han, G. Chen, Z. Ren, Routes for high-performance thermoelectric materials, *Materials Today*, In Press (2018)

Conclusions générales et perspectives

La démarche commune de modélisation et d'analyse thermodynamique m'a permis d'aborder différents systèmes innovants de conversion d'énergie. Les travaux réalisés et les perspectives dégagées pour chacun de ces systèmes ont été détaillés dans les chapitres précédents. Ce chapitre vise alors à apporter des conclusions générales sur la démarche scientifique engagée. Seules les principales perspectives sur lesquelles je souhaite m'investir dans la suite de mes activités seront présentées dans la section suivante. Enfin, de nombreuses réflexions prospectives se dégagent du vaste champ d'application de l'approche thermodynamique dans la littérature, visant à proposer un second principe généralisé, incluant les sciences économiques, humaines et sociales. Ces considérations feront l'objet du dernier chapitre de ce mémoire dans le but d'engager un débat ouvert sur les problématiques actuelles de notre société dépassant largement les frontières des sciences de l'ingénieur.

Conclusions scientifiques

La démarche mise en œuvre dans mes travaux repose sur une approche de modélisation des systèmes étudiés, dans l'objectif de proposer un outil dédié à la caractérisation des mécanismes gouvernant leurs performances. Afin de conserver la nature multi-physique des systèmes considérés, l'approche retenue repose sur une description phénoménologique des flux d'énergie échangés entre le système et son environnement, ou en son sein. La conversion d'énergie assurée par ces systèmes résulte du couplage entre les différents modes de transferts mis en jeu, justifiant une description homogène. La complexité architecturale rencontrée sur certains systèmes nous a conduit à segmenter la description globale à chacun des composants le constituant. L'association de ces différents éléments impose alors d'assurer la continuité de la description aux interfaces pour garantir une représentation cohérente.

Les frontières du système considéré méritent également d'être clairement identifiées car elles conditionnent largement les résultats de l'étude en influant sur les conditions aux limites associées au modèle. L'impact du couplage fort entre le système et son environnement a ainsi pu être mis en évidence dans les travaux réalisés sur les systèmes dithermes notamment. Il faut noter toutefois qu'une augmentation des limites du système se traduit généralement par un accroissement de la complexité de la modélisation en impliquant l'intégration de phénomènes de transferts additionnels.

L'ensemble de ces considérations doit être pris en compte afin d'identifier l'outil numérique adapté pour la résolution du système d'équations différentielles résultant. Ce choix soulève la problématique générale des travaux de modélisation nécessitant d'identifier un compromis acceptable entre la précision de la description et les incertitudes numériques associées à la complexité de la modélisation retenue. Ces contraintes conditionnent le choix de l'approche numérique (solveur, algorithmes, discrétisation, avec ou sans routine d'optimisation...) et donc de l'outil de modélisation. Les différentes études ont été réalisées à l'aide des logiciels commerciaux dédiés à la résolution de systèmes d'équations différentielles couplés non-linéaires suivants : EES®, Matlab® et COMSOL Multiphysics®.

Cette gradation dans la complexité s'illustre dans mes travaux au travers des différentes études réalisées. D'une part, une description générique élémentaire a été retenue pour la construction des diagrammes ternaires dans la volonté d'étendre la portée de cette représentation à l'ensemble des systèmes dithermes. Cette approche conceptuelle permet de proposer une analyse simplifiée dont l'interprétation est généralisable. A l'opposé, l'objectif de production de connaissances visé lors de la description 1D des mécanismes de transferts dans l'épaisseur du biofilm des piles à combustible microbiennes nous a orienté vers des outils de modélisation lourds et complexes à mettre en œuvre, tels que COMSOL. Cette dernière approche de modélisation a par ailleurs dû être simplifiée dans un second temps afin d'intégrer la dimension supplémentaire relative à l'écoulement de l'effluent le long de l'électrode et d'atteindre la finalité d'un outil d'optimisation multicritères. Tel qu'illustré par ces exemples, tout l'enjeu de la modélisation repose sur la nécessité d'adapter le niveau de complexité de la description en adéquation avec l'objectif final visé.

L'approche de modélisation présente en outre l'atout pour l'ingénieur de pouvoir tester la réponse du système à différentes configurations ou conditions opératoires à moindre coût, comparé aux essais expérimentaux parfois très onéreux. Cette modularité permet d'envisager des études dédiées à l'optimisation des performances du système étudié. Les outils d'optimisation mis en œuvre sont de différentes natures : il peut s'agir d'une classique étude de sensibilité ou d'outils plus avancés adaptés aux problèmes d'optimisation linéaires sous contraintes. Toutefois, l'approche expérimentale reste indispensable pour valider la robustesse du modèle et identifier les potentielles pistes d'amélioration. Ainsi la modélisation se révèle être un outil puissant pour la prédiction et l'optimisation des systèmes qu'il faut néanmoins valider a posteriori expérimentalement.

Par la suite, mes travaux se sont naturellement orientés vers l'approche thermodynamique, permettant une description unifiée des dissipations d'énergie et des dégradations de performances associées. Du fait de son vaste champ d'application, l'analyse thermodynamique, reposant sur des bilans enthalpiques et entropiques (ou exergétiques), est un outil particulièrement adapté à la caractérisation des performances des systèmes de conversion d'énergie dans un cadre homogène. La recherche d'efficacité portée par une réduction de la création totale d'entropie s'inscrit ainsi dans la démarche impérative d'une utilisation rationnelle de l'énergie en réponse au contexte énergétique actuel.

Tel qu'illustré par les travaux présentés dans ce mémoire, les études thermodynamiques menées peuvent être abordées à l'échelle du système, à l'échelle du composant dans le cas de systèmes complexes ou encore à l'échelle locale grâce aux développements de la Thermodynamique des Processus Irréversibles, en adéquation avec l'échelle considérée dans l'approche de modélisation. Cette latitude dans l'échelle étudiée constitue une opportunité à saisir pour aborder les problématiques liées aux changements d'échelle couramment rencontrés en sciences de l'ingénieur. La théorie constructale, gouvernée par une minimisation des résistances aux flux, est un exemple de réponse à apporter lors de la mise à échelle industrielle de procédés développés en laboratoire à plus petite échelle, tel que nous avons pu le proposer dans le cas des piles microbiennes. D'autre part, l'identification et la quantification des différentes sources locales de dissipation en fonction de leur origine (réactions, transferts de matière, de charge, de chaleur, transport de masse) dans le système permet de proposer une stratégie fine d'investigation en vue de leur minimisation. Cette approche

est mise en œuvre dans le projet ANR FRAISE dans l'objectif d'identifier des pistes d'intensification des transferts au niveau local pour améliorer l'efficacité globale d'un désorbeur à film ruisselant.

Les développements de la thermodynamique en dimensions (espace et temps) finies [Chen,2004] élargissent le champ d'investigation pour l'optimisation des systèmes de conversion d'énergie. En effet, la recherche d'un optimum d'efficacité doit être considérée en fonction des contraintes d'espace et de temps considérées. Ces considérations ont gouverné les études sur le dimensionnement des systèmes thermoélectriques et des échangeurs qui leur sont associés. Par ailleurs, il peut être pertinent de maximiser la puissance utile plutôt que le rendement de conversion, en fonction de l'application visée et de la stratégie de valorisation envisagée. L'exemple classiquement utilisé pour illustrer ces différents objectifs (et les stratégies associées) est le cas du conducteur d'une voiture. Le mode de conduite sera différent si l'objectif est d'atteindre la destination aussi vite que possible, ou si le but est de réduire la consommation en carburant, ou encore si le confort du passager (accélération minimum) est prioritaire. Bien souvent, il s'agira de trouver un compromis entre les deux extrêmes que sont l'efficacité maximum (minimum de production d'entropie) et la puissance maximale [Salamon,1998]. Ces deux objectifs, parfois complémentaires, sont illustrés dans les méthodes de colonisation d'un milieu par les espèces vivantes, où sont observées des stratégies de croissance rapide (grande puissance utile à faible rendement de conversion et épuisement rapide des ressources) et des stratégies de communautés plus stables (à faible croissance, mais grand rendement de conversion). Le compromis trouvé par la sélection naturelle est la complémentarité dans le temps pour un espace fini (colonisation rapide par les espèces pionnières, assurant ainsi la résilience écologique des écosystèmes face aux aléas anthropiques ou naturels, suivi d'une complexification des communautés d'espèces vivantes à croissance plus lente). Ces considérations nous amènent à reconsidérer la fonction objectif en fonction de l'application visée. Il est alors souvent utile de pouvoir caractériser les deux objectifs extrêmes (efficacité maximum et puissance maximum) afin d'identifier les bornes optimales de fonctionnement du système considéré, tel que nous avons pu le faire dans le cas des systèmes thermoélectriques [Ramousse,2018b].

Perspectives

En complément des perspectives dégagées dans les chapitres précédents sur chacun des systèmes que j'ai pu étudier, seuls les trois principaux objets applicatifs sur lesquels je souhaite conforter mon expertise dans la suite de mes activités sont détaillés ici.

Réseaux urbains

Fort des compétences acquises sur la modélisation et l'analyse de divers systèmes de conversion d'énergie, je souhaite m'investir fortement dans une thématique émergente au laboratoire visant l'étude et l'optimisation des réseaux énergétiques urbains. Cette thématique scientifique se justifie pleinement par les compétences fortes du laboratoire dans l'évaluation des besoins énergétiques des bâtiments en fonction de leur usage (résidentiel, tertiaire, industriel) et par la volonté des pouvoirs publics d'un déploiement massif des Energies Renouvelables et de Récupération (ENR&R) dans les réseaux de chaleur et de froid (lois Grenelle, loi de Transition Energétique, plan de programmation pluriannuelle de l'énergie, mise en place du Fonds Chaleur...) [Amorce,2017]. S'appuyant sur le foisonnement des ressources et des besoins, les réseaux de chaleur se placent ainsi à la pointe de la transition énergétique pour favoriser le déploiement et l'intégration de sources d'énergie renouvelables dans les réseaux de 4^{ème} génération [Lund,2014]. Les communes (ou communautés de commune) ont de plus en plus souvent recours à la mise en œuvre de réseaux urbains de distribution en énergie (électricité, gaz naturel, chaleur) dans le cadre de projets d'aménagement du territoire afin de mutualiser des infrastructures lourdes pour répondre à des besoins variés (en quantité et en qualité) d'énergie. De plus, face à la forte variabilité temporelle des besoins et des ressources énergétiques des territoires considérés, les problématiques liées au stockage de l'énergie doivent être adressées afin de mettre en adéquation les ressources disponibles avec les besoins. Une attente forte d'outils d'aide à la décision en matière d'urbanisme opérationnel et d'investissement relatif aux réseaux de distribution se dégage alors pour répondre à la grande variété des sources d'énergies (solaire, éolien, géothermie, hydraulique, biomasse, énergie fatale des industries...) et des vecteurs énergétiques envisageables (électricité, chaleur, gaz, sans compter des vecteurs émergents tels que l'hydrogène).

Dans le cadre du projet OREBE (Optimisation holistique des Réseaux d'Énergie et des Bâtiments producteurs d'énergies dans les Eco-quartiers), financé par la région Auvergne-Rhône Alpes et mené en partenariat avec les laboratoires G2ELAB (Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble) et PACTE (Laboratoire de sciences sociales) ainsi que le CEA et la start-up Vesta-System à Grenoble dans le cadre du CDP (programme interdisciplinaire) IDEX Eco-SESA de Grenoble, nous souhaitons étudier les opportunités d'interopérabilité des réseaux locaux d'énergie dans les infrastructures urbaines existantes ou à venir, afin de favoriser le développement de territoires à énergie positive. Ces réseaux d'énergie sont en effet presque toujours planifiés et construits de façon dissociée les uns des autres en vue de répondre à des besoins spécifiques variables, ne permettant pas une gestion optimale de l'énergie (production, consommation, stockage et conversion d'énergie) à l'échelle locale. Un exemple d'analyse exergétique des réseaux de chaleur suédois, basé sur des bilans annuels et n'intégrant pas par conséquent la problématique de la variabilité temporelle, est présenté dans [Gong,2017]. Ce projet se propose donc d'étudier, à l'aide d'une modélisation réactive et anticipative, les possibilités d'interopérabilité de ces réseaux en vue d'une utilisation rationnelle de l'énergie, en favorisant l'autoconsommation. Il est ainsi proposé de mener une étude thermo-

économique prospective afin d'identifier les opportunités de synergie entre les réseaux urbains (électricité et chaleur, dans un premier temps), incluant le stockage d'énergie et la valorisation d'énergie fatale des industries. L'approche que je souhaite mettre en œuvre dans ce projet, avec l'appui d'un stage postdoctoral d'un an, est basée sur l'analyse exergo-économique des flux d'énergie à l'échelle du territoire. Cette étude vise à mettre en adéquation le potentiel de production avec les besoins d'un territoire, en intégrant la variabilité temporelle (en quantité et en qualité) des énergies considérées, sur la base de critères économiques.

Dans la continuité du précédent projet, le projet RETHINE (Réseaux Electriques et THERmiques InterconnEctés), financé par l'ADEME et porté par les mêmes laboratoires académiques G2ELAB (Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble) et PACTE (Laboratoire de sciences sociales), vise à intégrer les enjeux liés aux jeux d'acteurs par le développement d'un outil d'aide à la décision multicritères à l'échelle locale d'un quartier ou d'un territoire, qui tiendra compte de la multiplicité des acteurs décisionnels :

- Producteurs d'énergie
- Consommateurs d'énergie
- Gestionnaires de réseaux de distribution (domaine public ou domaine privé)
- Investisseurs d'équipements de systèmes énergétiques de production, stockage ou distribution
- Aménageurs urbains (collectivités territoriales, agences d'urbanismes, gestionnaires de parcs d'activité)
- Promoteurs immobiliers et plus généralement maîtres d'ouvrages de bâtiments
- Propriétaires de bâtiments existants

Ce projet vise ainsi à développer des outils physico-économiques de simulation et d'aide au dimensionnement et au pilotage des nouveaux réseaux mettant en jeu des typologies d'acteurs variés (producteurs/consommateurs/distributeur) afin d'identifier les freins au développement de réseaux énergétiques urbains. La démarche adoptée consiste à développer un outil générique de simulation et d'optimisation multicritères (économique, énergétique, exergétique), prenant en compte les intérêts des différents acteurs et leurs modes de coordination. Dans cette approche, mon travail vise à mettre en œuvre des bilans exergétiques à différentes échelles spatiales et temporelles imbriquées, associées à chacun des acteurs concernés. Ce travail de synthèse et d'analyse des bilans exergétiques sera réalisé avec l'aide d'un stage postdoctoral d'un an. Les critères décisionnels pourront être optimisés en prenant en compte les besoins, contraintes et risques des acteurs concernés. Il permettra ainsi d'évaluer différents scénarios de déploiement et de pré-dimensionnement de systèmes de production, de stockage et de transfert d'énergie intégrant les opportunités d'interconnexion locale des réseaux thermiques et électriques. Il servira ainsi à réaliser des études en phase de planification et des études de faisabilité au stade d'avant-projet et intégrera des critères décisionnels innovants pour la gestion des énergies (indicateurs exergétiques, critères socio-organisationnels de fiabilité et d'interdépendance entre acteurs). Les outils de simulation et d'optimisation multi-acteurs des échanges d'énergie permettront ainsi de construire une formulation du problème faisant consensus (obtenu itérativement) entre les acteurs et définissant un espace de solutions possibles sur la base d'étude des scénarios retenus.

Enfin, une collaboration future, sous la forme d'une thèse en cotutelle, a été initiée avec le LTE (Laboratoire de Thermique & Energétique, de la HES-SO de Fribourg – Suisse), portant sur l'optimisation exergetique des réseaux de chaleur avancés à basse température (15-35°C). L'objectif visé consiste à déterminer l'optimum des niveaux de température du réseau en fonction des besoins énergétiques des bâtiments avec le critère de minimiser les pertes exergetiques globales de ce dernier, à savoir : les pertes thermiques et les pertes de charge du réseau, les pertes exergetiques de la centrale de distribution en relation avec l'appoint thermique pouvant provenir d'un autre réseau à plus haute température et les pertes exergetiques par dévalorisation ou revalorisation de chaleur en rapport avec les unités décentralisées (sous-stations d'échangeurs de chaleur et pompes à chaleur de production d'eau chaude sanitaire et/ou de relevage de température pour les bâtiments de plus forte consommation). Ce travail implique de développer un outil de simulation des performances énergétiques et exergetiques de différentes typologies de réseaux de chaleur (réseau ramifié, maillé ou mixte), incluant les sous-stations de conditionnement et de distribution d'énergie, en fonction de leur niveau de température et des besoins associés.

Procédés à absorption

Les procédés à absorption constituent une thématique forte du laboratoire avec une reconnaissance de notre expertise au niveau national et au niveau international. En appui des compétences portées par mes collègues sur la description et l'expérimentation de ces systèmes, j'ai été sollicité pour participer à différents projets de recherche. Tel que présenté dans la suite, mon investissement portera principalement sur l'analyse énergétique et exergetique de ces systèmes. Ces procédés trithermes présentent l'intérêt de répondre à plusieurs besoins énergétiques en fonction de l'effet utile visé (chauffage/rafraichissement d'ambiances, stockage) à partir de sources abondantes et variées d'énergies thermiques de faible potentiel (rejet industriel, solaire thermique, géothermie...). Ces solutions technologiques répondent ainsi aux enjeux énergétiques liés aux besoins croissants d'énergie thermique à différents potentiels et à la valorisation d'énergies thermiques d'origine renouvelables, majoritairement intermittentes.

D'une part, le projet ANR FRAISE (Films Ruisselants Absorbants À Instabilités de Surface : Exploration) vise à décrire et optimiser la conversion d'énergie dans les systèmes à absorption en se focalisant sur la conception de désorbeurs compacts à film ruisselant de hautes performances. Ce composant est en effet un élément clef des procédés à absorption, mettant en jeu des transferts de matière et de chaleur intimement couplés. La technologie étudiée d'échangeur à plaque à film ruisselant est parfaitement adaptée à un fonctionnement à basse pression, tel qu'il est requis pour les sources de bas niveau de température. A partir d'une modélisation fine des instabilités de surface observées à bas Reynolds pour un écoulement à surface libre, portée par les laboratoires LOCIE et LAMA (Laboratoire de Mathématiques, Chambéry) et de la caractérisation expérimentale de ces phénomènes, menée avec les outils développés au LEMTA (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, Nancy), il est proposé d'identifier les stratégies (passives ou actives) en vue de contrôler et d'optimiser l'hydrodynamique du film dans l'objectif d'intensifier les transferts de masse et de chaleur entre la solution et la vapeur de réfrigérant au niveau de la surface libre.

Ma contribution vise à évaluer l'influence de la structure de l'écoulement sur les performances du composant par une analyse thermodynamique locale de la distribution (spatiale et temporelle) des différentes contributions à la création d'entropie dans le film (incluant les dissipations d'origine thermique, massique et visqueuses). Une analyse similaire, dans le cas d'un film ruisselant autour d'un tube horizontal refroidi en interne par une circulation fluide, est détaillée dans [Giannetti,2016]. Par intégration sur la longueur de plaque, ce travail permettra de déduire les géométries et les conditions de fonctionnement optimales. L'approche d'analyse thermodynamique proposée ici vise à étudier l'influence de modifications locales de l'écoulement (corrugations, excitation par vibration...) sur les performances globales du composant, qui devront être validées expérimentalement. La problématique du changement d'échelle abordée dans ces travaux est une opportunité scientifique intéressante pour l'optimisation des performances de systèmes complexes. En complément, l'analyse de l'influence des performances du composant sur les performances globales de la machine a déjà pu être étudiée dans le cadre de la thèse industrielle de M. Aiane avec PSA.

D'autre part, le projet Interreg France/Suisse PàCs-CàD (Pompes à Chaleur à sorption pour les réseaux de Chaleur à Distance) a pour objectif d'évaluer dans quelle mesure la technologie des pompes à chaleur à sorption (ab- et adsorption) intégrée dans les sous-stations de réseaux de chaleur pourrait améliorer leur opérabilité en diminuant les pertes de distribution et les pertes exergétiques, tout en augmentant l'efficacité des chaufferies centralisées grâce à un abaissement de la température de ces réseaux. Différents modes de fonctionnement de cette technologie sont envisagés : production de froid en été pour le rafraîchissement des bâtiments, stockage décentralisé de chaleur afin de lisser les pointes de demande de chaleur, possibilité de relever le niveau de température du réseau de chaleur en sous-station pour la production d'eau chaude sanitaire (ECS) ou en réponse à la demande d'un bâtiment ancien relié à un réseau de chaleur fonctionnant à basse température. Les avantages de cette nouvelle technologie de sous-station pour les opérateurs de réseaux de chaleur sont entre autres :

- L'abaissement de la température du réseau primaire via un meilleur contrôle des températures de retour,
- Une limitation des pertes de distribution (moins d'énergie de pompage et moins de pertes thermiques),
- La possibilité d'amélioration de l'efficacité énergétique au niveau de la chaufferie (condensation de la vapeur d'eau des fumées de combustion, injection de chaleur renouvelable, augmentation de la production d'électricité sur site basé sur la cogénération),
- Une augmentation de la capacité du réseau à débit constant puisque le différentiel de température entre l'aller et le retour du réseau peut être augmenté.

Ainsi ce nouveau concept de sous-station de transfert de chaleur incluant des PAC à sorption permettra d'accélérer la transition des réseaux de chaleur vers leur 4ème génération [Lund,2014], en augmentant leur capacité et en permettant d'incorporer une proportion plus importante de nouvelles sources de chaleur renouvelables, et donc de réduire les impacts environnementaux (émissions de gaz à effet de serre ou de polluants) et la dépendance aux énergies fossiles pour le chauffage des bâtiments.

Ce projet PàCs-CàD est porté par un consortium franco-suisse aux compétences complémentaires impliquant plusieurs partenaires industriels localisés de part et d'autre de la frontière et trois

instituts de recherches : la fédération de recherche FRESBE (Fédération de REcherche Sur l'efficacité énergétique des BâtimENTS) de l'Université Savoie Mont Blanc participe à la mise en œuvre et la caractérisation de la technologie à absorption par le LOCIE et à l'analyse technico-économique (notamment en termes de politiques publiques) et de coopérations intersectorielles autour de cette nouvelle technologie par l'IREGE (Institut de Recherche en Gestion et en Économie). La technologie à adsorption sera caractérisée au LESBAT (Laboratoire d'Énergétique Solaire et de Physique du Bâtiment, canton de Vaud – Suisse) et l'impact du déploiement des sous-stations à sorption dans les réseaux sera porté par le CREM (Centre de Recherches Énergétiques et Municipales, Martigny - Suisse).

Le travail numérique et expérimental porté par le LOCIE sera soutenu par la thèse de doctorat de G. Chardon. L'intérêt porté à ce projet est double : d'une part, la modélisation et l'analyse des performances du procédé à absorption pour les différents modes de fonctionnement envisagés s'inscrit parfaitement dans la démarche d'analyse thermodynamique de ce système, engagé dans le cadre de la thèse industrielle de M. Aiane avec PSA ; d'autre part, l'analyse des réseaux de chaleur urbains sous les angles énergétiques et économiques et la contribution au déploiement des réseaux de 4^{ème} génération rejoint le précédent axe de recherche sur lequel je souhaite m'investir.

Représentation des systèmes thermodynamiques en diagramme ternaire

Enfin, la représentation originale des systèmes thermodynamiques sous la forme de diagramme ternaire permet une vision graphique synthétique des potentiels de fonctionnement des systèmes de conversion thermodynamiques. Le travail initié jusque-là ouvre le champ à de nombreuses perspectives qui méritent d'être approfondies via l'encadrement de projets ou stages étudiants, afin de conserver une activité satisfaisante sur les précédentes thématiques. Ces études seront néanmoins continûment alimentées par les différents projets plus appliqués menés en parallèle.

Une première stratégie de valorisation peut porter sur la construction d'abaques pour les systèmes dithermes, permettant une représentation graphique globale du fonctionnement du cycle thermodynamique considéré. Cet objectif a pu être mis en œuvre dans le cas des systèmes thermoélectriques au Tellure de Bismuth (Bi_2Te_3) dans [Ramousse,2018b]. Cet outil permet alors d'observer graphiquement les performances de ces systèmes en fonction du rapport de température des thermostats et de l'intensité électrique d'alimentation (ou de la charge électrique externe). Ce travail mériterait évidemment d'être étendu à d'autres matériaux thermoélectriques dont les propriétés thermophysiques sont connues. L'influence des résistances externes de couplage entre le système et ses sources a également pu être représentée. Cet outil se révèle d'une grande efficacité pour le dimensionnement et le pilotage de systèmes thermoélectriques, notamment dans les applications faisant face à des conditions de fonctionnement variables. La même approche peut également être déclinée aux cas des cycles classiques de la thermodynamique, sans changement de phases (Carnot, Beau de Rochas, Diesel ou Otto, Stirling, Brayton ou Joule, Ericsson...) ou avec changement de phases (Rankine, Hirn...). L'influence du couplage thermique entre le système et ses thermostats (résistances externes entre le système et chacun des deux thermostats et résistance de fuite entre les deux thermostats) mérite également d'être étudiée à l'aide de cette représentation. Pour compléter les perspectives à ce travail, il serait également intéressant d'étudier l'influence de la fréquence de parcours du cycle dans le cadre de la Thermodynamique en Temps Fini, impliquant une

déformation du cycle théorique et donc des conditions de fonctionnement du système [Spence,1985], [Rebhan,1987].

Une réflexion est également en cours pour étendre l'analyse graphique proposée au concept d'exergie. La difficulté réside dans la représentation de la température de l'environnement T_0 utile à la détermination des flux exergétiques échangés. Si celle-ci se confond avec la température d'un des thermostats, alors les points de fonctionnement à rendement exergétique maximal (unitaire) se confondent directement avec la droite de Carnot définie dans [Ramousse,2008a]. Dans le cas contraire, l'obstacle réside dans la représentation de ce troisième niveau de température. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence que l'écart à l'idéalité se traduit graphiquement par l'écart angulaire entre la droite de Carnot et le point de fonctionnement considéré. La création d'entropie se déduit alors aisément à l'aide d'un calcul trigonométrique basé sur la différence de cotangentes du point de fonctionnement réel et de la droite de Carnot. Ce résultat rejoint l'analyse graphique dans le diagramme T-Q proposé dans [Bejan,2016] où la création d'entropie est liée à la cotangente de la déviation entre les flux de chaleur échangés dans le cas irréversible et dans le cas idéal, réversible. De cette façon, la destruction d'exergie, proportionnelle à la création d'entropie (et à la température de l'environnement) doit ainsi également pouvoir être déduite graphiquement.

Enfin, un travail est à mener sur la possible généralisation de cette représentation à tout système thermodynamique échangeant des flux d'énergie (de nature quelconque) avec deux réservoirs de potentiels thermodynamiques distincts. Cette volonté de généralisation trouve son origine dans la description unifiée Force-Flux de la Thermodynamique des Processus Irréversibles. L'extension de la représentation graphique sous la forme de diagramme ternaire à tout système thermodynamique vise à proposer une description graphique unifiée de tout système échangeant avec deux réservoirs de potentiels thermodynamiques distincts et constitue un objet pédagogique de grande valeur, tant pour l'enseignement de la science thermodynamique à nos étudiants, que pour les besoins de l'ingénieur.

Réflexions prospectives

La mise en application de principes généraux dans le cadre de mes études sur des objets applicatifs variés m'a conduit à élargir le champ de ma réflexion scientifique. La portée universelle de l'approche thermodynamique a poussé la communauté scientifique à étendre son application à l'analyse des systèmes vivants et des sociétés, dans l'objectif de proposer un second principe généralisé. Les considérations suivantes sont le fruit d'une réflexion de fond sur les problématiques scientifiques et humaines de nos sociétés, issue de lectures d'ouvrages scientifiques variés.

En complément de la notion d'exergie, que j'ai pu mettre en œuvre dans certains de mes travaux, il convient de citer le concept de l'émergie (pour « embodied energy »), élaborée par Howard T. Odum [Odum,1995], qui vise à traduire l'énergie grise emmagasinée pour la production d'un bien ou d'un service, sur la base d'une unité commune, le « *solar energy joule* » (sej). L'émergie (ou mémoire de l'énergie) vise à caractériser tous les produits et les services en quantité d'énergie nécessaire à la conception d'une certaine tâche, en considérant que les irradiations solaires sont les seules entrées. L'analyse émergétique consiste alors à faire l'inventaire des flux relatifs à un système, en distinguant l'énergie immobilisée (consommation énergétique dépensée pour la fabrication et le transport des matériaux) et les énergies circulantes (entrées/sorties). Un diagramme émergétique peut alors être élaboré permettant d'interpréter les résultats obtenus par comparaison des transformités afin de vérifier la durabilité d'un système ou de définir des moyens de l'améliorer. Ce concept, particulièrement adapté pour l'analyse de la durabilité des systèmes, s'approche du critère énergétique généralement considéré dans la démarche normalisée d'Analyse du Cycle de Vie (ACV) qui vise à évaluer les impacts environnementaux d'un système tout au long de son cycle de vie (de l'extraction des matières premières nécessaires à sa fabrication jusqu'à son traitement en fin de vie, en passant par ses phases d'usage, d'entretien et de transports) [Jolliet,2017]. Une discussion visant à comparer les méthodes d'analyse basées sur l'exergie et l'émergie est donnée dans [Sciubba,2005].

Les outils de la thermodynamique ont également été étendus aux sciences économiques, avec notamment l'essor de l'analyse exergo-économique des systèmes [Dobrovicescu,2014] consistant à attribuer un coût monétaire à chaque destruction d'exergie conséquence d'un processus irréversible, liant ainsi la destruction d'exergie à l'amortissement de l'investissement. Cette approche sera prochainement mise en œuvre dans le cadre des projets OREBE et RETHINE pour l'analyse des réseaux urbains interconnectés, en vue de proposer un outil d'aide à la décision pour leur dimensionnement et leur pilotage.

En complément, une analogie entre l'entropie et la valeur de la monnaie est proposée par Roddier [Roddier,2017]. L'analogie proposée repose sur la similitude entre les potentiels chimiques et économiques. L'expression de l'énergie libre de Gibbs ($dG = -Pdv + TdS$) est interprétée alors comme l'écart entre les valeurs d'usage et les valeurs d'échange, où les variables intensives P et T sont assimilées à la pression de l'offre et à la « température économique » de la demande, et v (volume de l'offre) et S (valeur monétaire de la demande) les variables extensives associées. A l'état stationnaire $dG = 0$, l'offre et la demande s'équilibrent. Toutefois, cette analogie bien que séduisante reste à étayer par sa mise en application.

Afin d'étendre la portée de mes travaux, il est utile de revenir sur la notion d'optimisation thermodynamique utilisée dans mes travaux. Pour éviter l'écueil de l'optimisation thermodynamique gouvernée par une minimisation absolue des irréversibilités et pouvant mener à des dimensionnements de procédés complètement irréalistes et dépourvus de tout intérêt pratique (surface d'échange infinie, vitesses de processus extrêmement lents...), il convient de borner le champ de l'étude (optimisation sous contraintes), tel que le propose la thermodynamique appliquée en dimensions (temps et espace) finies [Chen,2004] [Bejan,2016]. Cette approche implique que la démarche d'optimisation d'un système ou procédé porte sur une réduction de la production d'entropie jusqu'à une valeur minimale imposée par la tâche utile attendue du procédé. Dans le cadre des hypothèses linéaires de la thermodynamique des processus irréversibles, on peut montrer que la production globale d'entropie est minimale lorsque la production locale est distribuée uniformément dans le temps et l'espace (équirépartie) [Tondeur,2006]. Ce cas d'idéalité respectant les contraintes liées à la tâche visée constitue ainsi un cas de référence dont on cherche à se rapprocher. Il convient alors de bien identifier le cadre de chaque étude (dimensions spatio-temporelles) et l'objectif visé afin d'apporter une réponse pertinente.

La théorie constructale, développée par A. Bejan [Bejan,2016], est un des fruits de l'optimisation des systèmes dans le temps. Bejan a pu montrer à l'aide de nombreux exemples observés dans la nature [Bejan,2013] que tout système de dimensions finies évolue naturellement de façon à minimiser les résistances aux flux qui le traversent (et les créations d'entropie associées). Cet outil apporte des éléments de réponse à la problématique de changement d'échelle, couramment rencontrée dans la démarche de mise à échelle réelle d'un procédé. Il paraît ainsi pertinent de mettre en application cette théorie dans les problématiques des sciences de l'ingénieur, tel que nous avons pu le faire dans le cas de la distribution fluidique du substrat pour plusieurs piles à combustibles microbiennes associées en parallèle [Lepage,2014]. Inversement, on en déduit les limites inhérentes à la miniaturisation d'un système, impliquant une intensification des transferts.

Plus généralement, l'évolution libre des systèmes se traduit par l'apparition et le maintien de structures « ordonnées » complexes (organisation, forme, fonctionnement) capables de s'adapter en permanence à un environnement changeant, grâce à la dissipation d'énergie vers son environnement. Ces structures dites dissipatives, résultant de l'organisation des systèmes hors équilibre, ont été mises en évidence par I. Prigogine [Prigogine,1968]. L'arrangement interne de ces structures peut être rattaché à la notion d'information introduite dans la suite. Ce processus d'auto-organisation des systèmes dans le temps consiste à maximiser le flux d'énergie dissipée pour assurer le retour du système vers un état stationnaire (ou d'équilibre). On notera ici que les états d'équilibre, de nature réversibles, résultent de l'absence de flux thermodynamique irréversible et donc d'une production d'entropie nulle. Par opposition les états stationnaires hors équilibre sont maintenus par l'intermédiaire d'échanges d'énergie avec l'extérieur et caractérisés, dans le cadre de la thermodynamique linéaire, par une production d'entropie minimale compatible avec les contraintes extérieures. Ces constats ont permis de proposer un critère universel d'évolution des systèmes dissipatifs, dérivé de l'expression de la production d'entropie [Zahra,1989]. La stabilité d'un état peut par ailleurs être discutée à l'aide du signe du taux de production d'entropie, pouvant impliquer différentes trajectoires d'évolution du système (du retour à un état d'équilibre, à une évolution vers un nouvel état stationnaire, ou encore à une oscillation irréversible autour d'un état stationnaire). Les oscillations observées autour du point critique en régime non-stationnaire s'inscrivent dans le principe du processus de criticalité auto-organisée proposé par Per Bak [Bak,1996].

Ces considérations permettent de réconcilier les approches apparemment antagonistes, des principes de minimisation de la production d'entropie (MEG, pour Minimal Entropy Generation) et de production maximale d'entropie (MEPP, pour Maximal Entropy Production Principle) [Martyushev,2006]. Bien que le postulat du principe de création maximal d'entropie semble plus universel, l'approche de minimisation des créations d'entropie est parfaitement adaptée dans le cadre de l'optimisation en régime stationnaire des systèmes dans leur environnement local, suivant les lois de la thermodynamique linéaire, qui font l'objet de mes travaux. Ces conclusions doivent ainsi guider nos réflexions sur les évolutions continues de tout système vis-à-vis des fluctuations de son environnement.

Par ailleurs, les travaux sur la théorie de l'information développée par Shannon [Shannon,1948], puis approfondie dans les travaux de Brillouin [Brillouin,2000], ont permis l'émergence du concept de « néguentropie » ou entropie de Shannon, par analogie aux expressions de la thermodynamique statistique introduite dans les travaux de Kelvin, Maxwell et Boltzmann et formalisée en 1902 par Gibbs [Gibbs,1960]. Pour éviter tout amalgame, il conviendrait ici de bien déterminer la notion « d'information utile », assurant une augmentation d'énergie utile ou une économie de création d'entropie et ne représentant qu'une part de l'information totale. Cette notion rejoint les considérations précédentes liées à l'émergence de structures ordonnées complexes issues de l'évolution des systèmes dissipatifs hors équilibre. La complexité structurelle croissante des états stationnaires résulte ainsi d'une accumulation d'information dans le système. Dans cette approche, l'entropie peut alors être considérée comme le manque d'information nécessaire à la description de l'état microscopique d'un système. En effet, on peut aisément montrer que plus l'entropie d'un système est élevée, plus nombreux sont les états microscopiques possibles pour un même état macroscopique (l'exemple de l'agitation interne d'un système gazeux est souvent utilisé pour illustrer ce constat).

Pour revenir au cadre des sciences de l'ingénieur, l'optimisation des performances d'un système passe d'abord par une réflexion sur la structure du système, en relation avec la fonction visée. Par ailleurs, les stratégies de contrôle/commande (issue de la connaissance de son fonctionnement) constituent une réponse à apporter pour maintenir des performances élevées, notamment dans des conditions variables de fonctionnement. D'autre part, l'essor des techniques d'analyse de données basées sur l'apprentissage statistique (réseaux de neurones, approches Bayésiennes, machine learning...) [James,2013] confirme l'intérêt porté à ce type d'approche.

Enfin, ce lien entre information et entropie prend d'autant plus d'intérêt dans notre société actuelle, basée sur un déploiement massif des réseaux d'informations, tel qu'Internet. L'intensification des flux d'information tend ainsi à participer à l'avènement d'une société mondialisée complexe. A noter que le développement de cette « révolution numérique » implique une consommation d'énergie électrique croissante et non négligeable.

De ces principes a émergé la théorie de l'évolution thermodynamique, introduite dans [Wicken,1987] [Brooks,1988] et reprise dans [Roddier,2012], qui s'attache à décrire la théorie évolutionniste de Darwin à l'aide des principes de la thermodynamique. Cette théorie est autant appliquée à l'échelle de l'Univers [Chaisson,1998], qu'à la caractérisation des écosystèmes [Jørgensen,2004], [Skene,2015]

et des sociétés [Gaggioli,2014]. Forts d'une longue évolution, les organismes vivants ont su s'auto-organiser pour s'adapter à leur environnement pour une durabilité optimum vis-à-vis d'une fonction. En complément de la recherche de performances, l'organisation du vivant est gouvernée par une optimisation résultant d'un compromis entre efficacité et résilience [Ulanowicz,2009]. En effet, la résistance à des variations (plus ou moins brusques) des conditions de l'environnement d'un système nécessite une forme de robustesse du système, parfois au sacrifice de sa performance, pour assurer sa durabilité. C'est ainsi une forme de coopération entre le système et son environnement qui est garant de sa pérennité, se traduisant par une alternance de phases dispersives qui conduisent à un état hors équilibre stationnaire métastable. L'analyse du monde vivant met ainsi en évidence plusieurs niveaux d'organisation (depuis la molécule, à la cellule puis l'organisme et jusqu'à l'écosystème) qui intègrent les niveaux inférieurs en faisant émerger des propriétés nouvelles qui organisent ses constituants [Queiros-Conde,2000]. Ce constat est conforté par la théorie de l'information dans le monde du vivant qui présente la capacité de mémoriser dans ses gènes de l'information sur son environnement (processus d'apprentissage pour les espèces évoluées) pour assurer sa survie et son développement. Derrière ce concept, on retrouve les notions de coopération ou d'intelligence sociale dont savent faire preuve certaines espèces.

Ces observations ouvrent le champ à l'approche bio-inspirée [Benyus,2002], [Liu,2012], [Merlin,2018], qui consiste à s'inspirer des systèmes vivants dont la longue évolution est garante d'une adaptation optimale à leur environnement vis-à-vis d'une fonction. Plusieurs succès applicatifs ont déjà pu être mis à l'œuvre, tels que le scotch velcro inspiré de la morphologie des pieds du Gecko, ou les winglets ajoutés à l'extrémité des ailes d'avion afin de réduire les vortex en bout d'ailes, inspiré de la structure des ailes des rapaces... L'aménagement des villes fait également l'objet de réflexions sur le métabolisme urbain [Pincetl,2012] [Ioppolo,2014], questionnant l'organisation de l'écosystème urbain. Faut-il privilégier un aménagement centralisé fortement interdépendant (tel que les organismes vivants), ou au contraire, décentralisé et à forte autonomie (comme pour les tissus cellulaires) ? Quelles sont les limites de la densification urbaine ? Ce questionnement sera partiellement abordé lors des travaux engagés sur les réseaux d'énergie urbains.

L'ensemble de ces considérations ouvre un vaste champ d'investigation, tant dans le domaine des sciences de l'ingénieur que pour des réflexions d'ordre plus philosophiques sur l'évolution de nos sociétés. Il est ainsi pertinent de se questionner sur la durabilité de nos sociétés, gouvernées par une recherche effrénée d'accélération des cinétiques impliquant une intensification continue des flux (énergétiques, humains et financiers). La multiplication de récents épisodes climatiques catastrophiques, semble illustrer les conséquences inhérentes au développement actuel de nos sociétés, basé une surexploitation des ressources disponibles limitées. Faut-il alors s'inspirer des stratégies variables des espèces colonisatrices d'écosystème pour assurer une transition énergétique viable et gérer au mieux les ressources disponibles dans une évolution vers un nouvel état stationnaire ? En suivant cet exemple d'évolution issue du monde vivant, comment pouvons-nous réduire notre recours aux ressources disponibles afin d'amorcer une société plus sobre en énergie pour assurer sa subsistance ?

Je conclurai ces réflexions sur la citation d'Albert Einstein à l'adresse de ses étudiants : « Regardez profondément dans la nature, et alors vous comprendrez tout beaucoup mieux ».

Références

- [Amorce,2017] Association Amorce. Guide de création d'un réseau de chaleur. Série technique, Réf. AMORCE RCT 46, Mars 2017.
- [Bak,1996] P. Bak, *How Nature Works: The Science of Self-Organized Criticality*, Springer (1996).
- [Bejan,2013] A. Bejan and S. Lorente, Constructal law of design and evolution: Physics, biology, technology and society. *Journal Of Applied Physics*, Vol. 113, 151301 (2013).
- [Bejan,2016] A. Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics, 4th Ed.* Hoboken: Wiley, 2016.
- [Benyus,2002] J. Benyus, *Biomimicry: Innovation Inspired by Nature*. William Morrow Paperbacks, 2002.
- [Brillouin,2000] L. Brillouin, *Science et théorie de l'information*, J. Gabay (2000).
- [Brooks,1988] D.R. Brooks and E.O. Wiley, *Evolution As Entropy: Toward a Unified Theory of Biology*, 2nd Ed., University of Chicago Press (1988)
- [Chaisson,1998] E.J. Chaisson, The cosmic environment for the growth of complexity, *BioSystems* Vol. 46 (1998), pp. 13–19.
- [Chen,2004] L. Chen and F. Sun, *Advances in Finite Time Thermodynamics: Analysis and Optimization*, Nova Biomedical (2004)
- [Dobrovicescu,2014] A. Dobrovicescu, *Exergoéconomie*. Techniques de l'Ingénieur, be7000 (2014).
- [Gaggioli,2014] R. Gaggioli and M. Reini, Panel I: Connecting 2nd Law Analysis with Economics, Ecology and Energy Policy. *Entropy*, Vol. 16 (2014), pp. 3903-3938.
- [Giannetti,2016] N. Giannetti, A. Rocchetti, A. Lubis, K. Saito, S. Yamaguchi, Entropy parameters for falling film absorber optimization. *Applied Thermal Engineering* 93 (2016) 750–762
- [Gibbs,1960] J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics*, Dover Publications, New York (1960).
- [Gong,2017] M. Gong and S. Werner, Mapping energy and exergy flows of district heating in Sweden, *Energy Procedia* 116 (2017) 119–127.
- [Haase,1969] R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, English translation, Addison-Wesley Addison-Wesley Series in Chemical Engineerin (1969).
- [Ioppolo,2014] G. Ioppolo, R. Heijungs, G. Cucurachi, R. Salomone, and R. Kleijn, Pathways to environmental sustainability. Methodologies and experiences. In *Urban metabolism: Many open questions for future answers*, Springer (2014).
- [James,2013] G. James, D. Witten, T. Hastie and R. Tibshirani, *An Introduction to Statistical Learning with Applications in R*, 7th Ed., Springer (2013).
- [Jolliet,2017] O. Jolliet, M. Saadé-Sbeih, P. Crettaz, N. Jolliet-Gavin and S. Shaked, *Analyse du cycle de vie - Comprendre et réaliser un écobilan*, 3^{ème} Ed., Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2017).
- [Jørgensen,2004] S.E. Jørgensen, B.D. Fath, Application of thermodynamic principles in ecology, *Ecological Complexity*, Vol. 1 (2004), pp. 267–280.
- [Liu,2012] X.Y. Liu, *Bioinspiration - From Nano to Micro Scales*, Springer (2012).
- [Lund,2014] H. Lund, S. Werner, R. Wiltshire, S. Svendsen, J.E. Thorsen, F. Hvelplund, B. Vad Mathiesen, 4th Generation District Heating (4GDH) Integrating smart thermal grids into future sustainable energy systems, *Energy*, vol. 68, pp. 1-11 (2014).

- [Martyushev,2006] L.M. Martyushev, V.D. Seleznev, Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. *Physics Reports*, Vol. 426 (2006) pp. 1 – 45.
- [Merlin,2018] G. Merlin, C. Ménézo, *Ingénierie bio-inspirée - Principes et transition énergétique*, Technosup – Ellipse (2018).
- [Odum,1995] H.T. Odum, *Environmental Accounting: Emery and Environmental Decision Making*, John Wiley & Sons, New York (1995).
- [Pincetl,2012] S. Pincetl, P. Bunje and T. Holmes, An expanded urban metabolism method: Toward a systems approach for assessing urban energy processes and causes. *Landscape and Urban Planning* (2012), pp. 193-202.
- [Prigogine,1968] I. Prigogine, *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*, Jacques Gabay (1968).
- [Queiros-Conde,2000] D. Queiros-Conde, Principe de conservation du flux d'entropie pour l'évolution des espèces, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* (2000).
- [Rebhan,1987] Rebhan, E., Ahlborn, B., Frequency-dependent performance of a nonideal Carnot engine, *Am. J. Phys.*, 55 (1987), pp. 423-428.
- [Roddier,2012] F. Roddier, *Thermodynamique de l'évolution "Un essai de thermo-bio-sociologie"*, Editions Parole (2012).
- [Roddier,2017] F. Roddier, L'économie : un processus de criticalité auto-organisée, séminaire du 21 avril 2017, consultable à <http://www.institutmomentum.org/leconomie-processus-de-criticalite-auto-organisee/>
- [Salamon,1998] P. Salamon, A. Nitzan, Finite time optimizations of a Newton's law Carnot cycle, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 74, 3546 (1998).
- [Sciubba,2005] E. Sciubba, S. Ulgiati, Emery and exergy analyses: Complementary methods or irreducible ideological options?. *Energy*, Vol. 30 (2005), pp. 1953–1988.
- [Shannon,1948] C.E. Shannon, A Mathematical Theory of Communication. Reprinted with corrections from *The Bell System Technical Journal*, Vol. 27, pp. 379–423, 623–656 (1948).
- [Skene,2015] K.R. Skene, Life's a Gas: A Thermodynamic Theory of Biological Evolution. *Entropy*, Vol. 17 (2015), pp.5522-5548.
- [Spence,1985] Spence, R. D., Harrison, M. J., Speed dependence of the efficiency of heat engines, *Am. J. Phys.*, 53 (1985), pp. 890-893.
- [Tondeur,2006] D. Tondeur, *Optimisation thermodynamique - Équpartition de production d'entropie*, Techniques de l'Ingénieur, be8017 (2006).
- [Ulanowicz,2009]R.E. Ulanowicz, Increasing entropy: heat death or perpetual harmonies?, *Int. J. of Design & Nature and Ecodynamic*, Vol. 4-2 (2009), pp. 83–96.
- [Wicken,1987] J.S. Wicken, *Evolution, Thermodynamics, and Information: Extending the Darwinian Program*, Oxford University Press (1987).
- [Zahra,1989] A.-M. Zahra And J.-C. Mathieu, *Thermodynamique des processus irréversibles*, a228. Techniques de l'Ingénieur, 1989.

ANNEXE 1

Curriculum Vitae Détaillé

Synthèse des activités d'enseignement,
de recherche et des responsabilités
administratives

Julien RAMOUSSE

Sommaire

<i>Curriculum Vitae</i>	2
Parcours	2
<i>Synthèse des travaux de recherche</i>	3
Positionnement scientifique	3
Contrats de recherche	5
Brevets	7
<i>Animation scientifique</i>	7
Distinction	7
Relecture d'article de revues	7
Implication nationale	8
Responsabilités locales	8
<i>Activités pédagogiques et administratives</i>	9
Description générale	9
Principaux enseignements dispensés	10
Encadrement	11
<i>Production scientifique</i>	15
Synthèse	15
Liste des communications	15

Julien Ramousse

Né le 18 octobre 1979 à Lyon (France)

Maître de Conférences - classe normale **à l'Université de Savoie Mont-Blanc**

Etablissement d'enseignement

Ecole d'ingénieurs *Polytech Annecy-Chambéry*
Spécialité *Energie-Bâtiment-Environnement*

Etablissement de recherche

Laboratoire d'Optimisation de la Conception et
Ingénierie de l'Environnement
LOCIE – UMR CNRS 5271

Bâtiment Hélios, bureau 2012
Campus Savoie Technolac
73376 Le Bourget du Lac Cedex

julien.ramousse@univ-smb.fr

Tel : +33 (0)4 79 75 88 20

Fax : +33 (0)4 79 75 81 44

Parcours

- Depuis 2008** *Maître de conférences* à l'Université de Savoie Mont Blanc – LOCIE – Le Bourget-du-Lac
- 2006-2008** *Stagiaire postdoctoral* à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) – Trois-Rivières (Canada)
- 2005-2006** *½ ATER (Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche)* à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) – Nancy
- 2002-2005** *Thèse de doctorat* en Mécanique et Energétique au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) – Nancy
Moniteur à l'Ecole Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux (EEIGM) - Nancy
- 2001-2002** *DEA (Master 2)* en Mécanique et Energétique au LEMTA - INPL - Nancy
- 1999-2002** *Ingénieur généraliste* (spécialité Mécanique des Fluides et Thermique Avancées) à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique (ENSEM) - INPL – Nancy
- 1997-1999** *Classes Préparatoires* (MPSI et PSI) au Lycée J. Perrin – Lyon
- 1997** *Baccalauréat scientifique* au lycée P. Brossolette - Villeurbanne

Synthèse de travaux de recherche

Positionnement scientifique

Mes activités de recherche ont démarré lors de la préparation de ma *thèse de doctorat* au *Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA)* de l'*Institut National Polytechnique de Loraine (INPL)* sur la modélisation des transferts de masse, de charge et de chaleur au sein des piles à combustibles à membrane polymère (*PEMFC*).

Ces travaux ont pu être prolongés, dans le cadre d'un *poste d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche* à l'*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques - Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)*, par la caractérisation expérimentale des écoulements diphasiques dans les plaques bipolaires.

J'ai ensuite eu l'opportunité d'effectuer un *stage postdoctoral* de deux années à l'*Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH)* à Trois-Rivières au Québec, intégralement financé par une *bourse de mérite* attribuée par la compagnie *Hydro-Québec*. L'étude des phénomènes de transferts fortement couplés dans ces systèmes électrochimiques complexes m'a poussé à mettre en place une approche pluridisciplinaire pour l'évaluation et l'optimisation de leurs performances.

Par la suite, j'ai été recruté en tant que *Maître de Conférences* à l'*Université de Savoie Mont-Blanc* lors de la campagne de 2008, pour rejoindre les équipes de recherche du *Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE)*. Mes activités de recherche se sont tout d'abord orientées sur les systèmes thermoélectriques assurant une conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique. Ces travaux se sont traduits par la participation à *deux projets de recherche du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS (PR OTOGEHT et PE INPACT)* et plusieurs *collaborations industrielles avec les sociétés ACOME (Thèse de B. David, CIFRE-ACOME et FUI SYSPACTE) et EDF R&D (Thèse Y.W. Kim, CIFRE-EDF R&D)* visant le développement des pompes à chaleur thermoélectriques inversibles pour des applications dans le bâtiment. En parallèle, j'ai activement participé à l'animation du *Groupement de Recherche Thermoélectricité du CNRS, N°3052*, en tant que *Membre du Bureau et co-organisateur de l'école thématique* « Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : de la théorie aux applications (2014 - 2nde éd.) » à Annecy. Un *projet industriel* plus récent avec la *société HotBlockOnBoard* vise la qualification de capteurs de flux par effet thermoélectrique pour l'habitat. Ces travaux ont été pour moi l'occasion d'aborder les récents développements de la thermodynamique hors équilibre qui se prêtent particulièrement bien à l'étude des effets thermoélectriques.

En parallèle, une activité de recherche sur les piles à combustible microbiennes pour la valorisation des eaux usées de l'habitat démarre au *LOCIE*, impulsée par G. Merlin. J'ai ainsi pu valoriser les connaissances acquises sur les transferts dans les piles à combustible classiques pour compléter les approches biologique et électrochimique de mes collègues. Ma participation s'est traduite par le co-encadrement de *deux thèses (G. Lepage et P. Belleville, ED SISEO)* et d'un *stage Postdoctoral (N. Kircheva, ARC 2014)* dédiés à la caractérisation expérimentale et la modélisation des phénomènes de transferts dans ces systèmes en vue de leur optimisation à échelle réelle. L'ouverture sur l'ingénierie biologique que constitue cette thématique est lourde de perspectives scientifiques.

Plus récemment, j'ai été sollicité par un collègue du laboratoire *Systèmes et Matériaux pour la MEcatronique (SYMME)* F. Formosa, pour co-encadrer la **thèse de G. Fénies, financée par l'ARC**, sur le développement d'un moteur Stirling pour la valorisation d'énergie thermique basse température. J'ai ainsi pu me confronter à un cycle classique de la thermodynamique pour la conversion d'énergie thermique en énergie mécanique, puis électrique.

Enfin, afin de réorienter mes activités sur l'un des axes forts du laboratoire que sont les systèmes thermochimiques à sorption, j'ai récemment étendu mes travaux à la modélisation et l'analyse de ces systèmes trithermes dans le cadre d'un **contrat industriel avec PSA (thèse de M. Aiane, CIFRE-PSA)** dédié à la modélisation et la mise en œuvre d'une pompe à chaleur par sorption pour la climatisation automobile. Le travail initié a permis de consolider un consortium autour du **projet ANR-FRAISE**, visant à caractériser les instabilités de surface dans les films ruisselants absorbants, qui a été retenu pour la période 2017-2020. Ces systèmes thermiques innovants mettent en œuvre des cycles thermodynamiques entre un couple de réactifs où les transferts de matière et de chaleur sont intimement couplés. Leur étude en régime non-établi constitue un réel challenge.

La variété des systèmes étudiés ne doit pas surprendre car c'est l'approche thermodynamique mise en œuvre qui en assure la cohérence, du fait de l'objectif commun visé : la **conversion efficace d'énergie**. Au regard de la conversion visée, les systèmes étudiés peuvent être répartis en deux classes :

- Les **systèmes électrochimiques** assurant la conversion directe de matière (gaz ou effluent) en électricité selon le procédé des piles à combustible. Sous cet axe s'inscrivent les études sur les piles à combustible PEMFC menées avant mon recrutement à l'Université de Savoie Mont-Blanc ainsi que les travaux menés au LOCIE sur les bio-piles à combustible microbiennes.
- Les **systèmes thermiques** assurant une conversion d'énergie thermique en énergie « noble » (mécanique ou électrique), ou inversement. On peut regrouper sous cet axe les travaux relatifs aux systèmes thermoélectriques et aux moteurs Stirling, ainsi que les activités plus récentes sur les systèmes trithermes à sorption. Les études sur ces systèmes thermiques variés ont alimenté une approche plus fondamentale dont résulte une représentation originale des conditions de fonctionnement de ces systèmes sur un diagramme ternaire.

L'approche développée lors de l'ensemble de ces travaux repose sur les principes de la **thermodynamique**, science dédiée à l'étude des systèmes (ou procédés) de **conversion d'énergie**. Cette approche, par nature pluridisciplinaire, permet de traduire les différents transferts mis en jeu dans ces systèmes complexes et d'évaluer leurs performances associées. L'approche de modélisation qui sous-tend ces travaux permet de proposer des pistes d'amélioration des performances du système étudié grâce aux techniques d'étude de sensibilité ou d'optimisation paramétrique.

Mes travaux s'attachent ainsi à décrire la physique des transferts (matière, charge et chaleur) afin de caractériser les sources de dissipation entraînant un frein à une conversion efficace de l'énergie. Ainsi, la démarche générale qui lie toutes mes activités de recherche repose sur la **modélisation des systèmes de conversion d'énergie** en vue de leur **analyse et de leur optimisation à l'aide des outils de la thermodynamique**.

En perspective à ces travaux et en réponse à la réorientation stratégique du laboratoire, une activité croissante a été initiée sur *la modélisation et l'analyse des réseaux urbains multi-énergies*. Cette thématique est supportée par les projets suivants :

- **Projet OREBE financé par la Région Auvergne-Rhône Alpes**, visant le développement d'un outil d'aide à la décision pour la planification et la gestion des réseaux urbains couplant les énergies électrique et thermique via une approche exergetique.
- **Projet RETHINE financé par l'ADEME**, qui vient prolonger le projet précédent en intégrant la problématique liée aux jeux d'acteurs pour le dimensionnement de ces réseaux interconnectés.
- et **le projet Interreg PàCs-CaD** en collaboration avec des partenaires suisses (LESBAT, CREM). Ce projet porte sur l'étude d'opportunité d'intégration de machines à sorption dans les réseaux de chaleur du fait de leur modularité de fonctionnement (chauffage, climatisation, stockage...).

Afin de proposer une vision synthétique de l'ensemble de mes activités de recherche, le tableau suivant résume de façon thématique et chronologique les principaux projets de recherche auxquels j'ai collaboré.

		2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	...
Systèmes électrochimiques	PEMFC	Thèse de doctorat + ATER - INPL					Postdoc - IRH											
	Bio-Pile								ED SISEO (Thèse G. Lepage)				ARC (Postdoc N. Kircheva)		ED SISEO (Thèse P. Belleville)			
Systèmes thermiques	Thermoélectricité						PR OTOGEHT		ACOME (Thèse B. David)									
							PF INPACT				FUI SYSPACTE (IR D. Sgorlon)							
											EDF R&D (Thèse Y.W. Kim)							
	Stirling													ARC (Thèse G. Féliès)				
Réseaux urbains	Sorption																	HotBlockOnBoard
																		PSA (Thèse M. Aiane)
																		ANR FRAISE
																		OREBE (Région) RETHINE (ADEME) Interreg PàCs-CàD

Synthèse thématique et chronologique des activités de recherche

Contrats de recherche

La liste ci-dessous répertorie les différents projets auxquels j'ai pu participer depuis ma nomination au poste de Maître de Conférences à l'Université de Savoie Mont-Blanc, à la rentrée 2008. Ne sont répertoriées ici que les réponses aux appels d'offre internationaux, nationaux et régionaux avec retour favorable. J'ai également participé au montage de nombreux projets en réponse aux différents appels d'offre nationaux et régionaux, malheureusement non retenus lors de la phase de sélection.

Programmes internationaux :

- **Interreg PàCs-CàD** (2018-2021)

Budget total : 770 k€ (LOCIE : 280 k€)

Application des Pompes A Chaleur à sorption dans les réseaux de Chauffage A Distance.

Partenaires : IREGÉ, LESBAT, CREM.

Financement d'une thèse.

Programmes nationaux :

➤ **PR OTOGEHT du PIE CNRS** (2006-2009) *Budget total : 150 k€ (LOCIE : 35 k€)*
Optimisation Technologique d'Oxydes pour la Génération Electrique Haute Température.

Partenaires : CRISMAT, ICMCB.

Intégration en fin de projet...

➤ **PE INPACT du PIE CNRS** (2009) *Budget total : 15 k€ (LOCIE : 10 k€)*
Intensification des transferts dans les Pompes A Chaleur Thermoélectriques.

Partenaires : CRISMAT.

Coordinateur du projet.

➤ **ANR FRAISE** (2017-2020) *Budget total : 560k€ (LOCIE : 100k€)*
Films Ruisselants Absorbants à Instabilités de Surface : Exploration.

Partenaires : LAMA, LEMTA, PSA.

Financement d'une thèse en cotutelle avec le LEMTA et d'un stage postdoctoral d'un an.

➤ **Projet RETHINE de l'ADEME** (2018-2021) *Budget total : 210k€ (LOCIE : 80k€)*
Réseaux Electriques et THERMIQUES Interconnectés.

Partenaires : G2ELAB, PACTE.

Financement d'un stage postdoctoral d'un an.

Programmes régionaux :

➤ **Bourse de thèse ED SISEO – Thèse de G. Lepage** (2010-2012) *Budget LOCIE : 90k€*
Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne.

Financement d'une thèse.

➤ **ARC Energie Rhône-Alpes – Stage Postdoctoral de N. Kircheva** (2013)
Budget LOCIE : 38,5k€

Suivi expérimental et caractérisation électrochimique de piles à combustible microbiennes.

Financement d'un stage postdoctoral d'un an.

➤ **ARC Energie Rhône-Alpes – Ecole thématique** (2014) *Budget LOCIE : 1k€*
Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : de la théorie aux applications (2014 - 2nde éd.) à Annecy (avec S. Pailhès - ILM, Lyon). Budget total de 28,2 k€.

➤ **ARC Energie Rhône-Alpes – Thèse de G. Féliès** (2014-2016) *Budget LOCIE : 90k€*
Développement et optimisation d'un moteur Stirling pour la valorisation d'énergie thermique.

Partenaires : SYMME.

Financement d'une thèse.

➤ **Bourse de thèse ED SISEO – Thèse de P. Belleville** (2015-2018)
Budget LOCIE : 90k€

De la modélisation à l'optimisation des piles à combustibles microbiennes.

Partenaires : LEPMI.

Financement d'une thèse.

- **Projet OREBE Région Auvergne Rhône Alpes** (2018-2021)

Budget total : 270k€ (LOCIE : 135k€)

Optimisation holistique des Réseaux d'Énergie et des Bâtiments producteurs d'énergies dans les Eco-quartiers.

Partenaires : CEA, G2ELAB, PACTE.

Financement d'une demi bourse de thèse d'un stage postdoctoral d'un an.

Contrats industriels :

- **ACOME – Thèse CIFRE de B. David** (2008-2011)

Budget LOCIE : 69k €

Amélioration de l'efficacité énergétique d'une solution innovante (thermoélectrique) de chauffage basse température et de rafraîchissement dans le bâtiment.

Financement d'une thèse et d'un stage M1.

- **FUI SYSPACTE** (2010-2014) ;

Budget total : 795€ (LOCIE : 235k €)

SYStème Panneau ACTif ThermoElectrique dédié aux applications Bâtiment.

Partenaires : CRISMAT, IGC, CSTB, ACOME, ANJOS.

Financement d'un Ingénieur de Recherche sur la période du 19/10/2009 au 13/04/2012 et d'un stage M1.

- **EDF R&D – Thèse CIFRE de Y.W. Kim** (2010-2013)

Budget LOCIE : 56k€

Etude numérique et expérimentale d'une pompe à chaleur thermoélectrique innovante basée sur une conception intégrée et la technique du jet impactant.

Financement d'une thèse et d'un stage M1.

- **PSA – Thèse CIFRE M. Aiane** (en cours, début le 10/2015)

Budget LOCIE : 208k€

Modélisation et mise en œuvre d'une pompe à chaleur par sorption pour l'automobile.

Financement d'une thèse.

- **HotBlockOnBoard** (2016-2018)

Budget LOCIE : 29,5k€

Qualification de capteurs de flux par effet thermoélectrique pour l'habitat.

Financement de deux stages.

Brevets

Les travaux de recherche engagés avec la société ACOME relatifs aux pompes à chaleur thermoélectriques inversibles (thèse CIFRE de B. David et FUI-SYSPACTE) ont mené à la publication de 3 brevets nationaux en 2011, puis étendus à l'international :

- *Thermoelectric core, thermoelectric structure including said core, method for manufacturing same and uses thereof*, M. Aït Ameer, F. Schoeffler, C. Goupil, F. Gascoin, J-C. Tedenac, G. Fraisse, D. Fillatre, D. Cornu, E. Ruiz-Theron, J. Ramousse, D. Sgorlon. N°: EP2592668, 2013 (FR 11 60295, 2011)
- *Heat-exchange device for a reversible thermoelectric heat pump*, M. Aït Ameer, B. David, J. Ramousse, L. Luo. N°: WO/2012/143638, 2012 (FR 11 53394, 2011)
- *Method and system for controlling a heat pump having thermoelectric modules*, B. David, M. Aït Ameer, J. Ramousse, L. Luo. N°: WO 2011/138547, 2011 (FR 2959557, 2011)

Animation scientifique

Distinction

Le *stage postdoctoral* de deux années (2006-2007) que j'ai pu réaliser à l'IRH – Trois-Rivières, Canada a été intégralement financé par une *bourse d'excellence* décernée par Hydro-Québec d'un montant annuel de 35k\$.

Jury de soutenance de thèse

Outre les jurys de soutenance de thèse auxquels j'ai participé en tant qu'encadrant, j'ai été sollicité en tant que *membre du jury de la thèse de Ernesto Jimenez Aispuro*, doctorant au LATEP l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, codirigée par J.P. Bédécarrats et D. Champier et co-encadrée par S. Gibout.

Relectures d'article de revues

J'ai participé à la procédure de relecture d'article soum

is pour publication dans les revues suivantes :

- *Energy Conversion and Management* (2016, 2017)
- *Applied Thermal Engineering* (2016, 2017)
- *International Journal of Thermodynamics* (2016)
- *Entropy* (2015)
- *International Journal of Refrigeration* (2014)
- *International Journal of Thermal Sciences* (2011, 2017)
- *Thermal Sciences* (2010)
- *International Journal of Energy Research* (2008)

Implication nationale

- **Relecture d'actes de conférences** de la *SFT* (2014, 2016).
- **Membre du Bureau du GDR CNRS Thermoélectricité**, N° 3052, en remplacement de G. Fraisse (2012-2014).
- **Organisation de l'école thématique** « Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : de la théorie aux applications (2014 - 2nde éd.) » à Annecy (avec S. Pailhès - *ILM*, Lyon). ~60 participants ; budget total de 28,2 k€.
- Participation à différents **comités de sélection (internes et externes)** pour le recrutement de Maîtres de Conférences (*Univ. Savoie, UCBL1, Univ. Lorraine, Univ. Réunion*).
- **Participation active aux GDR du CNRS** :
 - PACEM – Piles A Combustible à Electrolyte Membrane, N° 3339 (2002-2006).
 - Thermoélectricité, N° 3052 (2009-2014).
- Participation régulière aux conférences et journées scientifiques de la **Société Française de Thermique** (*SFT*).
- Participation à l'organisation et la tenue de stand lors de la **fête annuelle de la science**.

Responsabilités locales

- Membre élu du **Conseil de Laboratoire** du *LOCIE* (de juin 2010 à octobre 2014). J'effectue actuellement un nouveau mandat en tant que membre nommé (par la directrice M. Woloszyn) à compter de février 2016.
- **Mise en œuvre et animation de la Commission Scientifique** du *LOCIE* (de février 2012 à février 2014). Cette commission, programmée en amont du Conseil de Laboratoire et ouverte à tous les membres du laboratoire, a pour vocation de discuter du contenu scientifique et technique des projets en cours de montage.
- Responsable de l'**organisation des séminaires internes mensuels (Café Focus)** au laboratoire depuis septembre 2016.
- **Correspondant Hygiène, Sécurité et Conditions de travail (CHSCT)** du laboratoire (2009-2013).
- **Correspondant INES (Institut National de l'Energie Solaire)**, principalement pour les demandes d'accès (2009-2013).

Activités pédagogiques et administratives

Description générale

Depuis ma nomination à l'Université de Savoie, j'ai effectué mes enseignements à l'*école d'ingénieur Polytech Annecy-Chambéry*, dans la spécialité Energie-Bâtiment-Environnement. Mes enseignements, principalement orientés sur la filière Energie, couvrent un *public de L3 à M2* sous des *formats variés (cours, TD, TP, Projets...)*. Certains de ces enseignements sont également suivis par les étudiants du *Master Recherche* Energie Renouvelable et Système Intégré (*ERSI*) en formation continue adossé à la filière ingénieur. Les principaux enseignements que j'ai pu dispenser et les encadrements auxquels j'ai participé sont présentés dans la suite.

J'ai également largement participé aux différentes réunions et aux tâches administratives indispensables pour assurer le bon fonctionnement du département d'enseignement, telles que :

- *Réunions de fonctionnement* de la filière EBE.
- Participation aux *commissions de jury de semestre*.
- *Responsabilité de modules d'enseignement* (gestion des différents intervenants et programmation du module à l'emploi du temps).
- *Responsable des Stages* (2010-2014) pour les 3 années de la spécialité (~300 étudiants) pour la validation des propositions de stage et l'organisation et la participation aux soutenances.
- Participation à la *rédaction du dossier* quadriennal de la *Commission des Titres d'Ingénieur* (CTI).
- Participation au *groupe de réflexion* pour la structuration d'une *nouvelle filière Ecologie Industrielle et Territoriale* (objectifs de la formation, définition de la maquette, demande d'habilitation par la CTI...).

Principaux enseignements dispensés

➤ **Thermodynamique – L3**, actuellement 10,5hCM, 24hTD

Intervenant en TD depuis 2008, j'ai repris la responsabilité de cet enseignement en cours depuis 2014, pour l'ensemble de la promotion de la spécialité Energie-Bâtiment-Environnement (environ 100 étudiants), impliquant la mise en place des supports de cours et de TD et l'évaluation associée. Je suis par ailleurs responsable du module d'enseignement qui comprend également le cours sur les échangeurs de chaleur.

Contenu : *1^{er} et 2nd principes en système ouvert – Notions d'énergie interne, d'enthalpie, d'entropie – Introduction aux systèmes dithermes*

➤ **Echangeur de chaleur – L3**, actuellement 18hTD

Intervenant de TD depuis ma nomination en 2008, je participe également à la rédaction des sujets d'examen et leur correction.

Contenu : *Technologie des échangeurs (co-, contre-courant, courants croisés, à plaques, tubes-calandre...) – Bilan énergétique – Méthodes du DTML et du NUT - Dimensionnement*

➤ **TP Energie/Mécanique des fluides – L3**, actuellement 24hTP

J'ai participé au montage de certains TP ainsi qu'à l'encadrement et la notation de séries de TP pour les étudiants en 1^{ère} année de la formation.

Contenu : *Propriétés thermiques des matériaux – Rayonnement - Moteur Stirling – Transferts de chaleur couplés – Echangeurs tubulaires – Pompe à chaleur – Mesures de débit – Etude de pompes centrifuges – Etude des pertes de charges linéaires et singulières – Ecoulement à surface libre*

➤ **Thermodynamique avancée – M1**, actuellement 18hTD

Ce cours, dispensé aux étudiants des filières Energie et Environnement (~50-60 étudiants), constitue la suite du cours de Thermodynamique. Intervenant en TD depuis 2008, je participe également à la rédaction des sujets d'examen et leur correction.

Contenu : *Analyse des cycles thermodynamiques – Bilan 2nd principe (Analyse exergetique, Méthode du pincement)*

➤ **Combustion – M1**, actuellement 12hTD

J'ai eu l'occasion d'enseigner ce cours (9hCM) aux étudiants de M1 des filières Energie et Environnement les années 2010-2012, impliquant la mise en place des supports de cours et de TD et l'évaluation associée. Je participe actuellement seulement à l'encadrement des séances de TD, ayant confié la responsabilité de cet enseignement à un collègue.

Contenu : *Réactions de combustion stœchiométrique (Pouvoir comburivore et fumigènes) et non-stœchiométrique (défaut/excès d'air) – Calcul de température de flamme adiabatique – Utilisation des diagrammes de combustion*

- **Systèmes énergétiques innovants : Pile à Combustible & Cogénération – M1**, actuellement 9hCM, 30hTD

Je suis responsable de ce module d'enseignement depuis ma nomination, au vu de mes précédents travaux sur les piles à combustible, pour lequel j'assure la production de supports de cours et de TD, l'évaluation associée et le gestion des intervenants extérieurs (Y. Bultel – INPG, L. Rouveyre – SymbioFC, L. Tricot - ELANOR consulting).

Contenu : *Vecteur Hydrogène (Propriétés, Production, Stockage, Sécurité) – Piles à combustibles (Théorie et Systèmes) - Cogénération*

- **Projet technique - M1**, actuellement 12h eq.TD

L'objectif de ce module est de former les étudiants au travail d'équipe (groupes d'une quinzaine d'étudiants) par le biais d'un projet se déroulant sur l'ensemble de l'année (temps dégagé à l'emploi du temps : 72h). Je participe au montage, à l'encadrement et à la notation de ce nouveau module, dédié à l'Apprentissage Par Projet.

Contenu : *Gestion de projet – Travail de groupe*

- **Outils numérique pour l'ingénieur – M2**

J'ai eu l'occasion d'enseigner ce cours (7,5hCM, 4,5hTD, 16hTP) aux étudiants de M2 de la filière Energie les années 2009-2012, impliquant la mise en place des supports de cours et de TD et l'évaluation associée. Je ne participe actuellement plus à ce module, ayant confié la responsabilité de cet enseignement à un collègue.

Contenu : *Méthode des Volumes Finis – Méthode des différences finies - Introduction à ANSYS*

- **Projet de Fin d'Etude – M2**, actuellement ~2 projets/an (40 heqTD)

Ce projet, généralement mandaté par une entreprise, se déroule sur l'ensemble du dernier semestre de présence des étudiants en école (il est suivi du stage de fin d'étude sur le dernier semestre de formation). Je participe ainsi au montage, à l'encadrement et à l'évaluation des travaux réalisés par des groupes de deux étudiants pour un temps total équivalent à 9 semaines à temps plein). Les différents projets que j'ai pu encadrer sont détaillés dans la suite.

Contenu : *Gestion de projet – Travail de groupe – Mise en situation professionnelle*

Encadrement

Un récapitulatif des encadrements d'étudiants en doctorat et en stage de Master, auxquels j'ai participé depuis ma nomination à l'Université de Savoie Mont-Blanc, est présenté sur le tableau suivant. L'environnement de chacun de ces encadrements est détaillé dans la suite.

		2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	...
Systèmes électro-chimiques	Bio-Pile		Thèse G. Lepage - ED SISEO									
						Postdoc - N. Kircheva				Thèse P. Belleville - ED SISEO		
									Stage M1			
Systèmes thermiques	Thermoelectricité	Thèse B. David - CIFRE ACOME										
				Stage M1								
				IR D. Sgorlon - FUI SYSPACTE								
					Stage M1							
				Thèse Y.W. Kim - CIFRE EDF R&D								
						Stage M1						
	Stirling						Stage M2			Stage M2		
	Sorption						Thèse G. Féliès - ARC					
										Thèse M. Aiane - CIFRE PSA		
Réseaux											Thèse G. Chardon - Interreg	

Synthèse chronologique et thématique des activités d'encadrement (Doctorat et Master)

Encadrement 3^{ème} cycle (2 thèses en cours, 5 soutenues ; 1 stage Postdoctoral ; 1 Ingénieur Recherche)

- **Thèse de G. Chardon**, *Modélisation et expérimentation d'une pompe à chaleur à sorption intégrée en sous-station de réseaux de chaleur*. Financement Interreg, Ecole Doctorale SISEO, Encadrants : N. le Pièrres (50%), J. Ramousse (50%) ; en cours (début le 01/10/2017)

Production scientifique : 1 article en cours de rédaction

- **Thèse de M. Aiane**, *Modélisation et mise en œuvre d'une pompe à chaleur par sorption pour l'automobile*. Financement CIFRE – PSA, Ecole Doctorale SISEO, Encadrants : B. Stutz (50%), J. Ramousse (50%) ; en cours (début le 01/10/2015)

Production scientifique : 1 article en cours de rédaction

- **Thèse de P. Belleville**, *De la modélisation à l'optimisation des piles à combustibles microbiennes*. Financement ED SISEO, Ecole Doctorale SISEO, Encadrants : G. Merlin (50%), J. Ramousse (30%), J. Deseure – LEPMI (20%) ; soutenue le 3 avril 2018 (début le 01/10/2014)

Production scientifique : 1 publication (*International Journal of Hydrogen Energy*) et 1 article soumis à *Bioresource Technology* ; 2 conférences internationales (*EU- ISMET 2016*, *ISMET 2015*)

- **Thèse de G. Féliès**, *Développement et optimisation d'un moteur Stirling pour la valorisation d'énergie thermique*. Financement ARC, Ecole Doctorale SISEO, Encadrants : F. Formosa – SYMME (50%), J. Ramousse (20%), A. Badel – SYMME (30%) ; soutenue le 23 novembre 2016 (début le 01/10/2013)

Production scientifique : 1 publication (*Applied Energy*) et 1 article soumis à *Energy Conversion and Management* ; 2 conférences internationales (*ECOS 2015*)

- **Stage Postdoctoral de N. Kircheva**, *Suivi expérimental et caractérisation électrochimique de piles à combustible microbiennes*. Financement ARC Energie, Encadrants : G. Merlin (40%), J. Ramousse (30%), G. Perrier (30%) ; du 01/03/2013 au 28/02/2014.

Production scientifique : 1 publication (*Bioelectrochemistry*), 1 conférence internationale (*CFGP 2014*)

- **Thèse de G. Lepage**, *Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne*. Financement ED SISEO, Encadrants : G. Merlin (50%), G. Perrier (30%), J. Ramousse (20%) ; soutenue le 10 décembre 2012 (début le 01/10/2009)

Production scientifique : 1 publication (*Bioresource Technology*), 2 conférences internationales (*EU-ISMET 2012*, *3rd Microbial Fuel Cells Conférence 2011*)

- **Ingénieur de Recherche D. Sgorlon**, *Modélisation et développement d'une pompe à chaleur thermoélectrique dédié à l'habitat*. Financement sur projet FUI-SYSPACTE, Encadrants : G. Fraisse (50%), J. Ramousse (50%) ; du 19/10/2009 au 13/04/2012.

Production scientifique : 2 publications (*Applied Thermal Engineering*, *Energy Conversion and Management*), 1 brevet, 1 conférence internationale (*CIFEM 2012*)

- **Thèse de Y.W. Kim**, *Etude numérique et expérimentale d'une pompe à chaleur thermoélectrique innovante basée sur une conception intégrée et la technique du jet impactant*. Financement CIFRE – EDF R&D, Encadrants : G. Fraisse (50%), J. Ramousse (50%) ; soutenue le 31 mars 2013 (début le 01/10/2009).

Production scientifique : 1 publication (*Energy and Buildings*), 2 conférences internationales (*BS 2013*, *CIFEM 2012*)

- **Thèse de B. David**, *Amélioration de l'efficacité énergétique d'une solution innovante de chauffage basse température et de rafraîchissement*. Financement CIFRE – ACOME, Ecole Doctorale SISEO, Encadrants : L. Luo (50%), J. Ramousse (50%) ; soutenue le 9 décembre 2011 (début le 01/10/2008)

Production scientifique : 1 publication (*Energy Conversion and Management*), 2 brevets, 2 conférences internationales (*ECOS 2011*, *Clima 2010*)

Encadrements Master (5 stages M1 et 1 stage M2)

- **T. Weimerskirch – Stage M1** (06/2017 – 07/2017). *Caractérisation in-situ de capteur de flux thermique par effet thermoélectrique*. Financement industriel HotBlockOnBoard.
- **S. Vis – Stage M1** (05/2016 – 06/2016). *Suivi et caractérisation électrochimique des biopiles à combustible*. Financement interne.
- **I. Neya – Stage M2** (04/2014 – 07/2014). *Analyse et optimisation d'une pompe à chaleur thermoélectrique Eau/Eau*. Financement sur bourse 2iE (Burkina Faso).

Production scientifique : 1 conférence internationale (*ECOS 2015*)

- **P. Mauras – Stage M1** (04/2013 - 05/2013). *Caractérisation expérimentale et modélisation de dissipateurs de chaleur à air*. Financement projet EDF R&D.
- **Z. Wang – Stage M1** (05/2012 - 07/2012). *Optimisation multicritère d'un échangeur de chaleur*. Financement projet SYSPACTE.
- **C. Chen – Stage M1** (05/2011 - 07/2011). *Mise en œuvre d'un banc test pour les pompes à chaleur thermoélectrique Eau/Eau*. Financement sur projet ACOME.

Encadrements de Projets de Fin d'Etude (11 projets)

- **Q. Charpentier et R. Tisné – Projet M2** (2016). *Système réfrigérant portatif. Dispositif anticorne.* **Entreprise** : CREOPP-TEC.
- **N. Bonneau et N. Passas – Projet M2** (2015). *Optimisation énergétique des remontées mécaniques.* **Entreprise** : CREM.
- **B. Counilh et J. Hubert – Projet M2** (2014). *Etude dynamique d'un couplage échangeur récupérateur enthalpique et d'une micro pompe à chaleur pour la ventilation.* **Entreprise** : CEA.
- **M. Balou et Z. Wang – Projet M2** (2013). *Etude des optimisations de la combustion au bois d'élagage d'une chaudière bois.* **Entreprise** : Mairie d'Aix-les-Bains.
- **A. Cellié et T. Grange – Projet M2** (2013). *Consommation, cout et optimisation énergétique de deux structures types de remontées mécaniques.* **Entreprise** : IdO2.
- **G. Bonnet et S. Vallet – Projet M2** (2012). *Etude d'une solution d'optimisation de moteur de dameuses.* **Entreprise** : Sport System.
- **A. Thomine – Projet M2** (2012). *Etude d'un poêle de masse.* **Entreprise** : BTP CFA Antibes.
- **P. Mauras – Projet M2** (2011). *Caractérisation expérimentale et modélisation de dissipateurs de chaleur à air.* **Entreprise** : LOCIE.
- **M. Coquin et P. Fournier – Projet M2** (2011). *Optimisation d'un système solaire thermique.* **Entreprise** : Internat Energy Solution.
- **M. Perati – Projet M2** (2010). *Etude de la mise en oeuvre d'une biopile à géométrie constructale.* **Entreprise** : LOCIE.
- **O. Giraud et M. Popovic – Projet M2** (2009). *Optimisation énergétique d'un restaurant en altitude.* **Entreprise** : IdO2.

Encadrements supplémentaires

De façon moins officielle, j'ai également participé à l'encadrement des étudiants suivants lors de mon séjour au Québec à l'IRH (2007-2008) :

- **S. Chupin - Thèse (cotutelle LEMTA-IRH).** *Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic.*
Production scientifique commune : 1 conférence internationale (*6th International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference*)
- **F. Brèque – Master 2.** *Modélisation et contrôle des piles à combustible PEMFC.*
Production scientifique commune : 1 publication (*International Journal of Energy and Environment*), 2 conférences internationales (*17th WHEC 2009*)
- **H. Akremi – Master 2.** *Transient air cooling thermal modelling of a PEM fuel cell.*
Production scientifique commune : 1 publication (*Journal of Power Sources*)

Et lors de mon passage au *LRGP* pour le poste d'ATER que j'ai occupé en 2006 :

- *N. Doss – Thèse (cotutelle LEMTA-LRGP). Plaques bipolaires dans une pile à combustible à membrane : effet du design sur les performances et recherche de matériaux métalliques adaptés.*

Production scientifique commune : 2 conférences internationales (6th ECCE 2017, ISE 2006)

Production scientifique

Synthèse

ORCID ID : orcid.org/0000-0001-7367-7440

ResearchGate

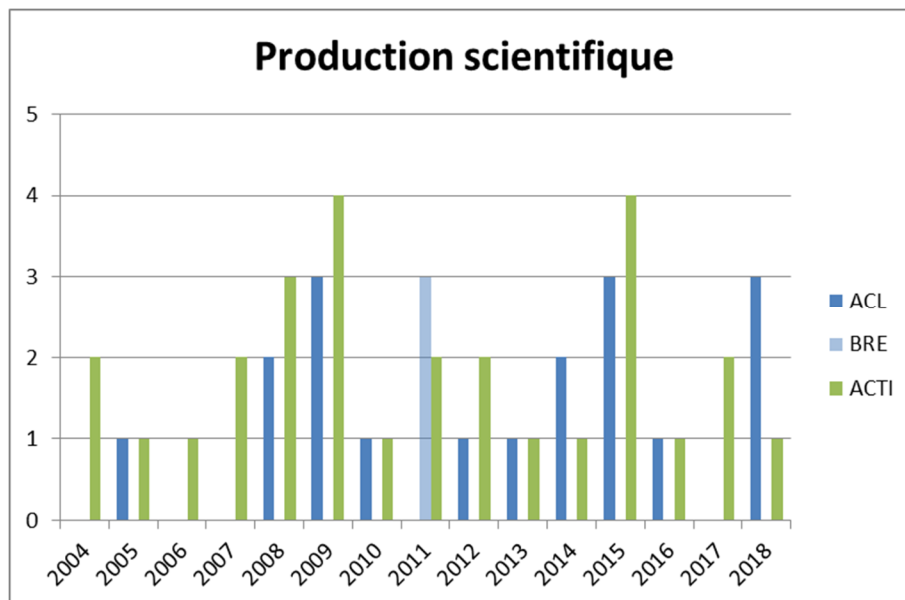
h-index: 10 Total citations : 496 (32 documents)

Scopus ID : 23493342700

h-index: 9 Total citations : 468 (25 documents)

Production scientifique totale (classification AERES)

ACL	BRE	ACLN	ACTI	ACTN
18	3	3	28	15



Production scientifique chronologique (BRE, ACL, ACTI).

BRE - Brevets (3)

BRE-3 Thermoelectric core, thermoelectric structure including said core, method for manufacturing same and uses thereof, M. Aït Aneur, F. Schoeffler, C. Goupil, F. Gascoin, J-C. Tedenac, G. Fraisse, D. Fillatre, D. Cornu, E. Ruiz-Theron, J. Ramousse, D. Sgorlon. N°: EP2592668, 2013 (FR 11 60295, 2011)

BRE-2 Heat-exchange device for a reversible thermoelectric heat pump, M. Aït Aneur, B. David, J. Ramousse, L. Luo. N°: WO/2012/143638, 2012 (FR 11 53394, 2011)

BRE-1 Method and system for controlling a heat pump having thermoelectric modules, B. David, M. Aït Aneur, J. Ramousse, L. Luo. N°: WO 2011/138547, 2011 (FR 2959557, 2011)

ACL - Articles dans des revues internationales ou nationales avec comité de lecture (18)

ACL-18 Chart for Thermoelectric Systems Operation Based on a Ternary Diagram for Bithermal Systems, J. Ramousse, C. Goupil. *Entropy*, 20 (2018) 666. *IF*: 2.305

ACL-17 Low voltage water electrolysis: Decoupling hydrogen production using bioelectrochemical system, P. Belleville, F. Guillet, A. Pons, J. Deseure, G. Merlin, F. Druart, J. Ramousse, E. Grindler. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 14867-14875. *IF*: 4.229

ACL-16 Ternary Diagram of Bithermal Systems, J. Ramousse. *International Journal of Thermodynamics*, 21:1 (2018) 27-36. *IF*: 0.946

ACL-15 Entropy analysis of thermoelectric heat pumps including multi-channel heat exchangers: design considerations, J. Ramousse, M. Perier-Muzet. *International Journal of Thermodynamics*, 19:2 (2016) 82-90. *IF*: 0.946

ACL-14 Analytical optimal design of thermoelectric heat pumps, J. Ramousse, D. Sgorlon, G. Fraisse, M. Perier-Muzet. *Applied Thermal Engineering*, 82 (2015) 48-56. *IF*: 3.043

ACL-13 Double acting Stirling engine: Modeling, experiments and optimization, G. Féliès, F. Formosa, J. Ramousse, A. Badel. *Applied Energy*, 159 (2015) 350-361. *IF*: 5.746

ACL-12 Bio-electrochemical characterization of air-cathode microbial fuel cells with microporous polyethylene/silica membrane as separator, N. Kircheva, J. Outin, G. Perrier, J. Ramousse, G. Merlin, E. Lyautey. *Bioelectrochemistry*, 106:Pt A (2015) 115-24. *IF*: 3.556

ACL-11 Optimal sizing of a thermoelectric heat pump (THP) for heating energy-efficient buildings, Y.W. Kim, J. Ramousse, G. Fraisse, P. Dalicieux, P. Baranek. *Energy and Buildings*, 70 (2014) 106–116. *IF*: 2.973

ACL-10 First steps towards a constructal Microbial Fuel Cell, G. Lepage, G. Perrier, J. Ramousse, G. Merlin. *Bioresource Technology*, 162 (2014) 123–128. *IF*: 4.917

ACL-9 Comparison of different modeling approaches for thermoelectric elements, G. Fraisse, J. Ramousse, D. Sgorlon, C. Goupil. *Energy Conversion and management*, 65 (2013) 351-356. *IF*: 4.801

ACL-8 Optimization of thermoelectric heat pumps by operating condition management and heat exchanger design, B. David, J. Ramousse, L. Luo. *Energy Conversion and management*, 60 (2012) 125-133. *IF*: 4.801

ACL-7 Local voltage degradations (drying and flooding) analysis through 3D stack thermal modeling, J. Ramousse, K.P. Adzakpa, Y. Dubé, K. Agbossou, M. Fournier, A. Poulin, M. Dostie. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 7:4 (2010). *IF*: 0.711

ACL-6 Heat sources in Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell, J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet. *Journal of Power Sources*, 192:2 (2009) 435-441. *IF*: 6.333

ACL-5 Experimental Validation of a State Model for PEMFC Auxiliary Control, K. Agbossou, Y. Dubé, N. Hassanaly, K.P. Adzakpa, J. Ramousse. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 45:6 (2009) 2098-2103. *IF: 1.901*

ACL-4 Modelling of the operation of Polymer Exchange Membrane Fuel Cells in the presence of electrodes flooding, O. Lottin, B. Antoine, T. Colinart, S. Didierjean, G. Maranzana, C. Moyne, J. Ramousse. *International Journal of Thermal Sciences*, 48:1 (2009) 133-145. *IF: 2.769*

ACL-3 Transient air cooling thermal modelling of a PEM fuel cell, K.P. Adzakpa, J. Ramousse, Y. Dubé, H. Akremi, K. Agbossou, M. Dostie, A. Poulin, M. Fournier. *Journal of Power Sources*, 179:1 (2008) 164-176. *IF: 6.333*

ACL-2 Estimation of the effective thermal conductivity of carbon felts used as PEMFC Gas Diffusion Layers, J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet. *International Journal of Thermal Sciences*, 47:1 (2008) 1-6. *IF: 2.769*

ACL-1 Modelling of heat, mass and charge transfers in a PEMFC single cell, J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet. *Journal of Power Sources*, 145:2 (2005) 416-427. *IF: 6.333*

ACLN – Articles dans des revues internationales ou nationales non référencés avec comité de lecture (3)

ACLN-3 Etude du comportement dynamique d'un système de climatisation par absorption pour l'automobile, M. Aiane, J. Ramousse, M. Bouyaud, E. Boudard, B. Stutz. *Revue générale du Froid* (2018).

ACLN-2 Sensibility study of flooding and drying issues to the operating conditions in PEM fuel cells, F. Brèque, J. Ramousse, Y. Dubé, K. Agbossou, P. Adzakpa. *International Journal of Energy and Environment*, 1:1 (2010),1-20.

ACLN-1 La pile à combustible : un élément de diversification énergétique. Forces et faiblesses de la pile à membrane échangeuse de protons, S. Didierjean, O. Lottin, F. Lapique, J. Ramousse, M. Boillot, D. Maillet. *Bulletin de la Société Française de Physique*, 141 (2003) 6-9.

ACTI - Communications avec actes dans un congrès international (28)

ACTI-28 Synthetic graphical analysis of thermoelectric systems operating modes, J. Ramousse, C. Goupil. *Entropy 2018* - Barcelone, Spain, 14-16 May 2018.

ACTI-27 Dynamic Modeling Of An Automotive Air-Conditioning System By Absorption, M. Aiane, B. Stutz, J. Ramousse, M. Bouyaud, E. Boudard. *ISHPC 2017* – Tokyo, Japan, 8-10 august 2017.

- ACTI-26** Entropy Generation Analysis Of An Automotive Air-Conditioning System By Absorption, M. Aiane, B. Stutz, J. Ramousse, M. Bouyaud, E. Boudard. *ISHPC 2017* – Tokyo, Japan, 8-10 august 2017.
- ACTI-25** Modeling multispecies glucose fed biofilm in MFC, P. Belleville, G. Merlin, J. Ramousse, J. Deseure, C. Piciooreanu. *EU-ISMET 2016* - Rome, Italy, 26-28 September 2016.
- ACTI-24** Theoretical biofilm model to represent interspecies segregation, P. Belleville, J. Ramousse, J. Deseure, G. Merlin. *ISMET 2015* - Tempe, USA, 1-4 October 2015.
- ACTI-23** Entropy analysis of water/water thermoelectric heat pumps: Design considerations, I. Neya, J. Ramousse, M. Perier-Muzet, *ECOS 2015* - Pau, France, 29 June-3 July 2015.
- ACTI-22** Energy and exergy analysis of a free piston Stirling engine, G. Féliès, J. Ramousse, F. Formosa, A. Badel. *ECOS 2015* - Pau, France, 29 June-3 July 2015.
- ACTI-21** Equivalent electrical modeling approach of a free piston Stirling engine, G. Féliès, F. Formosa, J. Ramousse, A. Badel. *ECOS 2015* - Pau, France, 29 June-3 July 2015.
- ACTI-20** Comparison of the electrochemical performance of the Microbial fuel cells with Nafion and Polyethylene membrane, N. Kircheva, G. Perrier, J. Ramousse, G. Merlin, J. Outin. *CFGP 2014* – Agadir, Maroc, 28-30 April 2014.
- ACTI-19** Optimal performance of air/air thermoelectric heat pump coupled to energy-efficient buildings coupling indifferent climate conditions, Y.W. Kim, J. Ramousse, G. Fraisse, P. Dalicieux, P. Baranek, *BS 2013* - Le Bourget Du Lac, France, 25–30 August 2013.
- ACTI-18** Reticulated Vitreous Carbon: A Promising Material for Electrodes in Bioelectrochemical Systems (BES), G. Lepage, G. Merlin, G. Perrier, J. Ramousse, T. Goldin. *EU-ISMET 2012* - Gent, Belgium, 26-28 September 2012.
- ACTI-17** Étude comparative de différents couplages d’une PACTE Air-Air à un bâtiment basse consommation, D. Sgorlon, J. Ramousse, G. Fraisse, Y.W. Kim. *CIFEM 2012* - Ouagadougou, Burkina Faso, 2-4 May 2012.
- ACTI-16** Optimization of design and operating conditions of thermoelectric heat pumps, B. David, J. Ramousse, L. Luo. *ECOS 2011* - Novi Sad, Serbie, 4-7 July 2011.
- ACTI-15** Microbial fuel cells meet constructal geometry, G. Lepage, G. Merlin, G. Perrier, J. Ramousse, T. Goldin. *3rd Microbial Fuel Cells Conférence* - Leeuwarden, Pays-Bas, 6-8 June 2011.
- ACTI-14** Management of a thermoelectric heat pump, B. David, J. Ramousse, L. Luo. *Clima 2010* – Antalya, Turkey, 9-12 May 2010.
- ACTI-13** Analysis of anodic and cathodic purges management in PEM fuel cells, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, M. Fournier. *17th WHEC* – Brisbane, Australia, 15 - 19 June 2009.

ACTI-12 Modeling of the transient diphasic mass transport effects on voltage in a PEMFC single cell, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, F. Breque, G.-P. Picher-Martel. *17th WHEC* – Brisbane, Australia, 15 - 19 June 2009.

ACTI-11 PEM Fuel cell optimal humidification analysis versus hydrogen supply modes (dead-end and flow-through), F. Breque, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, K.P. Adzakpa, A. Poulin. *17th WHEC* – Brisbane, Australia, 15 - 19 June 2009.

ACTI-10 Modeling and Diagnosis of Hydrogen Based Photovoltaic/Wind/PEMFC Energy Systems, K.P. Adzakpa, K. Agbossou, M. Doumbia, J. Ramousse, M. Dostie. *17th WHEC* – Brisbane, Australia, 15 - 19 June 2009.

ACTI-9 Experimental Validation of a State Model for PEMFC Auxiliaries Control, K.P. Adzakpa, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, N. Hassanal, F. Zemmar. *IEEE IAS 2008* - Edmonton, Canada, 5-9 October 2008.

ACTI-8 Feeding Gas Strategies (Co- And Counter-Flow) Comparison Through a PEM Fuel Cell Pseudo 2D Diphasic Water Model, S. Chupin, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, S. Didierjean, G. Maranzanna. *6th International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference* – Denver, USA, 16 - 18 June 2008.

ACTI-7 PEM Fuel cell optimal operating current analysis versus flooding and drying, F. Breque, J. Ramousse, K. Agbossou, Y. Dube, K.P. Adzakpa. *NHA Annual Hydrogen Conference* – Sacramento, USA, 30 March – 3 April 2008.

ACTI-6 Water condensation in gas distribution plates of PEMFCs: flow and removal from the grooved patterns of the plates, C. Bonnet, J. Ramousse, N. Doss, F. Lopicque, M. Boillot. *6th ECCE* – Copenhagen, Denmark, 16-21 September 2007.

ACTI-5 Thermal fields and saturation discussion in a PEMFC single cell, J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet. *Hydrogen & Fuel Cells 2007* – Vancouver, Canada, 29 April - 2 May 2007.

ACTI-4 Removal of liquid water from PEMFC: effect of the bipolar plate design, N. Doss, J. Ramousse, P. Carre, C. Bonnet, F. Lopicque. *ISE 2006* – Edinburgh, UK, 27 August - 1 September 2006.

ACTI-3 Numerical model of a natural gas cogeneration system using a polymer exchange membrane fuel cell, V. Ayel, M. Radulescu, J. Ramousse, O. Lottin, M. Feidt, B. Antoine, D. Le Noc, S. Le Doze. *9th Grove Fuel Cell Symposium* – London, UK, 4-6 October 2005.

ACTI-2 Description of heat, mass, and charge coupling transfers inside PEMFC single cell, J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, F. Lopicque. *FDFC 2004* – Belfort, France, 29 November - 2 December 2004.

ACTI-1 First step for description of heat, mass and charges transfers inside PEMFC single cell, J. Ramousse, J. Deseure, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet. *Fuel Cells Sciences & Technology 2004* – München, Germany, 6 - 7 October 2004.

ACTN - Communications avec actes dans un congrès national (15)

ACTN-15 Modélisation dynamique d'un système de climatisation par absorption, M. Aiane, J. Ramousse, M. Bouyaud, E. Boudard, B. Stutz, *SFT 2017* – Marseille, France, 30 Mai – 2 Juin 2017.

ACTN-14 Représentation graphique des modes opératoires des systèmes dithermes, J. Ramousse, *SFT 2016* – Toulouse, France, 31 Mai – 3 Juin 2016.

ACTN-13 Modélisation 1D de la ségrégation interspèces dans une biopile microbienne alimentée en glucose, P. Belleville, G. Merlin, J. Ramousse, J. Deseure. *RNB 2015* – Toulouse, France, 2-3 Décembre 2015.

ACTN-12 Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne, G. Lepage, G. Perrier, J. Ramousse, T. Lissolo, G. Merlin. *SFGP 2013* - Paris, France, 8-10 Octobre 2103.

ACTN-11 Optimisation des performances d'une pompe à chaleur thermoélectrique couplée au bâtiment, Y. Kim, J. Ramousse, G. Fraisse, D. Sgorlon, P. Dalicieux, P. Baranek. *SFT 2011* - Perpignan, France, 24-27 Mai 2011.

ACTN-10 Optimisation d'un échangeur de type Tichelmann à mini-canaux pour une application pompe à chaleur thermoélectrique, B. David, J. Ramousse, L. Luo. *SFT 2011* - Perpignan, France, 24-27 Mai 2011.

ACTN-9 Conditions théoriques optimales de fonctionnement d'un élément thermoélectrique en mode pompe à chaleur, incluant l'effet Thomson, D. Sgorlon, G. Fraisse, J. Ramousse. *SFT 2011* - Perpignan, France, 24-27 Mai 2011.

ACTN-8 Gestion optimisée du fonctionnement d'une pompe à chaleur thermoélectrique, B. David, J. Ramousse, L. Luo, M. Ait-Ameur. *SFT 2010* - Le Touquet, France, 25-28 Mai 2010.

ACTN-7 Modélisation pseudo 2D du transfert diphasique de l'eau dans une cellule de PEMFC - Comparaison co- et contre-courant, S. Chupin, S. Didierjean, J. Ramousse, K. Agbossou. *SFT 2008* – Toulouse, France, 3-6 Juin 2008.

ACTN-6 Analyse des différentes approches de la modélisation de la diffusion des gaz au sein des électrodes poreuses d'une pile à combustible à membrane polymère, F. Breque, K. Agbossou, Y. Dube, J. Ramousse, K.P. Adzakpa. *ACFAS 2007* - Trois-Rivières, Canada, 8 - 9 Mai 2007.

ACTN-5 Sources thermiques et champs de température dans une cellule de pile PEMFC, J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet. *SFT 2006* - Île de Ré, France, 16-19 Mai 2006.

ACTN-4 Transfert de chaleur dans le cœur de pile à combustible PEMFC, J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet, C. Moyne. *SFT 2004* - Presqu'île de Giens, France, 25-28 Mai 2004.

ACTN-3 Modèle pseudo-2D des polarisations dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) : influence de l'appauvrissement des gaz dans les canaux, O. Lottin, L. Bresson, M. Feidt, D. Maillet, C. Moyne, J. Ramousse, *SFT 2004* - Presqu'île de Giens, France, 25-28 Mai 2004.

ACTN-2 Gestion de l'eau dans une pile à combustible à membrane polymère (PEMFC) : une première approche en régime stationnaire, O. Lottin, S. Didierjean, J. Ramousse, D. Maillet, M. Feidt, M. Boillot, F. Lopicque. *SFT 2003* - Grenoble, France, 3-6 Juin 2003.

ACTN-1 Mesure de la diffusivité thermique de liquides par méthode impulsionnelle, A. Degiovanni, B. Remy, J. Ramousse, *SFT 2003* - Grenoble, France, 3-6 Juin 2003.

Autres communications nationales ou internationales sans actes

- Groupement de Recherche PACEM et Thermoélectricité (9)
- Workshops (12)
- Séminaires internes et Séminaire invité au Laboratoire Interdisciplinaire des Energies de Demain (LIED), Université Paris-Diderot, le 18 octobre 2017
- Séminaires internes au LOCIE (3)

ANNEXE 2

Publications

Chart for thermoelectric systems operation based on a ternary diagram for bithermal systems, J. Ramousse, C. Goupil. *Entropy*, 20 (2018) 666.

Analytical optimal design of thermoelectric heat pumps, J. Ramousse, D. Sgorlon, G. Fraise, M. Perier-Muzet. *Applied Thermal Engineering*, 82 (2015) 48-56.

Double acting Stirling engine: Modeling, experiments and optimization, G. Féniès, F. Formosa, J. Ramousse, A. Badel. *Applied Energy*, 159 (2015) 350-361.

First steps towards a constructal Microbial Fuel Cell, G. Lepage, G. Perrier, J. Ramousse, G. Merlin. *Bioresource Technology*, 162 (2014) 123–128.

Heat sources in Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell, J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet. *Journal of Power Sources*, 192:2 (2009) 435-441.

Article

Chart for Thermoelectric Systems Operation Based on a Ternary Diagram for Bithermal Systems

Julien Ramousse ^{1,*}  and Christophe Goupil ²

¹ Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE), Université Savoie Mont Blanc, UMR 5271 Le Bourget du Lac, France

² Laboratoire Interdisciplinaire des Energies de Demain (LIED), Université Paris Diderot, UMR 8236 Paris, France; christophe.goupil@univ-paris-diderot.fr

* Correspondence: julien.ramousse@univ-smb.fr; Tel.: +33-479-758-820

Received: 27 July 2018; Accepted: 29 August 2018; Published: 3 September 2018



Abstract: Thermoelectric system's operation needs careful attention to ensure optimal power conversion depending on the application aims. As a ternary diagram of bithermal systems allows a synthetic graphical analysis of the performance attainable by any work-heat conversion system, thermoelectric systems operation is plotted as a parametric curve function of the operating conditions (electric current and reservoirs' temperature), based on the standard model of Ioffe. The threshold of each operating mode (heat engine, heat pump, thermal dissipation, and forced thermal transfer), along with the optimal efficiencies and powers of the heat pump and heat engine modes, are characterized graphically and analytically as a function of the material properties and the operating conditions. The sensibility of the performance aims (maximum efficiency vs. maximum power) with the operating conditions is, thus, highlighted. In addition, the specific contributions of each phenomenon involved in the semiconductor (reversible Seebeck effect, irreversible heat leakage by conduction and irreversible thermal dissipation by Joule effect) are discussed in terms of entropy generation. Finally, the impact of the exo-irreversibilities on the performance is analyzed by taking the external thermal resistances into account.

Keywords: finite time thermodynamics; ternary diagram for bithermal systems; operating modes; thermoelectric system optimal performance; figure of merit

1. Introduction

Since thermoelectric phenomena were discovered at the end of 19th century, many works have been dedicated to the promotion of thermoelectric energy conversion. Such devices use the Seebeck (or Peltier) effect to directly convert heat into electricity (or inversely) [1] and, thus, belong to bithermal thermodynamic systems as they use two thermal reservoirs at distinct temperature levels to allow work-heat energy conversion. Although thermoelectric device applications remain limited due to their low energy conversion efficiency and to high semiconductor material cost, they show significant advantages compared with classical work-heat energy conversion systems: (i) Solid-state operation allowing maintenance-free operation without any moving parts and a long life-span of reliable operation; (ii) eco-friendly with no chemical reactions and gas-free emissions and (iii) large scalability and energy conversion reversibility (from heat into electricity and inversely). Consequently, extensive researches about the thermoelectric technology and its materials have been carried out in recent years for widespread application fields. Facing the various operating conditions aimed for a wide temperature range, a huge variety of semiconductor materials has been identified [2] and improving routes are still being explored for high-performance thermoelectric materials [3]. Particularly, highly efficient thermoelectric compositions including half-Heuslers and other classes

as lead telluride and germanium telluride have been reported in References [4,5]. In addition, broad reviews of the main applicative fields and their respective challenges are given in Reference [6], with a focus on thermoelectric generators (TEG) in References [7,8] and thermoelectric coolers (TEC) in References [9,10]. With regard to TEG applications, a wide range of temperature and power levels is considered as this technology is explored for industrial processes, waste energy harvesting, solar power generation, the aerospace industry, combustion-driven vehicles, buildings, portable equipment, and electronics applications. The objectives are either to maximize the overall energy efficiency by cogeneration or to ensure electrical autonomy by eliminating the need for an external power source. Instrumentation applications need to be mentioned as thermoelectric effects are classically used for temperature (thermocouples) or heat flux measurements in TEG mode. A similar observation is made on the wide range of temperature and power levels considered for TEC applications, as they are investigated for industrial temperature control [11], medical applications [12], domestic air-conditioning systems for buildings, domestic and portable refrigerators, in the automobile industry, such as cooler/heaters in car seats and automobile air-conditioning applications, and for heat dissipation in electronic devices. Once again, the objectives (maximization of the Coefficient of Performance or of the thermal power) differ according to the application considered. In most of the cases, operating conditions are variable, thus, complicating the system design and control for optimal performance.

Facing the wide operating conditions encountered in these different applications, an overall description is needed to assist in their design and control to achieve high performance. Depending on the objective, some aim to maximize the useful power production, while others aim to increase the energy conversion efficiency. The various operating modes also call for a convenient analysis to evaluate the thermoelectric system's potential as a function of the operating conditions.

A general description of thermoelectric bithermal system's operation is discussed in Reference [13] which introduces a synthetic graphical representation of the different operating modes (heat engine, heat pump, or refrigeration system) of a thermoelectric material depending on the operating conditions (reservoirs' temperatures and electrical current). However, some operating modes are not fully discussed, as discussed below. This paper aims at completing this description based on the ternary diagram representation for bithermal systems [14] along with analytical expressions of the optimal operating performance (maximum power vs. maximum energy conversion efficiency) and of the threshold of each operating mode. The entropy generation contributions, including endo-irreversibilities due to thermal conduction and Joule effect and exo-irreversibilities caused by the non-ideal coupling with the thermal reservoirs are also highlighted. Thus, this paper aims at providing a comprehensive and complete analysis of thermoelectric systems operation as a function of the operating conditions and the physical properties of the semiconductor material considered.

2. Materials and Methods

2.1. Ternary Diagram of Bithermal Systems

This paper aims to characterize the thermoelectric system's operation on the ternary diagram (q_h, q_c, w) for bithermal systems. This original and synthetic graphical representation has been presented in Reference [14]. Any bithermal thermodynamic system operating in cycles or steady state and exchanging heat with two distinct heat reservoirs at different temperatures to allow heat to work energy conversion can be plotted in the ternary diagram introduced in Figure 1. With respect to the first law of thermodynamics ($q_h + q_c + w = 0$), the normed axes q_h , q_c and w are linked by a $2\pi/3$ in-plane rotation with the origin M^o as the center of rotation. Thus, any bithermal system operation, characterized by the energy flows q_h , q_c and w exchanged with its surrounding for given operating conditions, can be represented by a point $M(q_h, q_c, w)$ in the ternary diagram. The hot reservoir temperature is denoted T_h and the cold one is T_c , with $T_h > T_c$. The reservoirs' temperature difference is denoted $\Delta T = T_h - T_c$ and the reservoirs' temperature ratio $\theta = \frac{T_c}{T_h}$.

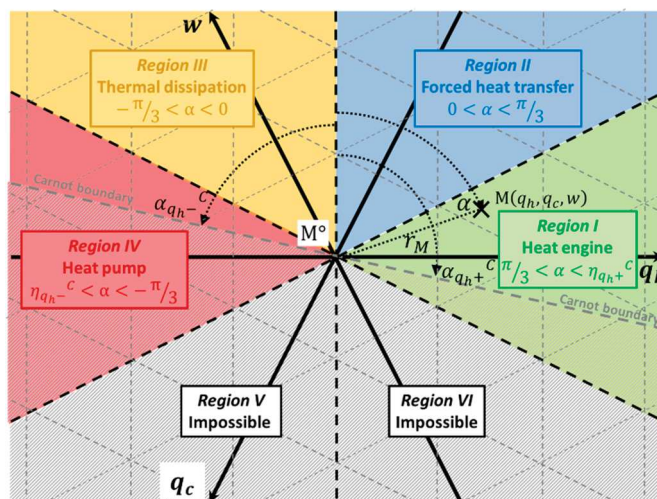


Figure 1. Ternary diagram of bithermal systems.

Depending on the sign of the energy flows q_h , q_c and w (with respect to the conventional convention in mechanics, i.e., positive when entering the system and negative when leaving the system), six different regions of angle $\frac{\pi}{3}$ (sextants) are clearly distinguishable, corresponding to different operating modes: (i) Heat engine ($w < 0, q_h > 0, q_c < 0$); (ii) Forced heat transfer ($w > 0, q_h > 0, q_c < 0$); (iii) Thermal dissipation ($w > 0, q_h < 0, q_c < 0$) and (iv) Heat pump ($w > 0, q_h < 0, q_c > 0$). Regions V ($w < 0, q_h < 0, q_c > 0$) and VI ($w < 0, q_h > 0, q_c > 0$) are not attainable with respect to the second law of thermodynamics. Regions I and IV stand for potentially reversible operating modes, whereas Regions II and III are dissipative operating modes.

Thanks to the normed axes, an intuitive graphical interpretation of the performance is derived by using polar coordinates. The energy flows intensity involved in the system is directly linked to its distance r_M to the origin, and its efficiency is only related to the angle α . The radius r_M expresses in a general way as the quadratic sum of the inlet and outlet energy flows involved in the system:

$$r_M^2 = e_{in}^2 + e_{out}^2 \tag{1}$$

where $e_{in/out}$ equals either the single energy flow involved in the direction considered or the energy flows difference divided by $\sqrt{3}$ when two energy flows are involved in the same direction. In other words, the radius is linked to the energy intensity required for the bithermal system operation. The higher the radius is, the greater the energy amounts exchanged by the system. Furthermore, the operating mode of the system considered is directly deduced from the angle α :

- $\alpha \in [\frac{\pi}{3}; \frac{2\pi}{3}]$ —Region I—Heat engine mode;
- $\alpha \in [0; \frac{\pi}{3}]$ —Region II—Forced heat transfer mode;
- $\alpha \in [-\frac{\pi}{3}; 0]$ —Region III—Thermal dissipation mode;
- $\alpha \in [-\frac{2\pi}{3}; -\frac{\pi}{3}]$ —Region IV—Heat pump mode.

Furthermore, the system efficiency (η_{q_h+} or η_{q_h-}) only depends on the angle α according to the following expression:

$$\eta_i = \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2 \tan|\alpha|} \tag{2}$$

with $\eta_i = \eta_{q_h+} = \frac{-w}{q_h}$ for $\alpha \in [0; \frac{2\pi}{3}]$ and $\eta_i = \eta_{q_h-} = \frac{q_c}{-q_h}$ for $\alpha \in [-\frac{2\pi}{3}; 0]$.

Consequently, the higher the absolute value of the angle α is, the better the system efficiency (Equation (2)).

Finally, the operation of bithermal systems is restricted to the top half-plane bounded by the Carnot boundary (for reversible systems), corresponding to a straight line passing through the origin

$M^\circ(0,0,0)$ whose slope is a function of the reservoirs' temperature ratio θ . The Carnot boundary is defined by the maximum angle α^C given by:

$$\tan \alpha^C = \frac{\sqrt{3}}{2\theta - 1} \quad (3)$$

where $\alpha_{q_h+}^C \in [\frac{\pi}{3}; \frac{2\pi}{3}]$ and $\alpha_{q_h-}^C \in [-\frac{2\pi}{3}; -\frac{\pi}{3}]$.

As a consequence, any real bithermal system must verify the condition $|\alpha| \leq |\alpha^C|$, and the entropy generation is directly linked to the difference between the angles α and α^C , as:

$$\frac{\sigma T_c}{q_h} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{1}{\tan \alpha} - \frac{1}{\tan \alpha^C} \right) \quad (4)$$

Thanks to this representation, any operating condition of a bithermal system can be synthetically interpreted graphically, with the help of polar coordinates. The authors thus propose to use the ternary diagram of bithermal systems to characterize thermoelectric systems operation for various material properties and operating conditions.

2.2. Thermoelectric Systems Model

Let us consider a bithermal thermoelectric system coupled to hot and cold reservoirs, at temperature T_h and T_c , respectively. Thermoelectric systems use the Seebeck (or Peltier) effect to directly convert heat into electricity (or inversely) and follow the classical theory of bithermal thermodynamic systems. Thermoelectric systems are composed of several legs, alternatively N- and P-type, connected in series electrically and in parallel thermally. The N-legs and P-legs are mostly made of bulk semiconductor materials (mainly Bismuth Telluride for working temperatures close to the ambient temperature). Since the thermoelectric power flows in steady state conditions are directly linked to the electric current fed to the system, we propose to report the performance of thermoelectric system as parametric curves in the ternary diagram for bithermal system (with the power flows \dot{Q}_h , \dot{Q}_c and \dot{W} as axes).

In a preliminary approach, thermoelectric elements are accurately described by the model proposed by Ioffe [15]. The validity of this simple approach has been validated in a previous study [16]. This model assumes a symmetrical distribution of the Joule effect between the hot and cold sides of the element and constant thermoelectric properties (the Seebeck coefficient S , the thermal conductivity λ and the electric conductivity σ estimated at the mean temperature T_m of the hot and cold sides at T_h and T_c , respectively). As a consequence, the Thomson effect is neglected in this preliminary approach [16]. Further analysis of the influence of the Thomson effect on the performance is given in Reference [17]. For convenience, the temperature difference is denoted $\Delta T = T_h - T_c$. Based on the energy balance in the thermoelectric element, the thermal powers exchanged at the hot and cold sides of a thermo element of length L and section A are expressed (respecting the energy flow sign convention):

$$\dot{Q}_c = SIT_c - \frac{RI^2}{2} - K\Delta T \quad (5)$$

$$\dot{Q}_h = -SIT_h - \frac{RI^2}{2} + K\Delta T \quad (6)$$

where $R = \frac{\rho L}{A}$ is the electric resistance and $K = \frac{\lambda A}{L}$ is the thermal conductance.

Note that the Seebeck effect at the hot and cold sides could be either a heat pumping or a heat releasing effect, depending on the sign of the electric current. With respect to the first law of thermodynamics ($\dot{Q}_h + \dot{Q}_c + \dot{W} = 0$), the electric power is deduced from the hot and cold thermal powers:

$$\dot{W} = -\dot{Q}_c - \dot{Q}_h = SI\Delta T + RI^2 \quad (7)$$

The electric power is expressed as a quadratic function of the electric current. The voltage is, therefore, a linear function of the electric current:

$$\Delta V = \frac{\dot{W}}{I} = S\Delta T + RI \quad (8)$$

The external electric load, thus, writes:

$$R_{load} = \frac{\Delta V}{I} = \frac{S\Delta T}{I} + R \quad (9)$$

To qualify the semiconductor thermoelectric performance, the material's figure of merit is often used:

$$Z = \frac{S^2}{\lambda\rho} \quad (10)$$

For convenience, the following notation is used to express the analytical optimal performance in Sections 3.1.1 and 3.1.2:

$$M = \sqrt{1 + ZT_m} \quad (11)$$

According to the second law of thermodynamics ($\dot{Q}_h + \dot{Q}_c + \dot{S}_{gen} = 0$), the entropy generation rate in the thermoelectric element volume is expressed as [18]:

$$\dot{S}_{gen} = \frac{RI^2}{2} \left(\frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_c} \right) + K\Delta T \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \quad (12)$$

From this expression, two contributions to the entropy generation are identified: Joule effect and thermal conduction. The Seebeck effect does not account for entropy generation as it is a fully reversible effect that converts heat into electricity (and inversely).

Following, the thermoelectric system could be represented by the equivalent system shown in Figure 2a, by distinguishing a Carnot reversible system (Seebeck effect) with two irreversible contributions (thermal conduction and electric resistivity).

To complete the present analysis, exo-irreversibilities mostly encountered in practice, have also to be taken into account by adding external thermal resistances between the thermoelectric system and its thermal reservoirs, as shown in Figure 2b. The external thermal resistances modify the thermoelectric operating temperatures (denoted T_c^i and T_h^i in the following) as a function of the heats exchanged with the reservoirs:

$$\dot{Q}_h = \frac{(T_h - T_h^i)}{R^{th}_h}, \text{ and } \dot{Q}_c = \frac{(T_c - T_c^i)}{R^{th}_c} \quad (13)$$

It results in additional irreversibilities increasing the entropy generation in the overall system. According to the second law of thermodynamics, the total entropy generation rate is then given by [18]:

$$\dot{S}_{gen} = \frac{RI^2}{2} \left(\frac{1}{T_h^i} + \frac{1}{T_c^i} \right) + K\Delta T^i \left(\frac{1}{T_c^i} - \frac{1}{T_h^i} \right) + \frac{(T_h - T_h^i)^2}{R^{th}_h T_h T_h^i} + \frac{(T_c - T_c^i)^2}{R^{th}_c T_c T_c^i} \quad (14)$$

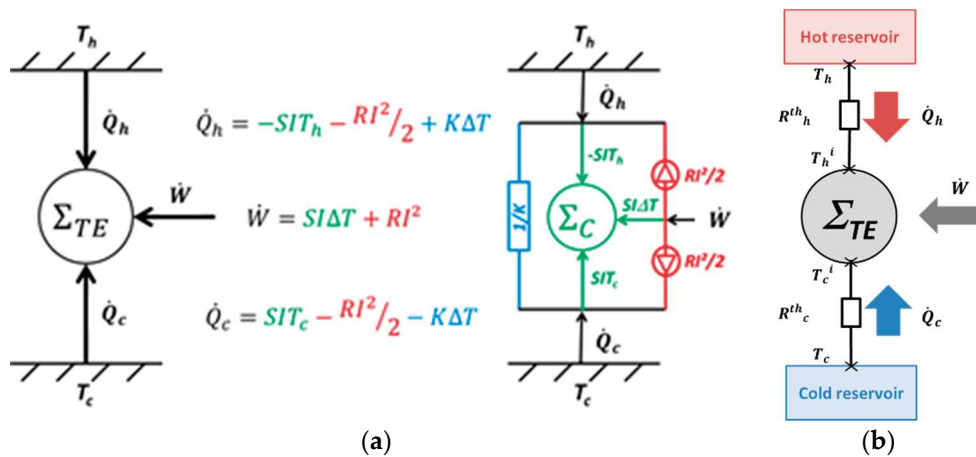


Figure 2. (a) Equivalent representation of thermoelectric systems without exo-irreversibilities; (b) Representation of the exo-irreversibilities via external thermal resistances.

In addition to thermal conduction and Joule effect, the two last entropy generation terms relate to thermal coupling between the thermoelectric system and its thermal reservoirs (on the hot and cold sides) which are a function of the heat flows exchanged. In case of null external thermal resistances, Equation (12) is retrieved as $T_h^i = T_h$ and $T_c^i = T_c$.

The thermoelectric properties and the geometry of the thermoelectric leg modeled are given in Table 1. Simulations are performed here for one thermoelectric leg for generalization purpose. In case of a thermoelectric module made of several legs, the energy flows have to be multiplied by the legs number associated thermally in parallel and electrically in series. Moreover, material properties are assumed constant as the mean temperature is kept set to 350 K. Furthermore, the temperature dependence of the material properties, and the consequent Thomson effect has been shown to have a slight influence on the thermoelectric performance [19].

Table 1. Geometric and thermophysical data for Bi_2Te_3 material at $T_m = 350$ K [20].

Data	Value	Unit
Leg length, L	5×10^{-3}	m
Leg section, A	1×10^{-6}	m^2
Seebeck coefficient, S	2.3×10^{-4}	$\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$
Thermal conductivity, λ	1.6	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Electric resistivity, ρ	1.4×10^{-5}	$\Omega\cdot\text{m}$
Figure of merit, Z	2.4×10^{-3}	K^{-1}

3. Results and Discussion

Based on the thermoelectric model introduced in the previous section, a synthetic analytical and graphical analysis of the thermoelectric system performance is discussed in the following subsections with the help of ternary diagram representation for bithermal systems. Thanks to the model, the energy flows \dot{Q}_h , \dot{Q}_c and \dot{W} are set for given operating conditions (reservoirs' temperature and electric current) and material's geometry and properties, according to Equations (5)–(7). Thus, each operating condition considered corresponds to one operating point along the three axes \dot{Q}_h , \dot{Q}_c and \dot{W} of the ternary diagram. In addition, thermoelectric performance can be plotted in the ternary diagram as parametric curves function of the operating conditions (or material properties). The operating points could also be expressed as follows in the 2D orthonormal basis $(\vec{u}_{q_h}, \vec{v}_{q_h})$:

$$\begin{cases} x = \dot{Q}_h = -SIT_h - \frac{RI^2}{2} + K\Delta T \\ y = \frac{\dot{W} - \dot{Q}_c}{\sqrt{3}} = \frac{SI(T_h - 2T_c) + \frac{3}{2}RI^2 + K\Delta T}{\sqrt{3}} \end{cases} \quad (15)$$

First, a chart has been derived to highlight the influence of the operating conditions (reservoirs' temperature and electric current) on the system operation. Analytical expressions for optimal performance leading either to maximum energy conversion efficiency or to maximum power are given, for both heat engine and heat pump modes. Then, the influence of the material properties is discussed with an emphasis on the entropy generation sources in the system. Finally, the impact of the exo-irreversibilities is discussed by considering additional thermal resistance between the thermoelectric system and its thermal reservoirs.

3.1. Influence of the Operating Conditions

This section is dedicated to highlighting the influence of the operating conditions (sources' temperature and electric current) on the thermoelectric system's operation. Figure 3 plots the operating points of the Bi₂Te₃ element detailed in Table 1, as parametric curves for the electric current I varying from -4 to 4 A with a step of 0.2 A and for reservoirs' temperature ratio θ in the range 0 to 1 with a step of 0.1 . The solid lines represent the system performance for one reservoirs' temperature ratio value and varying electric current; the dashed lines relate to one electric current value and varying reservoirs' temperature ratio.

The mean temperature T_m is set to a constant 350 K to keep material properties constant, and the hot and cold reservoir temperature T_h and T_c are then deduced from the mean temperature T_m and the reservoirs' temperature ratio θ as:

$$T_h = \frac{2T_m}{\theta + 1} \text{ and } T_c = \frac{2\theta T_m}{\theta + 1} \quad (16)$$

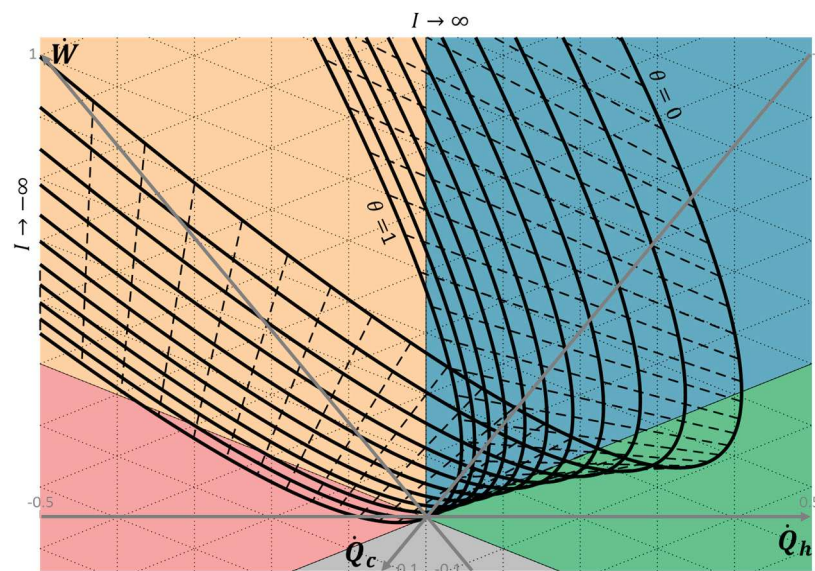


Figure 3. Chart of thermoelectric system operation as a function of the operating conditions (electric current $I = [-4; 0.2; 4]$ and reservoirs' temperature ratio $\theta = [0; 0.1; 1]$ with $T_m = 350$ K). The grid step of the energy flows is 0.1 W. Solid lines: Constant reservoirs' temperature ratio; dashed lines: Constant electric current.

Figure 3 shows that the thermoelectric system operates in the different operating modes as previously described, depending on the operating conditions and the resulting signs of the energy

flows. As detailed below, it can be observed that the thermoelectric system cannot operate in heat pump mode for low reservoirs' temperature ratios (below 0.8, in Figure 3). The higher the reservoirs' temperature ratio is, the higher the cooling power and the cold thermal energy conversion achievable. This result is consistent with the fact that a small temperature difference is required between the two sides of a heat pump to preserve a reasonable coefficient of performance. On the other hand, thermoelectric systems can always be operated in heat engine mode, for any reservoirs' temperature ratio other than unity. The lower is the reservoirs' temperature ratio, the higher the electric power and the electric energy efficiency. Figure 3 also highlights the influence of the reservoirs' temperature on the ranges of the electric current applicable for each operating modes. Analytically, the electric current bounds of the different operating modes are simply given by solving:

$$\dot{W} = 0: I_{1,\dot{W}=0} = 0 \text{ and } I_{2,\dot{W}=0} = \frac{S\Delta T}{R} \text{ (i.e., } \Delta V = 0) \quad (17)$$

$$\dot{Q}_h = 0: I_{1,\dot{Q}_h=0} = \frac{S}{R} \left(T_h - \sqrt{T_h^2 + \frac{2\Delta T}{Z}} \right) \text{ and } I_{2,\dot{Q}_h=0} = \frac{S}{R} \left(T_h + \sqrt{T_h^2 + \frac{2\Delta T}{Z}} \right) \quad (18)$$

$$\dot{Q}_c = 0: I_{1,\dot{Q}_c=0} = -\frac{S}{R} \left(T_c + \sqrt{T_c^2 - \frac{2\Delta T}{Z}} \right) \text{ and } I_{2,\dot{Q}_c=0} = -\frac{S}{R} \left(T_c - \sqrt{T_c^2 - \frac{2\Delta T}{Z}} \right) \quad (19)$$

Note that the existence of roots for the cold heat flow is conditioned by:

$$\frac{T_c^2}{\Delta T} > \frac{2}{Z} \quad (20)$$

Otherwise, the cold reservoir can only operate as a heat sink ($\dot{Q}_c < 0$) and the system cannot operate as a heat pump (with $COP_c = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}} > 0$ or $COP_h = \frac{-\dot{Q}_h}{\dot{W}} > 1$). When the inequality of Equation (20) turns into equality, the maximum temperature difference allowing thermal pumping effect on the cold side is deduced for the material considered.

Following the parametric curves for given reservoirs' temperature ratio in Figure 3, the thermoelectric system operates in the following operating modes, with increasing electric current:

- $I \in]-\infty; I_{1,\dot{Q}_c=0}]$ Thermal dissipation mode (Region III). The Joule effect dominates on both sides (high negative electric current), resulting in thermal dissipation of the electric power supplied at both thermal sinks.
- $I \in [I_{1,\dot{Q}_c=0}; I_{2,\dot{Q}_c=0}]$ Heat pump mode (Region IV). The Seebeck effect on the cold side dominates the Joule effect and conduction (if Equation (20) is satisfied). Thus, thermal power is taken to the cold source to be transferred to the hot sink, with the electric power supplied.
- $I \in [I_{2,\dot{Q}_c=0}; I_{1,\dot{Q}_h=0}]$ Thermal dissipation mode (Region III). The Seebeck and Joule effects dominate conduction on the hot side, resulting in thermal dissipation of the electric power at both sinks.
- $I \in [I_{1,\dot{Q}_h=0}; I_{1,\dot{W}=0}]$ Forced heat transfer mode (Region II). The conduction effect dominates the Seebeck and Joule effects on the hot side (negative electric current). Thermal power is taken to the hot source to be transferred to the cold sink using the electric power supplied.
- $I \in [I_{1,\dot{W}=0}; I_{2,\dot{W}=0}]$ Heat engine mode (Region I). The Seebeck effects on the hot and cold sides dominate the Joule effect, producing electric power from the thermal transfer transferred from the hot source to the cold sink.
- $I \in [I_{2,\dot{W}=0}; I_{2,\dot{Q}_h=0}]$ Forced heat transfer mode (Region II). The Seebeck effect on the hot side and conduction dominate the Joule effect. As a result, thermal power is transferred from the hot source to the cold sink, using electric power.

- $I \in [I_{2;\dot{Q}_h=0}; +\infty[$ Thermal dissipation mode (Region III), again. High electric current results in a high Joule effect on both sides that dissipates the electric power as thermal power to both heat sinks.

This representation completes that proposed in Reference [13], where PR and PC modes are defined with regards to the thermal power flow direction on the hot side. PR mode (meaning cooler) is defined for $\dot{Q}_h > 0$ (hot heat source) and PC mode (i.e., heater) for $\dot{Q}_h < 0$ (hot heat sink), with respect to the power flow convention adopted in this paper. The following operating modes description is proposed as equivalence:

- PR mode: Forced heat transfer mode (Region II).
- TG mode: Heat engine mode (Region I).
- PC mode (with $I < 0$), which covers the following operating modes: Forced heat transfer (Region II), thermal dissipation (Region III) and heat pump (Region IV) modes.

The representation proposed allows a more detailed description of the PC mode. The heat pump mode (with $COP_c > 0$ or $COP_h > 1$) operating conditions are identified, as well as for both dissipative operating modes (forced heat transfer and thermal dissipation modes).

The maximum cooling effects at the cold reservoir ($\dot{Q}_c > 0$ maximum) and at the hot reservoir ($\dot{Q}_h > 0$ maximum), as well as the maximum work available ($\dot{W} < 0$ minimum), are easily read on the graphs. The maximum efficiency is also directly deduced from graphs by the extreme values of the angle α . The following subsections focus on both heat engine and heat pump modes, with discussions on the optimal performance conditions.

The operating conditions are defined here with regards to the electric current applied to the thermoelectric system. However, as shown in Equation (8), the corresponding voltage also depends on the operating conditions. As a result, the external electric load has, thus, to be adapted to reach the operating point with respect to Equation (9), as it depends on the electric current (and the corresponding voltage) applied to the thermoelectric system. It has been shown that maximum energy conversion efficiency is reached with an adaptation of the external thermal and electric impedances to the internal impedances of the device [21].

As illustrated here, the ternary diagram allows a full analysis of the operating modes of thermoelectric systems based on graphical interpretation. As the influence of the reservoirs' temperature and the electric current on the thermoelectric system is drawn, this chart may help to analyze the behavior of the system facing operating conditions variations (assuming internal steady state operation). Control command could thus be optimized with regards to the goal aimed.

3.1.1. Focus on the Heat Engine Mode

To deepen the discussion about the heat engine mode, the electric power produced is plotted against the energy conversion efficiency in Figure 4. The solid lines still represent the thermoelectric performance for one reservoir's temperature ratio value and varying electric current I from 0 to 2.2 A; the dashed lines relates to one electric current value and varying reservoirs' temperature ratio θ in the range 0 to 1.

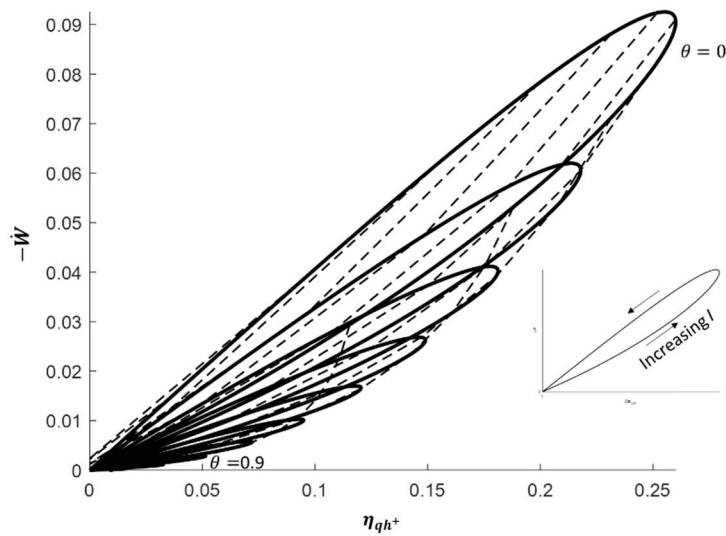


Figure 4. Electric power $-\dot{W}$ vs. electric energy conversion η_{qh+} for current $I = [0; 0.2; 2.2]$ and reservoirs' temperature ratio $\theta = [0; 0.1; 0.9]$ with $T_m = 350$ K. Solid lines: Constant reservoirs' temperature ratio; dashed lines: Constant electric current.

The decrease of the maximum electric power and the maximum electric energy efficiency with the increase of the reservoirs' temperature ratio is clearly highlighted. However, the high influence of the electric current is also emphasized. Although the optimal electric currents leading to maximizing either the electric power or the electric efficiency are close, distinct values are observed. This remark is confirmed by the analytical expressions given in Table 2, where the maximum electric power conversion is obtained by solving $\frac{\partial(-\dot{W})}{\partial I}$ and the maximum conversion efficiency by solving $\frac{\partial(\eta_{qh+})}{\partial I} = 0$. These analytical expressions are in full agreement with those given in Reference [21]. It should be noted that, even if the optimal electric efficiencies only depend on the reservoirs' temperature and the material figure of merit, the corresponding electric powers and optimal electric currents also depend on the thermal conductance and Seebeck coefficient of the material. Consequently, the knowledge of each material property (Seebeck coefficient S , thermal conductance K and electric resistance R) is needed to properly operate the thermoelectric system depending on the goal aimed.

Table 2. Optimal performance in heat engine mode.

Operating Condition	$Max(\eta_{qh+})$	$Max(-\dot{W})$
I [A]	$\frac{K\Delta T(M-1)}{ST_m}$	$\frac{ZK\Delta T}{2S}$
$-\dot{W}$ [W]	$\frac{K\Delta T^2}{T_m} \left[2 + \frac{2}{ZT_m} - M \left(1 + \frac{2}{ZT_m} \right) \right]$	$\frac{KZ\Delta T^2}{4}$
η_{qh+}	$(1 - \theta) \frac{M-1}{M+\theta}$	$\frac{2\Delta T}{3T_h + T_c + \frac{8}{Z}}$

3.1.2. Focus on the Heat Pump Mode

Similar to the previous subsection, the cooling power of the cold reservoir is plotted against the energy conversion efficiency in Figure 5. The solid lines still represent the thermoelectric performance for one reservoir's temperature ratio value and varying electric current I from -1.6 to 0 A; the dashed lines relate to one electric current value and varying reservoirs' temperature ratio θ in the range 0.8 to 1 . The reservoirs' temperature ratio range is reduced due to the limitation mentioned in Equation (20).

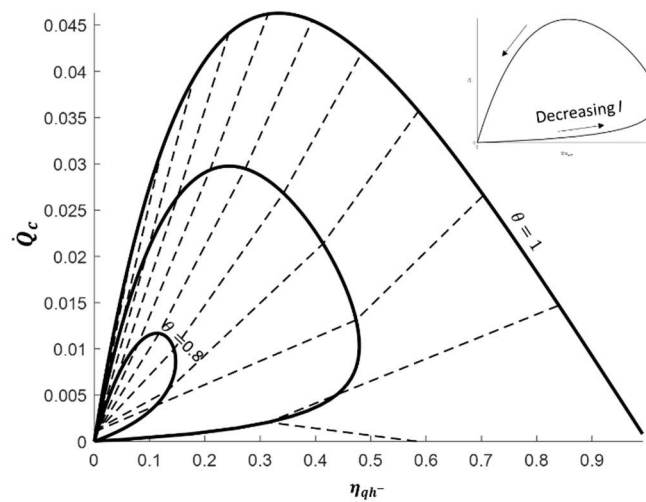


Figure 5. Cooling power \dot{Q}_c vs. thermal energy conversion $\eta_{q_{h-}}$ for electric current $I = [-1.6; 0.2; 0]$ and reservoirs' temperature ratio $\theta = [0.8; 0.1; 1]$ with $T_m = 350$ K. Solid lines: Constant reservoirs' temperature ratio; dashed lines: Constant electric current.

This figure confirms the increase of the maximum cooling power and the maximum thermal energy efficiency with the increase of the reservoirs' temperature ratio. However, the high influence of the electric current is also highlighted, leading to markedly distinct values of the optimal electric currents to maximize either the cooling power or the energy conversion efficiency. The analytical expressions of the optimal electric currents are given in Table 3, where the maximum cooling power is obtained by solving $\frac{\partial(\dot{Q}_c)}{\partial I}$, and the maximum conversion efficiency (maximum Coefficient of Performance) by solving $\frac{\partial(\eta_{q_{h-}})}{\partial I} = 0$. Once again, although the optimal energy conversion efficiencies only depend on the reservoirs' temperature and the material figure of merit, the corresponding cooling powers and optimal electric currents also depend on the material properties (Seebeck coefficient S , thermal conductance K and electric resistance R) that have to be known to operate the thermoelectric system with regards to the performance aimed.

Table 3. Optimal performance in heat pump mode.

Operating Condition	$Max(\eta_{q_{h-}})$	$Max(\dot{Q}_c)$
I [A]	$-\frac{K\Delta T}{ST_m}(1 + M)$	$-\frac{ZKT_c}{S}$
\dot{Q}_c [W]	$\frac{K\Delta T}{T_m} \left[\left(T_c - \frac{\Delta T}{ZT_m} \right) (1 + M) - T_h \right]$	$K\Delta T \left(\frac{ZT_c^2}{2\Delta T} - 1 \right)$
$\eta_{q_{h-}}$ [-]	$\frac{\theta M - 1}{M - \theta}$	$\frac{ZT_c^2 - 2\Delta T}{ZT_c(2T_h + T_c) - 2\Delta T}$

3.2. Influence of the Endo-Irreversibilities

The influence of the material properties on the thermoelectric system performance and the resulting entropy generation is discussed in this subsection. To highlight both contributions in the total entropy generation, the thermal conductance K and the electric resistance R values are modified with a factor of 10 from the nominal value given in Table 1, for $\theta = 0.75$ and $T_m = 350$ K ($T_h = 400$ K and $T_c = 300$ K). The corresponding performance is plotted in the ternary diagram shown in Figure 6. The reservoirs' temperature is chosen so that both heat pump and heat engine modes are attainable for nominal thermophysical properties given in Table 1. The influence of the Seebeck coefficient is not represented here, as it relates to reversible effect in the material. However, its influence could be deduced from the influence of the electric resistance as they are linked via the electric current

(Figure 2a). Thus, an increase by a factor 10 of the electric resistance is equivalent to an increase of the equivalent electric current and of the Seebeck coefficient with a factor $\sqrt{10}$ (to keep the equivalent figure of merit, Equation (10)).

Variation of the thermal conductance results in shifting the parametric curve along the $\dot{W} = 0$ axis. Indeed, as shown in Figure 2a, thermal conductance only impacts the passive heat transfer, implying $\dot{Q}_h = -\dot{Q}_c$. It results in an increase of the maximum energy conversion efficiency (in both heat engine and heat pump modes) with a decrease of the thermal conductance. The maximum electric power remains unchanged, but the maximum cooling power is highly impacted up to become impossible for high values of thermal conductance.

Variation of the electric resistance results in highly influencing the performance of the thermoelectric system. Increasing the electric resistance results in decreasing the eccentricity of the hyperbola, while the point for $I = 0$ (i.e., $\dot{W} = 0$ and $\dot{Q}_h = -\dot{Q}_c$) is unchanged. Although the heat engine mode remains always attainable, the corresponding electric current range is strongly reduced with an increase of the electric resistance. On the other hand, the heat pump mode may not be any more possible for the high value of the electric resistance. In other words, the increase of the electric resistance reduces both the maximum useful powers ($-\dot{W}$ in heat engine mode and \dot{Q}_c in heat pump mode) and maximum efficiencies in both heat engine and heat pump modes.

The total entropy generation (Equation (12)), including thermal conduction and electric resistance contributions, is plotted against the electric current for the previous material properties values in Figure 7.

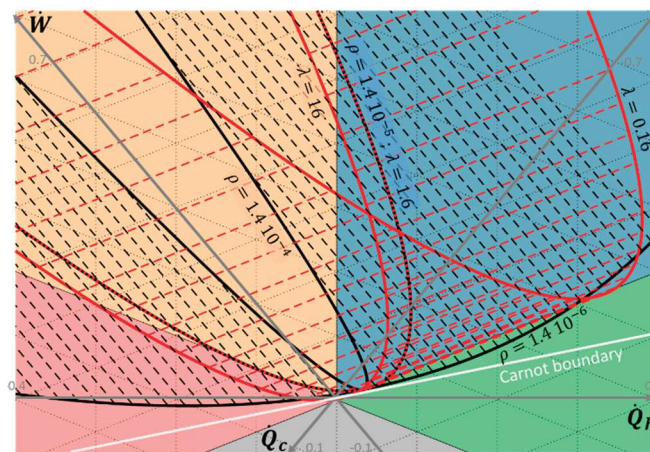


Figure 6. Chart of thermoelectric system operation as a function of the electric current $I = [-5; 0.2; 5]$ and the material properties (K and R) for $\theta = 0.75$ and $T_m = 350$ K ($T_h = 400$ K and $T_c = 300$ K). Black solid lines relate to electric resistivity values $\rho = [1.4 \times 10^{-6}; 1.4 \times 10^{-5}; 1.4 \times 10^{-4}]$ with $\lambda = 1.6$ W·m⁻¹·K⁻¹; Red solid lines relate to thermal conductivity values $\lambda = [0.16; 1.6; 16]$ with $\rho = 1.4 \times 10^{-5}$ Ω·m; Dashed lines relate to constant electric current.

Symmetrical profile with the axis of symmetry $I = 0$ results from the square electric current dependence of the entropy generation (Equation (12)). Thus, the higher the absolute value of the electric current is, the higher the entropy generation due to the electric resistance contribution. The entropy generation is then minimum for $I = 0$, with non-null value due to the thermal conduction contribution. However, a low contribution of the thermal conduction to the total entropy generation is observed (corresponding to constant value deduced at $I = 0$), due to the low temperature gradient in the operating conditions considered.

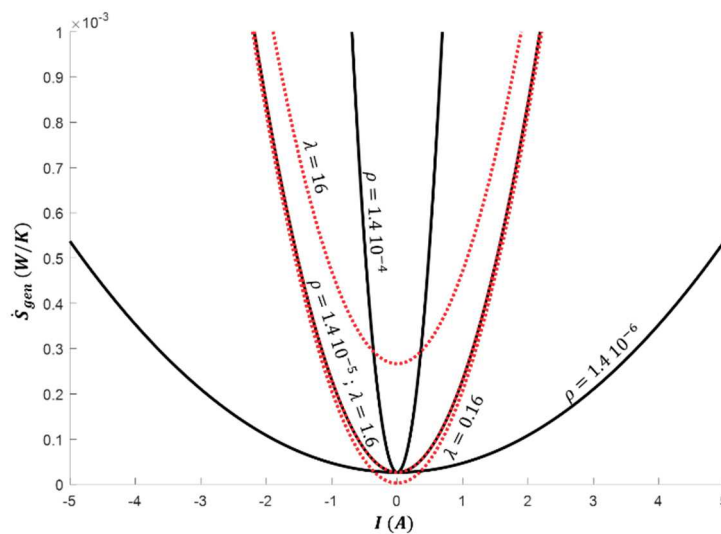


Figure 7. Total entropy generation \dot{S}_{gen} vs. electric current I for $\theta = 0.75$ and $T_m = 350$ K ($T_h = 400$ K and $T_c = 300$ K). Black solid lines relate to electric resistivity values $\rho = [1.4 \times 10^{-6}; 1.4 \times 10^{-5}; 1.4 \times 10^{-4}]$ with $\lambda = 1.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; Red dashed lines relate to thermal conductivity values $\lambda = [0.16; 1.6; 16]$ with $\rho = 1.4 \times 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$.

In case of null thermal conductivity, the hyperbola will shift to the left, along the $\dot{W} = 0$ axis to pass through the origin M^o for $I = 0$. On the other hand, null electrical resistivity will convert the hyperbola to a straight line parallel to the Carnot boundary, passing to the point given for $I = 0$, corresponding to passive heat transfer set by the thermal conductivity. In both cases, the figure of merit ZT_m tends to an infinite value. However, both irreversible contributions (thermal conductivity λ and electric resistivity ρ) has to tend to null values to retrieve the ideal Carnot operation, implying $ZT_m \rightarrow \infty^2$. In addition, although the value of the figure of merit ZT_m of semiconductor materials is a key parameter to estimate the optimal thermoelectric system efficiencies, this single parameter is not sufficient to characterize the thermoelectric system behavior: Each physical properties (S , K and R) has to be known independently.

Furthermore, it must be pointed out that the system performance sensibility to the operating conditions is a function of the material physical properties and dimensions (Figure 6 and Equations (17)–(19)). Consequently, the thermo element material and its sizing have to be carefully chosen as a function of the operating conditions range encountered in the application aimed. This observation is crucial for systems facing variable operating conditions, as illustrated in Reference [22] in case of a thermoelectric heat pump for building application with varying external temperature.

3.3. Influence of the Exo-Irreversibilities

The non-ideal thermal coupling between the thermoelectric system and its reservoirs is taken into account by adding external thermal resistances, as shown in Figure 2b. Influences of the thermal coupling on the thermoelectric performance are discussed analytically in Reference [23]. To illustrate the impact of these exo-irreversibilities, Figure 8 plots the performance of the thermoelectric system for a hot reservoir at $T_h = 400$ K and a cold reservoir at $T_c = 300$ K ($T_m = 350$ K and $\theta = 0.75$), with thermal resistances varying from 0 to 10^3 W/K, according to Equation (13). The solid lines relate to the thermoelectric performance for one external thermal resistance value and varying electric current from -5 to 5 A; the dashed lines relate to one electric current value and varying external thermal resistances.

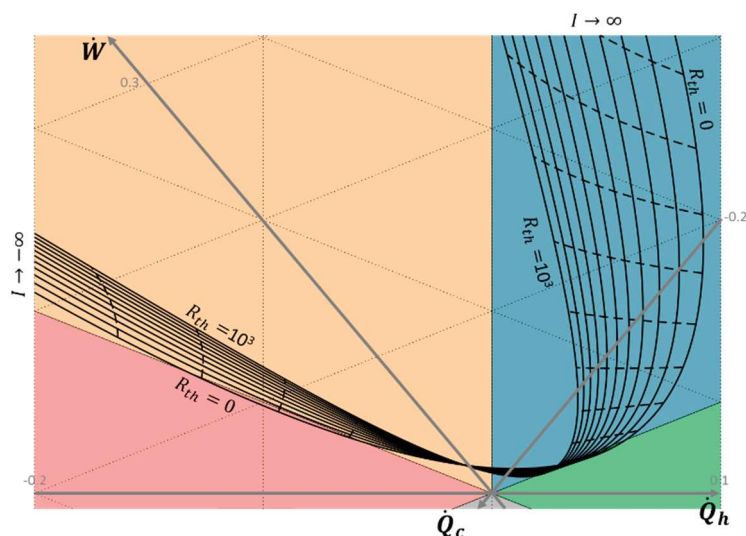


Figure 8. Chart of thermoelectric system operation as a function of the electric current $I = [-5; 0.2; 5]$ and thermal resistances $R_{th} = [0; 100; 1000]$ for $\theta = 0.75$ and $T_m = 350$ K ($T_h = 400$ K and $T_c = 300$ K). Solid lines: Constant external thermal resistance; dashed lines: Constant electric current.

As the thermal resistances directly influences the operating temperature of the thermoelectric system (Equation (13)), the energy flows exchanged are highly impacted. The increase of the external thermal resistances implies a decrease of the performances in both heat engine and heat pump modes. For the considered reservoirs' temperature, the heat pump mode is no longer attainable as soon as the thermal resistance is higher than 60 W/K. Heat engine mode remains always possible, but the maximum electric power and the maximum electric efficiency drastically decrease with the increase of the external thermal resistances. The optimal performances given in Tables 2 and 3 in heat engine and heat pump modes remain valid in the presence of external thermal resistances, by using the thermoelectric operating temperatures T^i as a function of the heat flows exchanged with the thermal reservoirs (Equation (13)). Consequently, the operating electric current (or the corresponding electric load) has to be adjusted with regards to the external thermal resistances to reach the operating point aimed. Optimal energy conversion efficiency is reached when the external thermal and electric impedances are adapted to the internal impedances of the device [19].

These observations confirm the high impact of the thermal coupling between the thermoelectric device and its thermal reservoirs, that needs to be taken into account to reach the performance aimed.

4. Conclusions

Thanks to the ternary diagram for bithermal systems, a synthetic graphical and analytical analysis of the thermoelectric system's performance is presented. This study focuses here on the Bismuth Telluride (Bi_2Te_3) material which is the most used thermoelectric material for working temperatures close to the ambient temperature. Obviously, this work may be revised for any thermoelectric material (such as Silicon-germanium SiGe or any other), resulting in similar tendencies. The influence of the operating conditions (reservoirs' temperature and electric current) on the thermoelectric performance is highlighted and discussed. In addition to the potentially reversible operating modes (heat engine and heat pump modes) mostly studied, two dissipative operating modes can be encountered: Forced heat transfer and thermal dissipation modes. Thresholds of the different operating modes are identified, leading to highlighting the limit for heat pump mode operation. On the other hand, heat engine operation remains attainable whatever the reservoirs' temperature and material properties, even with external thermal resistances, by adapting the operating electric current. Moreover, the optimal performance (maximum efficiency or maximum power) are deduced graphically and analytically. Finally, the entropy generation contributions (endo-irreversibilities due to thermal conduction and

to electric resistivity, and exo-irreversibilities due to non-ideal thermal coupling to the reservoirs) are identified for further understanding. Consequently, this work allows a complete analysis of the thermoelectric performance with regards to the operating conditions. To conclude, this graphical analysis may be of high importance to define appropriate control of such system depending on the goal aimed, particularly in case of varying operating conditions.

As perspectives, the model could be improved by taking into account the temperature dependence of the material properties, thus, including the Thomson effect. However, a slight influence on the system performance is confirmed in the literature [20]. Furthermore, similar study has to be lead for classical thermodynamic cycles (Stirling, Ericsson, Joule, etc.), to define synthetic charts for these bithermal systems as a function of the operating conditions and the physical properties of the fluid involved in the cycle.

Author Contributions: This work results from intensive collaborative discussions between both authors. J.R. was responsible for performing the simulations and writing the paper. C.G. was part of conceiving the idea and did extensive writing, review and editing of the manuscript. Conceptualization: J.R. and C.G.; Formal analysis, J.R.; Software, J.R.; Validation, C.G.; Visualization, J.R.; Writing—original draft, J.R.; Writing—review and editing, C.G.

Funding: This research received no external funding.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Nomenclature

A	Thermoelectric leg section, m^2
COP	Coefficient of performance, -
I	Electric current, A
K	Thermal conductance, $W \cdot K^{-1}$
L	Thermoelectric leg length, m
M	Dimensionless thermoelectric factor, -
q	Specific thermal energy, $J \cdot kg^{-1}$
\dot{Q}	Thermal power, W
R	Radius, $J \cdot kg^{-1}$
R	Electrical resistance, Ω
R_{th}	Thermal resistance, $K \cdot W^{-1}$
S	Seebeck coefficient, $V \cdot K^{-1}$
S_{gen}	Entropy generation rate, $W \cdot K^{-1}$
T	Temperature, K
w	Specific work, $J \cdot kg^{-1}$
\dot{W}	Work power, W
Z	Figure of merit, K^{-1}

Greek Symbols

A	Angle, rad
ΔT	Temperature difference, K
ΔV	Voltage, V
Θ	Reservoirs temperature ratio, -
H	Efficiency, -
Λ	Thermal conductivity, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
ρ	Electrical resistivity, $\Omega \cdot m$

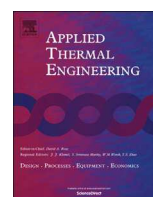
Superscripts and Subscripts

c	Cold reservoir
C	Carnot system
h	Hot reservoir
$load$	External load
m	Mean temperature
q_{c+}	Hot heat source
q_{c-}	Hot heat sink

References

- Rowe, D.M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1995.
- Gayner, C.; Karab, K.K. Recent advances in thermoelectric materials. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *83*, 330–382. [[CrossRef](#)]
- Zhou, X.; Yan, Y.; Lu, X.; Zhu, H.; Han, X.; Chen, G.; Ren, Z. Routes for high-performance thermoelectric materials. *Mater. Today* **2018**, in press. [[CrossRef](#)]
- Appel, O.; Schwall, M.; Kohne, M.; Balke, B.; Gelbstein, Y. Microstructural Evolution Effects of Spark Plasma Sintered $\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35}\text{NiSn}$ Half-Heusler Compound on the Thermoelectric Properties. *J. Electron. Mater.* **2013**, *42*, 1340–1345. [[CrossRef](#)]
- Appel, O.; Zilber, T.; Kalabukhov, S.; Beeri, O.; Gelbstein, Y. Morphological effects on the thermoelectric properties of $\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35}\text{Ni}_{1+\delta}\text{Sn}$ alloys following phase separation. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11653–11659. [[CrossRef](#)]
- He, W.; Zhang, G.; Zhang, X.; Ji, J.; Li, G.; Zhao, X. Recent development and application of thermoelectric generator and cooler. *Appl. Energy* **2015**, *143*, 1–25. [[CrossRef](#)]
- Champier, D. Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy. Convers. Manag.* **2017**, *140*, 167–181. [[CrossRef](#)]
- Ando Junior, O.H.; Maran, A.L.O.; Henao, N.C. A review of the development and applications of thermoelectric microgenerators for energy harvesting. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *91*, 376–393. [[CrossRef](#)]
- Zhao, D.; Tan, G. A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications. *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *66*, 15–24. [[CrossRef](#)]
- Enescu, D.; Virjoghe, E.O. A review on thermoelectric cooling parameters and performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, 903–916. [[CrossRef](#)]
- Mansour, K.; Qiu, Y.; Hill, C.J.; Soibel, A.; Yang, R.Q. Mid-infrared interband cascade lasers at thermoelectric cooler temperatures. *Electron. Lett.* **2006**, *42*, 1034–1036. [[CrossRef](#)]
- Putra, N.; Ardiyansyah; Sukyono, W.; Johansen, D.; Iskandar, F.N. The characterization of a cascade thermoelectric cooler in a cryosurgery device. *Cryogenics* **2010**, *50*, 759–764. [[CrossRef](#)]
- Goupil, C.; Ouerdane, H.; Apertet, Y. *Thermoelectricité—Thermodynamique et Applications*; Réf. BE8080; Editions Techniques de l'Ingénieur: Paris, France, 2013. (In French)
- Ramousse, J. Ternary diagram of bithermal systems. *Int. J. Thermodyn.* **2018**, *21*, 27–36. [[CrossRef](#)]
- Ioffe, A.F. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*; Infosearch Ltd.: London, UK, 1957.
- Fraisse, G.; Ramousse, J.; Sgorlon, D.; Goupil, C. Comparison of different modeling approaches for thermoelectric elements. *Energy Convers. Manag.* **2013**, *65*, 351–356. [[CrossRef](#)]
- Feng, Y.; Chen, L.; Meng, F.; Sun, F. Influences of the Thomson Effect on the Performance of a Thermoelectric Generator-Driven Thermoelectric Heat Pump Combined Device. *Entropy* **2018**, *20*, 29. [[CrossRef](#)]
- Ramousse, J.; Perier-Muzet, M. Entropy generation minimization in thermoelectric heat pump systems with multi-channel heat exchangers. *IJoT* **2016**, *19*, 82–90.
- Thiébaud, E.; Goupil, C.; Pesty, F.; D'Angelo, Y.; Guégan, G.; Lecoœur, P. Maximization of the Thermoelectric Cooling of a Graded Peltier Device by Analytical Heat-Equation Resolution. *Phys. Rev. Appl.* **2017**, *8*. [[CrossRef](#)]
- Riffat, S.B.; Ma, X. Improving the coefficient of performance of thermoelectric cooling systems: A review. *Int. J. Energy Res.* **2004**, *28*, 753–768. [[CrossRef](#)]
- Goupil, C.; Seifert, W.; Zabrocki, K.; Müller, E.; Snyder, G.J. Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications. *Entropy* **2011**, *13*, 1481–1517. [[CrossRef](#)]
- Kim, Y.W.; Ramousse, J.; Fraisse, G.; Dalicieux, P.; Baranek, P. Optimal sizing of a thermoelectric heat pump (THP) for heating energy-efficient buildings. *Energy Build.* **2014**, *70*, 106–116. [[CrossRef](#)]
- Flores-Niño, C.Y.; Olivares-Robles, M.A.; Loboda, I. General Approach for Composite Thermoelectric Systems with Thermal Coupling: The Case of a Dual Thermoelectric Cooler. *Entropy* **2015**, *17*, 3787–3805. [[CrossRef](#)]





Research paper

Analytical optimal design of thermoelectric heat pumps



Julien Ramousse*, Damien Sgorlon, Gilles Fraisse, Maxime Perier-Muzet

LOCIE-CNRS UMR 5271, Université de Savoie, Polytech'Annecy-Chambéry, Savoie Technolac, 73376, Le Bourget-du-Lac, France

H I G H L I G H T S

- An analytical method is proposed to design single thermoelectric heat pumps.
- Optimal design variables and electric current are related via simple ratios.
- It is recommended to minimize the leg length to reduce the material volume.
- Maximizing the leg section reduces the number of junctions needed.
- The compact classical design of thermoelectric module has to be reconsidered.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 16 October 2014

Accepted 18 February 2015

Available online 26 February 2015

Keywords:

Analytical model

Figure of merit

Maximum COP

Thomson effect

A B S T R A C T

This paper proposes an analytical method to design thermoelectric heat pumps (THPs), in order to meet a given thermal power demand with a maximum coefficient of performance (COP). The method returns the optimal thermoelectric element (TE) design (leg length, leg section and number of legs) and optimal electric current, assuming that the hot and cold operating temperatures, the thermal power demand and the material properties are known. The optimal operating conditions are derived analytically from steady-state analytical models in the literature. Analytical development leads to defining an equivalent Seebeck coefficient when the Thomson effect is taken into account. Given that the optimal variables are closely related, many designs can meet the two performance criteria: (i) meeting thermal demand and (ii) maximizing the COP. To define a single optimal design, two additional manufacturing criteria are also considered: (iii) minimizing the material volume and (iv) minimizing the number of electrical junctions. This approach leads to the following recommendations:

- identify the maximum THP area acceptable, depending on the application targeted, in order to decrease the thermal flux density and thus increase THP performance;
- minimize the leg length in order to reduce the material volume and thus the THP cost;
- maximize the leg section (leading to work with the maximal electric current achievable) in order to reduce the number of junctions, thus facilitating the manufacturing process.

Finally, the optimal number of legs and electrical current can be calculated via simple ratios.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Thermoelectric phenomena were discovered at the end of 19th century by Seebeck [1], Peltier [2] and Thomson [3]. The Peltier effect, occurring when an electrical current is applied to semi-conductors, leads to heat adsorption on the cold side and heat release on the hot side. Based on this effect, thermoelectric heat pumps (THPs) are increasingly used for heating and cooling applications. These thermoelectric devices are generally used when

the target applications impose minimum space, noise, weight or an environment with substantial mechanical constraints. Therefore, many applications have been developed in electronics [4,5] for military [6] and aerospace [7] applications as well as in telecommunications, biotechnologies and instrumentation [8] for high thermal power density.

Today, this technology tends to compete with the classical vapor compression heat pumps, since thermal power needs are decreasing. Contrary to vapor compression heat pumps, no compressors or refrigerant are used in THPs, so they are more reliable (no maintenance is necessary) and eco-friendly [9]. For example, thermoelectric domestic systems, such as water heater [10] or refrigerator [11], have been studied. The coefficient of

* Corresponding author. Tel.: +33 4 79 75 88 20; fax: +33 4 79 75 81 44.
E-mail address: julien.ramousse@univ-savoie.fr (J. Ramousse).

Nomenclature*Symbols*

<i>COP</i>	Coefficient of performance -
<i>I</i>	Electric current A
<i>K</i>	Thermal conductance W K ⁻¹
<i>L</i>	Leg length M
<i>M</i>	Factor -
<i>N</i>	Number of legs -
<i>P</i>	Electrical power W
<i>Q</i>	Hot or cold thermal power W
<i>R</i>	Electrical resistance Ω
<i>S</i>	Leg section m ²
<i>T</i>	Temperature K
<i>U</i>	Voltage V
<i>V</i>	Thermoelectric material volume m ³
<i>Z</i>	Figure of merit K ⁻¹

Greek Symbols

α	Seebeck coefficient V K ⁻¹
λ	Thermal conductivity W m ⁻¹ K ⁻¹
ρ	Electrical resistivity Ω m
τ	Thomson coefficient V K ⁻¹

Subscripts

<i>m</i>	mean value
<i>eq</i>	equivalent
<i>C</i>	cold side
<i>H</i>	hot side
<i>L</i>	refers to the leg

Overscripts

<i>TOT</i>	refers to THP
*	optimal value

performance (*COP*) of THPs depends on the material properties, the electric current and the temperature difference between the hot and cold sides of the thermoelectric elements (TEs). Nevertheless, their performance is still lower than vapor compression devices, except when the temperature difference is only a few degrees [12]. Thus, more recently THPs have been used for heating and cooling devices for buildings [13], since thermal power needs and the temperature difference are decreasing with the advent of low-temperature heating devices (in ventilation air devices [14,15] or in floor heating systems [16]). Particular attention is paid to this type of application, for which the constraint related to the compactness of the THP is no longer pertinent. In these applications, low thermal power density can be achieved with different optimal designs, as detailed in this paper.

This study defines the optimal design for THPs in steady-state conditions in an attempt to increase the system's performance. The thermoelectric module (TEM) design considered is the classical TEM design composed of several legs, alternatively N- and P-type, connected in series electrically and in parallel thermally. The N-legs and P-legs are made of bulk semiconductor materials (mainly Bismuth Telluride for working temperatures close to the ambient temperature). The legs are almost cubic, with dimensions on the order of $2 \times 2 \text{ mm}^2$ with a height of around 4 mm. This classical design has varied little over the years and is still used in most of the applications examined herein. Using numerical models, Pan et al. [17] showed that several TE designs can provide similar performance. In particular, the authors highlight that the number of legs, their section and their length are closely related so as to meet a given thermal power demand with maximum *COP*. Similar tendencies were observed by Lee and Kim [18] in a numerical parametric study. This optimal ratio is also highlighted in the first part of this paper, but it is completed by additional manufacturing optimization criteria in order to define a single optimal thermoelectric design. Huang et al. [19] also proposed a design method for a thermoelectric cooler based on experiments and calculations. They showed that the optimal design can be made either on the basis of a maximum cooling capacity value or on the basis of the best heat sink technology available. However, the TEM design is not included in this study. Khire et al. [20] compared the influence of thermoelectric design (number of legs for different leg geometries) integrated into a THP for active building envelope systems, aiming to reduce the number of TEs and to reduce the total input power. Cheng and Lin [21] also studied the optimal TEM design in an

attempt to maximize the cooling capacity in a confined volume using genetic algorithms. This study examines high thermal power density applications. Similar studies [22,23] have been conducted to characterize the optimal design of a ThermoElectric Generator (TEG). Either the maximum output power or the maximum conversion efficiency can be considered.

This paper proposes a complete optimization method to design THPs, depending on the thermal power demand, the fluid operating temperatures and the material properties. The method is based on two widely used analytical models. The analytical expressions of the optimal operating conditions, leading to maximum *COP*, are derived for both models and compared. Based on this result, the influence of geometrical dimensions of the thermoelectric legs in the THP is discussed. The relation between TE geometry (leg section and length), the number of legs, and the electric current giving the optimal operating conditions is established. Finally, a design method is proposed which leads to consider new TEM designs, in particular when the sizing constraint is not critical.

2. Analytical models of thermoelectric systems

2.1. Standard model

The standard model, proposed by Ioffe [24], considers a leg whose properties (Seebeck coefficient α , thermal conductivity λ and electrical resistivity ρ) are evaluated at a mean temperature T_m , defined as follows:

$$T_m = \frac{T_H + T_C}{2} \quad (1)$$

T_H and T_C are the hot and cold junction temperatures, respectively. This assumption remains valid as long as the Joule effect is not excessive [25]. Besides, the temperature difference between T_H and T_C is usually low when thermoelectric elements operate in THP mode, so T_m is close to the mean side temperatures. Moreover, assuming a constant Seebeck coefficient along the leg length intrinsically means a zero Thomson coefficient, because this effect depends on the gradient of the Seebeck coefficient [26,27]:

$$\tau(T) = T \cdot \frac{\partial \alpha(T)}{\partial T} \quad (2)$$

In a steady state, the released and absorbed heat fluxes for THP mode, respectively Q_H and Q_C , are thus described in the standard model as follows (Fig. 1):

$$Q_C = N_L \left(\alpha_m \cdot I \cdot T_C - \frac{1}{2} R \cdot I^2 - K \cdot \Delta T \right) \quad (3)$$

$$Q_H = N_L \left(\alpha_m \cdot I \cdot T_H + \frac{1}{2} R \cdot I^2 - K \cdot \Delta T \right) \quad (4)$$

THPs are made of several N- and P-type legs, connected in series electrically by junctions, in order to reach the heating power desired by the user.

Electrical power to supply to the TE is the difference between Q_H and Q_C :

$$P = Q_H - Q_C = N_L \left(R \cdot I^2 + \alpha_m \cdot I \cdot \Delta T \right) \quad (5)$$

In these equations, I (A) represents the electric current and ΔT (K) the temperature difference between the hot and cold sides. R (Ω) is the electrical resistance and K (W/K) is the thermal conductance of the legs. The leg length L_L (m) and area S_L (m^2) appear in R and K , as:

$$R = \frac{L_L}{S_L} \rho \quad (6)$$

$$K = \frac{S_L}{L_L} \lambda \quad (7)$$

The COP is defined as the ratio between the released heat and the electrical power supplied to the TE:

$$COP = \frac{Q_H}{P} = \frac{\alpha_m \cdot I \cdot T_H + \frac{1}{2} R \cdot I^2 - K \cdot \Delta T}{R \cdot I^2 + \alpha_m \cdot I \cdot \Delta T} \quad (8)$$

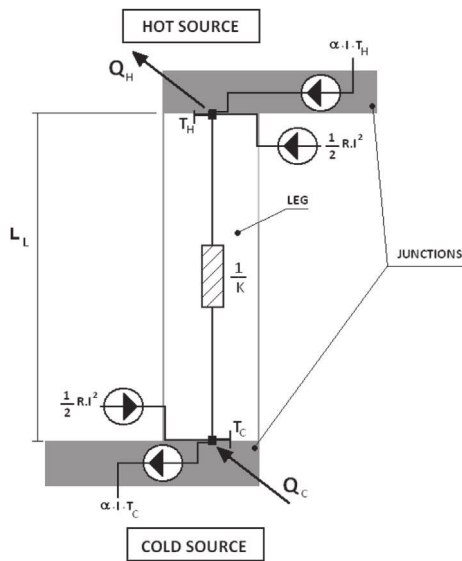


Fig. 1. Distribution of Seebeck, Joule, Thomson and conduction fluxes in one thermoelectric leg according to the standard model.

2.2. Seebeck-Thomson model

Some studies have tried to improve the accuracy of the standard model regarding the Thomson effect, which is often neglected. For example, Huang et al. [28] indicated the importance of the Thomson effect on the temperature distribution in a thermoelectric leg. In this approach the Thomson effect is taken into account and evaluated at T_m :

$$\tau(T_m) = T \cdot \left. \frac{\partial \alpha(T)}{\partial T} \right|_{T_m} \quad (9)$$

However, according to [29] it appears that the valid way to take the Thomson effect into account is to introduce two Seebeck coefficients, depending on the side temperatures, as follows:

$$\alpha_C = \alpha(T_C) \quad \alpha_H = \alpha(T_H) \quad (10)$$

Assuming that the flux associated with the Thomson effect is distributed equally among the sides [30,32], and opposed to Joule effect, hot and cold fluxes can be written with equations (11) and (12):

$$Q_C = N_L \left(\alpha_C \cdot I \cdot T_C - \frac{1}{2} R \cdot I^2 - K \cdot \Delta T + \frac{1}{2} \tau \cdot I \cdot \Delta T \right) \quad (11)$$

$$Q_H = N_L \left(\alpha_H \cdot I \cdot T_H + \frac{1}{2} R \cdot I^2 - K \cdot \Delta T - \frac{1}{2} \tau \cdot I \cdot \Delta T \right) \quad (12)$$

Thus, electrical power is expressed as:

$$P = Q_H - Q_C = N_L \left[(\alpha_H \cdot T_H - \alpha_C \cdot T_C) \cdot I + R \cdot I^2 - \tau \cdot I \cdot \Delta T \right] \quad (13)$$

The COP derived in this case is then:

$$COP = \frac{Q_H}{P} = \frac{\alpha_H \cdot I \cdot T_H + \frac{1}{2} R \cdot I^2 - K \cdot \Delta T - \frac{1}{2} \tau \cdot I \cdot \Delta T}{(\alpha_H \cdot T_H - \alpha_C \cdot T_C) \cdot I + R \cdot I^2 - \tau \cdot I \cdot \Delta T} \quad (14)$$

2.3. Analytical expressions for optimal operating conditions

Fig. 2 plots the COP vs. the electric current fed to one TE leg ($N_L = 1$). The Bi_2Te_3 TE considered ($1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}^2$) works with the following junction temperatures: $T_C = 270 \text{ K}$ and $T_H = 300 \text{ K}$. Riffat et al. [31] gave the expressions for these material properties, depending on the temperature (Table 1).

As shown in Fig. 2, the COP reaches a maximum value vs. the electric current, corresponding to the optimal operating conditions. Whatever the TE geometry, similar tendencies will be observed.

To determine the optimal value for I analytically, equation (15) must be solved. The corresponding electric current is the optimal one leading to the maximal COP [9]:

$$\frac{\partial COP}{\partial I} = 0 \quad (15)$$

Knowing the expression of the optimal electric current, it is then easy to rewrite the optimal expressions for the different parameters: voltage, cooling and heating powers and maximum COP, depending on the figure of merit. Table 2 summarizes these expressions, according to both models presented above [33]. In the following, the optimal parameters are written with the superscript *.

Even though expressions are given in similar forms, differences between the models exist, because of the expressions of the mean Seebeck coefficient α_m and the equivalent Seebeck coefficient α_{eq} . Indeed, development of the Seebeck-Thomson model leads to

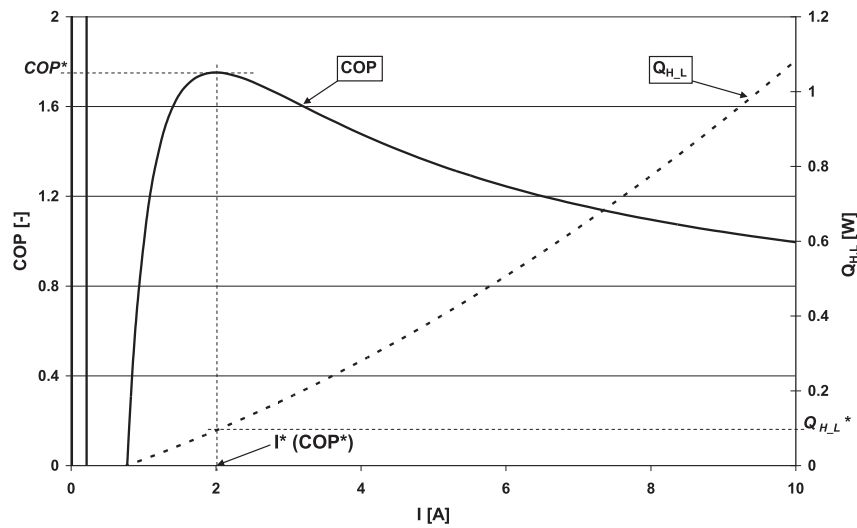


Fig. 2. COP vs. the electric current ($T_C = 270$ K, $T_H = 300$ K, $L_L = 1.5$ mm, $S_L = 1.5$ mm², Bi₂Te₃).

defining an equivalent Seebeck coefficient α_{eq} including the Thomson contribution to the thermoelectric conversion and the thermal dependence of the Seebeck coefficient. The figure of merit Z , representative of the thermoelectric material quality, has thus to be defined with respect to the equivalent Seebeck coefficient. Finally, the non-dimensional factor M appears naturally when seeking maximal performance [24].

A similar expression for the maximum COP^* is given in Ref. [34]. Since these expressions depend only on the junction temperatures and thermoelectric material properties, the maximum COP^* reachable by a THP is independent of its design. In another words, many THP designs can result in identical performance.

2.4. Comparison of standard and Seebeck-Thomson models

First, the previous models can be compared by ensuring that, when standard assumptions are applied to the Seebeck-Thomson model (i.e. $\tau = 0$, and $\alpha_H = \alpha_C = \alpha_m$), the expressions become the same.

Then let us again consider a leg ($L_L = 1.5$ mm, $S_L = 1.5$ mm²) made of Bi₂Te₃ (Table 1) to compare the results given by the previous expressions. Table 3 gives the maximum COP^* and the corresponding optimal electric current and thermal power for both models. The relative difference between the two models is estimated relative to the standard model. Two operating temperature conditions are presented:

- T_H and T_C are set at 300 K and 270 K, respectively, which means $T_m = 285$ K.
- T_H and T_C are set at 330 K and 270 K, respectively, which means $T_m = 300$ K.

Table 1
Bi₂Te₃ properties vs. the mean temperature [31].

Thermal conductivity	$\lambda(T) = (62,605 - 277.7 \cdot T + 0.4131 \cdot T^2) \cdot 10^{-4}$	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
Electrical resistivity	$\rho(T) = (5,112 + 163.4 \cdot T + 0.6279 \cdot T^2) \cdot 10^{-10}$	[Ω m]
Seebeck coefficient	$\alpha(T) = (22,224 + 930.6 \cdot T - 0.9905 \cdot T^2) \cdot 10^{-9}$	[V K ⁻¹]
Thomson coefficient	$\tau(T) = (930.6 - 2 \cdot 0.9905 \cdot T) \cdot T \cdot 10^{-9}$	[V K ⁻¹]

First, it can be noted that the standard and Seebeck-Thomson models give similar results, even though slight differences exist. In the cases illustrated, COP^* has almost the same value for both models. Actually, the temperature difference is generally low between the sides in THP mode, and the Joule and Thomson effects are therefore low in the cases illustrated. Consequently, only slight differences are observed between these two models. However, one can note that the difference increases as the temperature difference increases. This illustrates that the need of the Seebeck-Thomson model is increased when the side temperature difference increases. This point is important when the TE module works in generator mode (Seebeck mode), with a substantial temperature difference. A detailed comparison of these models is provided in Ref. [35].

Since similar expressions have been derived for both models for the optimal operating conditions, the optimal design approach presented in the following is valid for both models. Only the expressions of the mean Seebeck coefficient α_m and the equivalent Seebeck coefficient α_{eq} have to be adapted.

3. Optimal design of thermoelectric systems

3.1. Goals

Designing a thermoelectric system in order to make it operate in the best conditions (maximum COP) is quite difficult, particularly because many parameters influence the system's performance. This paper aims to propose a straightforward method to design THPs, based on the analytical models presented above. The method proposed assumes that the semiconductor material properties and the operating temperatures T_H and T_C are known. The power demand Q_{demand} also needs to be defined. First, we focus on the heating mode (TEH), so that Q_{demand} is related to the hot thermal power.

When looking at equations (1)–(14), it can be noted that the operating conditions depend on only four variables:

- The electric current I ,
- The geometrical dimensions of the TE modules: the leg length L_L and its section S_L and the number of legs N_L in the module.

Four criteria are thus needed to set the value of these four independent parameters.

Table 2

Expressions for the optimal operating conditions according to both of the models presented previously.

Model	Standard	Seebeck – Thomson
Mean seebeck coefficient	$\alpha_m = \alpha(T_m)$	$\alpha_m = \frac{\alpha(T_H) + \alpha(T_C)}{2}$
Equivalent seebeck coefficient	$\alpha_{eq} = \alpha_m$	$\alpha_{eq} = \frac{\alpha_H \cdot T_H - \alpha_C \cdot T_C}{\Delta T} - \tau$
Figure of merit		$Z = \frac{\alpha_{eq}^2}{\rho \cdot \lambda}$
Factor M		$M = \sqrt{1 + Z \cdot T_m}$
Optimal electric current		$I^* = \frac{K \cdot \Delta T}{\alpha_m \cdot T_m} (1 + M)$
Optimal voltage		$U^* = N_L \frac{\alpha_{eq} \cdot \Delta T}{(M-1)}$
Optimal cooling power		$Q_C^* = \frac{N_L \cdot K \cdot \Delta T}{T_m} \left[(M+1) \cdot \left(T_C - \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{\alpha_{eq}}{\alpha_m \cdot (M-1)} \right) \right) - T_m \right]$
Optimal heating power		$Q_H^* = \frac{N_L \cdot K \cdot \Delta T}{T_m} \left[(M+1) \cdot \left(T_H + \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{\alpha_{eq}}{\alpha_m \cdot (M-1)} \right) \right) - T_m \right]$
Maximum COP		$COP^* = \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_{eq}} \right) \frac{T_m}{\Delta T} \left(\frac{M-1}{M+1} \right) + \frac{1}{2}$

3.2. Criteria of performance optimization

The first criterion considered is related to THP performance. The proposed method attempts to maximize the device's COP. The optimal operating conditions are described in Table 2. To achieve this goal, the THP has to be fed with the optimal electric current I^* , so that it can be written, with equation (7), as:

$$\frac{I^* \cdot L_L^*}{S_L^*} = \frac{\lambda \cdot \Delta T}{\alpha_m \cdot T_m} (1 + M) \quad (16)$$

Note that the right member is constant if the operating temperatures and the material properties are known.

The second criterion is to provide the thermal power demand, Q_{demand} . Since the THP is assumed to work at the optimal operating conditions, it can be written: $Q_{demand} = Q_H^*$. Combined with the expression of the optimal electrical current given in Table 2, this gives equation (17):

$$I^* \cdot N_L^* = \frac{Q_{demand} \cdot (M+1)}{\alpha_m \cdot \left[(M+1) \cdot \left(T_H + \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{\alpha_{eq}}{\alpha_m \cdot (M-1)} \right) \right) - T_m \right]} \quad (17)$$

The thermal demand is guaranteed at maximum COP* by verifying the two constraints given by equations (16) and (17). Thus, the design parameters L_L^* , S_L^* and N_L^* are linked by equation (18) and the optimal electric current is evaluated with (16) or (17).

$$\frac{L_L^*}{S_L^* \cdot N_L^*} = \frac{\lambda \cdot \Delta T}{Q_{demand} \cdot T_m} \left[(M+1) \cdot \left(T_H + \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{\alpha_{eq}}{\alpha_m \cdot (M-1)} \right) \right) - T_m \right] \quad (18)$$

Thus, whatever the TE module dimensions are (L_L^* , S_L^* and N_L^*) with respect to equation (18), it will meet Q_{demand} with the maximum COP*. A similar expression has been derived in the literature [10,17].

For better clarity, Fig. 3 shows the COP vs. the electric current for two temperature differences ΔT . The three curves in solid lines correspond to a ΔT value of 30 K, whereas ΔT is 10 K for the dotted

lines. To simplify the simulations, the standard model is used. The different TE configurations are described in Table 4.

As mentioned above, one can check that the maximum COP* value is the same for any proposed design (equation for COP* in Table 2). Only I^* has to be adapted to give the maximum COP*. Table 4 summarizes the results for the different cases illustrated in Fig. 3, with a complementary design not plotted in Fig. 3 (D and D'). When the S_L value is doubled, I^* also doubles. Conversely, when L_L^* is multiplied by two, I^* is divided by two (eq. (16)). We can also note that Q_H^* varies while the COP* is constant. Indeed, Q_H^* follows the same tendency as I^* , i.e. it doubles when S_L^* is doubled, and it is twice as low when $L_L^* = 2 \cdot L_L^*$. It was also checked that the values of the constant expressed in equations (16)–(18) are kept constant whatever the design of the TE module. To conclude, there is an infinity of TE module designs giving the same performance. Two complementary criteria are proposed in the following to reduce the manufacturing cost.

A similar approach can be deduced for cooling mode. The goal in this case is to meet the demand of cold thermal power. Equation (18) is thus replaced with:

$$I^* \cdot N_L^* = \frac{Q_{demand} \cdot (M+1)}{\alpha_m \cdot \left[(M+1) \cdot \left(T_C - \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{\alpha_{eq}}{\alpha_m \cdot (M-1)} \right) \right) - T_m \right]} \quad (19)$$

Similar expressions are deduced for I^* , L_L^* , S_L^* and N_L^* . In conclusion, the design method proposed here can be easily adapted to cooling mode.

3.3. Criteria for manufacturing optimization

The last two criteria (maximize the COP of the device and supply the thermal power demand) define constant ratios (eqs. (16)–(18)). Indeed, whatever the THP design with respect to these ratios, the same thermal performance is achieved. The two additional criteria proposed here help to define a single optimal design by minimizing the manufacturing cost of the device.

Since the cost of THPs is strongly related to the thermoelectric material, we suggest seeking the thermoelectric system requiring

Table 3Comparison of optimum electric current, hot heat flux and COP for standard and Seebeck-Thomson for two junction temperature differences ($\Delta T = 30$ K and $\Delta T = 60$ K).

ΔT [K]	30			60		
	Standard	Seebeck-Thomson	Relative difference (%)	Standard	Seebeck-Thomson	Relative difference (%)
I^* [A]	1.993	1.995	−0.10	3.601	3.612	−0.31
Q_{HL}^* [W]	0.09311	0.09312	−0.11	0.2251	0.2253	−0.09
COP^* [−]	1.751	1.749	+0.11	1.189	1.185	+0.33

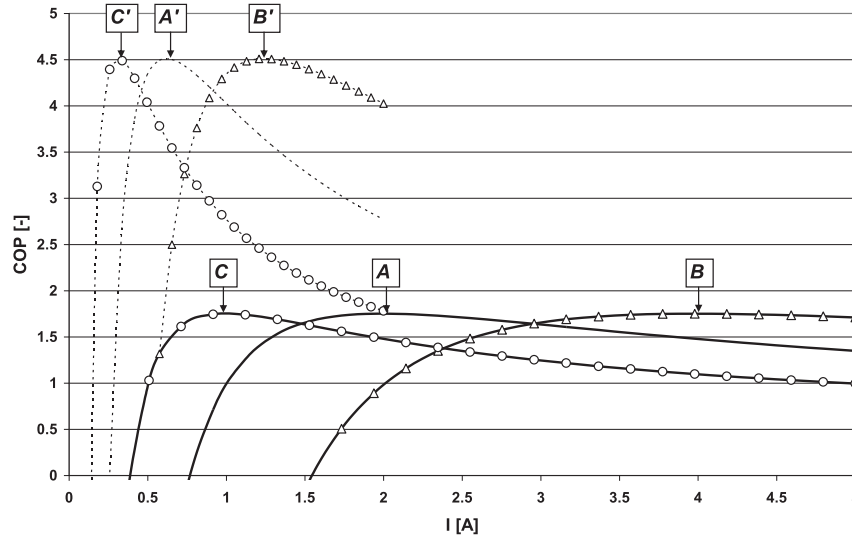


Fig. 3. COP vs. I for $T_c = 270$ K and $T_c = 290$ K ($T_H = 300$ K). Geometrical designs for cases A, B, C and A', B' and C' are detailed in Table 4.

the minimum volume V_{min} of thermoelectric material. V is defined by (20):

$$V = N_L \cdot L_L \cdot S_L \quad (20)$$

Combining equation (20) with equation (18) gives:

$$V = \frac{Q_{demand} \cdot T_m}{\lambda \cdot \Delta T \cdot \left[(M + 1) \cdot \left(T_H + \frac{\Delta T}{2} \left(\frac{\alpha_{eq}}{\alpha_m \cdot (M-1)} \right) \right) - T_m \right]} \cdot L_L^{*2} \quad (21)$$

In conclusion, minimizing the thermoelectric material volume minimizes the leg length with respect to the operating constraints defined by equations (16) and (17).

Finally, it can be useful to decrease the number of electrical junctions. Indeed, thermoelectric legs are combined by pairs of P-type and N-type legs. Between each N- and P-leg, junctions are needed to let the electric current flow through the TE. Thus, reducing the number of legs implies reducing the number of junctions in order to develop systems that are easier to manufacture. With respect to equation (17), minimizing the number of junctions maximizes the electric current. Consequently, the last criterion can be written:

$$\text{Min}(N_L) \Leftrightarrow \text{Max}(I^*) \quad (22)$$

As confirmed by results presented in Table 4, the manufacturing criteria tend to design THPs made of two legs of the largest section

and the shortest length (cases D and D'). This implies a high optimal electric current to supply the system (equation (16)). Given that this optimal design and operating electric current are often unachievable, the manufacturing process and the electrical feeding system have to be taken into account to bound these optimization criteria. Manufacturing processes also mostly impose a minimum leg length. It is therefore recommended to design TEs with the lowest L_L value to minimize the material volume (eq. (21)). On the other hand, to reduce the number of electrical junctions N_L^* , it is recommended to feed the TE with the maximum electric current achievable (and thus a maximum section, eq. (17)), depending on the material. The detailed optimization method is presented in section 2.5.

3.4. Coupling to an external system

Particular attention has to be paid to the temperature junctions when coupling the TE to external systems. Most often, the external operating temperatures can be known, whereas the junction temperatures are mainly unknown. The external operating temperatures are linked to the junction temperatures via thermal resistances:

$$T_H = T_H^{ext} + R_H^{th} \cdot Q_H \quad (23)$$

$$T_C = T_C^{ext} - R_C^{th} \cdot Q_C \quad (24)$$

The values of the thermal resistances R_H^{th} and R_C^{th} have to be evaluated with regard to the coupling technology. Sometimes it corresponds to a thermal contact resistance, when the TEs are directly coupled to a hot (or cold) surface at T_H^{ext} (or T_C^{ext}). Otherwise, these thermal resistances are related to the heat exchangers coupled to the TE. Note that these resistances also include the thermal resistance caused by the contact between the heat exchanger and the TEM, and by the ceramic widely used in TEMs.

In all cases, these thermal resistances tend to increase the junction temperature difference ΔT , for given external operating temperatures. Since the maximum COP is related to the temperature difference (Table 2), the maximum COP is also related to these thermal resistances, i.e. the thermal performance of the device (COP) decreases when the thermal resistances of the system increase. The external irreversibilities caused by the heat exchangers and its consequences are taken into account in the study reported by Pan et al. [17] and Huang et al. [19].

Table 4
Optimal values to meet $Q_{demand} = 10$ W for the operating conditions described in Fig. 3.

ΔT (K)	30				10			
	A	B	C	D	A'	B'	C'	D'
L_L (mm)	1.5	1.5	3	0.5	1.5	1.5	3	0.5
S_L (mm ²)	1.5	3	1.5	26.7	1.5	3	1.5	101.7
N_L (-)	107	54	215	2	407	203	813	2
I^* [A]	1.99	3.99	1	107	0.62	1.24	0.31	126
$Q_{H,L}^*$ [W]	0.093	0.186	0.047	5	0.025	0.049	0.012	5
V^* [10^{-6} m ³]	0.242	0.242	0.966	0.029	0.915	0.915	3.659	0.102
COP* [-]	1.75				4.51			
$I^* \cdot L_L^* \cdot S_L^*$ (A/mm)	1.993				0.620			
$I^* \cdot N_L^*$ (A)	214.0				252.1			
$L_L^* / (N_L^* \cdot S_L^*)$ (mm ⁻¹)	9.31E-03				2.46E-03			

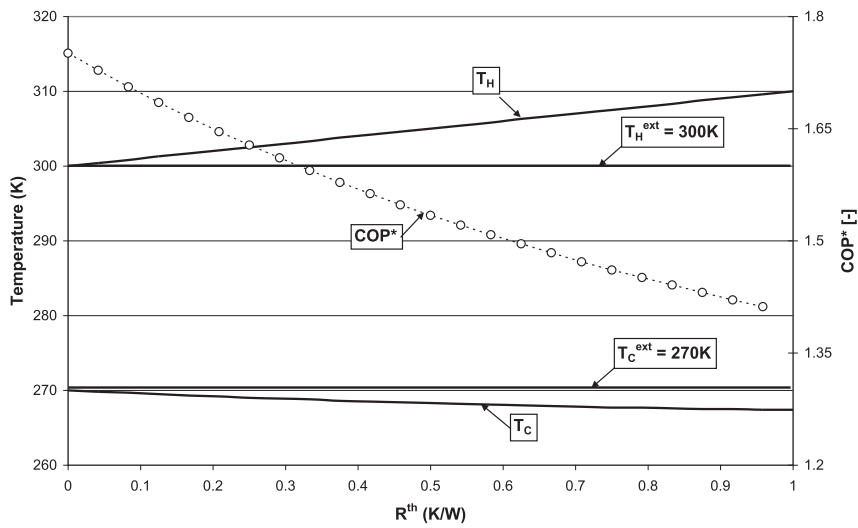


Fig. 4. Junction temperature difference vs. thermal resistance ($R_H^{th} = R_C^{th} = R^{th}$).

To highlight this point, the junction temperatures are plotted in Fig. 4 versus the thermal resistances (taken as equal for both sides), for the operating temperatures $T_H^{ext} = 300\text{K}$ and $T_C^{ext} = 270\text{K}$. The resulting maximum COP^* is also given to illustrate the performance dissipation when the thermal resistances increase.

As shown in Fig. 4, the increase of the thermal resistances increases the junction temperature difference, resulting in a decrease of the COP^* . The optimal electric current I^* also varies, as the thermal conditions vary. For the same external temperatures, the junction temperatures depend substantially on the thermal resistance. Consequently, the optimal design and optimal electric current have to be adapted depending on the thermal resistances occurring in the system.

Reducing the thermal resistance decreases the junction temperature difference (for constant operating fluid temperatures), resulting in an increase of the COP^* . Consequently, it is recommended to minimize the thermal resistance of the heat exchangers in order to increase the maximum COP^* attainable, set by the operating fluid temperatures. One way to reach this goal is to increase the heat exchanger area to facilitate heat transfer (by decreasing the thermal flux density). The main negative consequence is an increase in the bulk of the system. Integrated heat exchangers in the thermoelectric module can be an advantageous solution to increase performance further.

3.5. Optimal design method

The four criteria presented previously are sufficient to design the THP and its optimal operating conditions, in order to:

- Supply the demand Q_{demand} ;
- Maximize the COP ;
- Minimize the material volume V ;
- Minimize the number of electrical junctions N_L .

This method assumes that the operating temperatures T_H and T_C as well as the thermal power demand Q_{demand} are known, as is the thermoelectric material (chosen regarding the operating temperatures). The following variables must therefore be known:

- The operating temperatures T_H and T_C ;
- The thermal power demand Q_{demand} ;

- The material properties α , λ , ρ and τ (if the Seebeck-Thomson model is used);
- The thermal resistance of the heat exchangers on both sides of the TEM, R^{th} .

The design method can be summarized in Table 5.

As explained in the previous section, to improve THP performance we need to decrease the thermal resistance of the heat exchangers coupled to the TEM. The main solution is to decrease the thermal flux density to transfer from the TEM to the fluid, resulting in a decrease of the THP surface compactness. The authors recommend identifying the maximum THP area acceptable, depending on the application targeted. This remark is strengthened by the increasing literature on nano-structured thermoelectric materials [36].

As summarized in Fig. 5, the main recommendations resulting from this study are:

- Reduce the leg length to reduce the material volume;
- Increase the leg section (and thus the electric current) to reduce the number of junctions and to facilitate heat transfer from the TE junctions to the sources.

The authors are fully aware of the limits of the present study. However, since the analytical model used has been validated, the expressions and the tendencies remain valid. Obviously, these observations have to be bound by the many limitations not taken into account in this study, such as the manufacturing process, the electrical feeding system, the electrical resistance of the junctions, the sizing constraints, the thermomechanical constraints, etc. However, the design tendencies presented in this paper have to be explored experimentally by testing a distributed TE design.

Table 5
Optimization method.

Goals	Equation	Parameter set
Increase COP	Decrease R_{th}	S_{tot} max, V_{tot} max
Minimize V	Eq. 21	$L_L^* = L_L$ min
Reduce N_L	Eq. 22	$I^* = I$ max
Supply Q_{demand}	Eq. 17	N_L^*
Maximize COP	Eq. 16	S_L^*

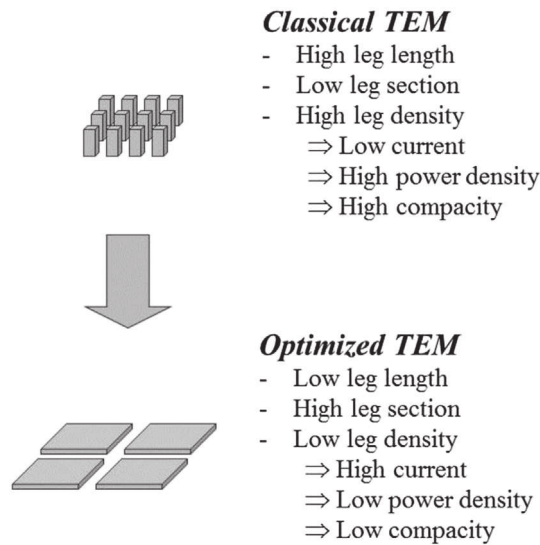


Fig. 5. Optimal design of TE proposed.

4. Conclusion

As the thermoelectric application market grows, new designs have to be considered to produce high-performance, low-cost systems, depending on the application targeted. Classical TEMs are composed of high-density legs, connected in series electrically and in parallel thermally. Made of bulk semiconductor materials, the legs are almost cubic. This classical design, originally conceived for high thermal flux densities encountered in generator mode, has varied little over the years and is still used in most applications. This paper proposes to reconsider this classical design based on steady-state analytical models found in the literature.

An analytical method is proposed to design thermoelectric heat pumps to meet a given thermal power demand Q_{demand} with maximum COP . The method returns the optimal TE design (leg length L_L^* , leg section S_L^* and number of legs N_L^*) and the optimal electric current I^* assuming that the operating temperatures T_H and T_C , the thermal demand Q_{demand} and the material properties α , λ , ρ and τ (if the Thomson effect is considered in the model) are known. Both heating and cooling modes can be addressed with this method.

Analytical development of the optimal operating conditions results in defining an equivalent Seebeck coefficient α_{eq} when the temperature dependence of the Seebeck coefficient (and thus the Thomson effect) is taken into account. Nevertheless, both models studied provide similar expressions for optimal operating conditions. Only the mean Seebeck coefficient α_m and the equivalent Seebeck coefficient α_{eq} have to be evaluated with respect to the model considered. Consequently, the design tendencies remain valid whatever model is used.

Since the optimal variables (L_L^* , S_L^* , N_L^* and I^*) are closely related via simple ratios, many designs can meet the two performance criteria: (i) meeting the thermal demand and (ii) maximizing the COP . To define a single optimal design, two additional manufacturing criteria are also considered: (iii) minimizing the material volume and (iv) minimizing the number of electrical junctions. These criteria would help to decrease the manufacturing cost of THPs with large flat legs.

It is important to pay particular attention to the thermal resistances from the source temperatures to the junction temperatures because they decrease the thermal performance and modify the optimal TE design. Clearly, minimizing the thermal resistance of

the heat exchangers helps to increase the maximum COP^* achievable, set by the operating fluid temperatures. One way to meet this goal is to increase the heat exchanger area to facilitate heat transfer (by decreasing the thermal flux density), with, as a consequence, a decrease of the THP surface compactness.

This study has led to the following main recommendations:

- (a) identify the maximum THP area acceptable, depending on the application targeted, to decrease the thermal flux density and thus increase THP performance,
- (b) minimize the leg length to reduce the material volume and thus the THP cost,
- (c) maximize the leg section (so as to work with the maximum electric current possible) to reduce the number of junctions and thus facilitate the manufacturing process. Finally, the optimal number of legs and electrical current are calculated via simple ratios.

The resulting optimal design tends to decrease the power density compared to the classical compact design. In conclusion, even if the design tendencies presented in this paper have to be bound by manufacturing and operating limitations, the authors recommend further exploring the use of integrated and distributed THPs to increase system performance and reduce costs.

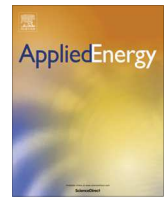
Acknowledgements

The authors thank the SYSPACTE project, funded by the FUI (grant number 09 29 06 704), for supporting the present work.

References

- [1] T.J. Seebeck, About the magnetism of the galvanic chain, Abh. Akad. Wiss., Berlin, Germany, 1821 (in German).
- [2] J.C.A. Peltier, New experiments on calorificity of electric currents, Ann. Chem. Phys. (1834) 371–386 (in French).
- [3] W. Thomson, Account of researches in thermo-electricity, Philos. Mag. 5 (1854) 62–68.
- [4] Y.-W. Chang, C.-C. Chang, M.-T. Ke, S.-L. Chen, Thermoelectric air-cooling module for electronic devices, Appl. Therm. Eng. 29 (13) (2009) 2731–2737.
- [5] R. Chein, G. Huang, Thermoelectric cooler application in electronic cooling, Appl. Therm. Eng. 24 (14–15) (2004) 2207–2217.
- [6] S. Chatterjee, P.K. Purkait, D. Garg, Athermalization of infra-red camera of projectile weapons, Appl. Therm. Eng. 29 (10) (2009) 2106–2112.
- [7] D.M. Rowe, Applications of nuclear-powered thermoelectric generators in space, Appl. Energy. 40 (4) (1991) 241–271.
- [8] S.B. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: a review of present and potential applications, Appl. Therm. Eng. 23 (8) (2003) 913–935.
- [9] D.M. Rowe, CRC handbook of thermoelectrics, third ed, CRC Press, Boca Raton, USA, 1995.
- [10] Q. Luo, G. Tang, Z. Liu, J. Wang, A novel water heater integrating thermoelectric heat pump with separating thermosiphon, Appl. Therm. Eng. 25 (14–15) (2005) 2193–2203.
- [11] J.G. Vián, D. Astrain, Development of a thermoelectric refrigerator with two-phase thermosiphons and capillary lift, Appl. Therm. Eng. 29 (10) (2009) 1935–1940.
- [12] Y.W. Kim, J. Ramousse, G. Fraisse, P. Dalicieux, P. Baranek, Optimal sizing of a thermoelectric heat pump (THP) for heating energy-efficient buildings, Energy. Build. 70 (2014) 106–116.
- [13] X. Xu, S. Van Dessel, Evaluation of an active building envelope window-system, Build. Environ. 43 (11) (2008) 1785–1791.
- [14] N. Le Pierrès, M. Cosnier, L. Luo, G. Fraisse, Coupling of thermoelectric modules with a photovoltaic panel for air pre-heating and pre-cooling application; an annual simulation, Int. J. Energy. Res. 32 (2008) 1316–1328.
- [15] M. Cosnier, G. Fraisse, L. Luo, An experimental and numerical study of a thermoelectric air-cooling and air-heating system, Int. J. Refrig. 31 (2008) 1051–1062.
- [16] B. David, J. Ramousse, L. Luo, Optimization of thermoelectric heat pumps by operating condition management and heat exchanger design, Energy. Convers. Manag. 60 (2012) 125–133.
- [17] Y. Pan, B. Lin, J. Chen, Performance analysis and parametric optimal design of an irreversible multi-couple thermoelectric refrigerator under various operating conditions, Appl. Energy 84 (2007) 882–892.
- [18] K.H. Lee, O.J. Kim, Analysis on the cooling performance of the thermoelectric micro-cooler, Int. J. Heat. Mass. Transf. 50 (2007) 1982–1992.

- [19] B.J. Huang, C.J. Chin, C.L. Duang, A design method of thermoelectric cooler, *Int. J. Refrig.* 23 (2000) 208–218.
- [20] R.A. Khire, A. Messac, S. Van Dessel, Design of thermoelectric heat pump unit for active building envelope systems, *Int. J. Heat. Mass. Transf.* 48 (19–20) (2005) 4028–4040.
- [21] Y.-H. Cheng, W.-K. Lin, Geometric optimization of thermoelectric coolers in a confined volume using genetic algorithms, *Appl. Therm. Eng.* 25 (2005) 2983–2997.
- [22] Xiaodong Jia, Yuanwen Gao, Optimal design of a novel thermoelectric generator with linear-shaped structure under different operating temperature conditions, *Appl. Therm. Eng.* 78 (5 March 2015) 533–542.
- [23] J.H. Meng, X.X. Zhang, X.D. Wang, Multi-objective and multi-parameter optimization of a thermoelectric generator module, *Energy* 71 (2014) 367–376.
- [24] A.F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*, Info-search, Ltd., London, UK, 1957.
- [25] O. Yamashita, Effect of the temperature dependence of electrical resistivity on the cooling performance of a single thermoelectric element, *Appl. Energy* 85 (2008) 1002–1014.
- [26] G. Fraisse, M. Lazard, C. Goupil, J.-Y. Serrat, Study of a thermoelement's behaviour through a modelling based on electrical analogy, *Int. J. Heat. Mass. Transf.* 53 (2010) 3503–3512.
- [27] O. Yamashita, Resultant seebeck coefficient formulated by combining the thomson effect with the intrinsic seebeck coefficient of a thermoelectric element, *Energy. Convers. Manag.* 50 (2009) 2394–2399.
- [28] M.J. Huang, R.H. Yen, A.B. Wang, The influence of the thomson effect on the performance of a thermoelectric cooler, *Int. J. Heat. Mass. Transf.* 48 (2005) 413–418.
- [29] J. Chen, Z. Yan, L. Wu, The influence of Thomson effect on the maximum power output and maximum efficiency of a thermoelectric generator, *J. Appl. Phys.* 79 (11) (1996).
- [30] F. Meng, L. Chen, F. Sun, A numerical model and comparative investigation of a thermoelectric generator with multi-irreversibilities, *Energy* 36 (2011) 3513–3522.
- [31] S.B. Riffat, X. Ma, R. Wilson, Performance simulation and experimental testing of a novel thermoelectric heat pump system, *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006) 494–501.
- [32] G. Min, D.M. Rowe, K. Kontostavlakis, Thermoelectric figure-of-merit under large temperature differences, *J. Phys. D.* 37 (2004) 1301–1304.
- [33] D. Sgorlon, G. Fraisse, J. Ramousse, Theoretical optimal operating conditions for thermoelectric cooler, including Thomson effect, Perpignan, France, in: *Proceedings in Congrès Français De Thermique 2011, Energie Solaire Et Thermique*, 24–27 Mai 2011, pp. 807–812 (in French).
- [34] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Muller, G.J. Snyder, Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications, *Entropy* 13 (2011) 1481–1517.
- [35] G. Fraisse, J. Ramousse, D. Sgorlon, C. Goupil, Comparison of different modeling approaches for thermoelectric elements, *Energy. Convers. Manag.* 65 (2013) 351–356.
- [36] G. Schierning, Silicon nanostructures for thermoelectric devices: a review of the current state of the art, *Phys. Status. Solidi. A. Appl. Mater. Sci.* 211 (6) (2014) 1235–1249.



Double acting Stirling engine: Modeling, experiments and optimization



Gwyddyon Féliès^{a,*}, Fabien Formosa^a, Julien Ramousse^b, Adrien Badel^a

^a Univ. Savoie Mont Blanc, SYMME, F-74000 Annecy, France

^b LOIC-CNRS UMR 5271, Univ. Savoie Mont Blanc, 73376 Le Bourget-du-Lac, France

HIGHLIGHTS

- An equivalent electrical network model of a free piston Stirling engine is proposed.
- The model accounts for the gas, mechanical dynamics and global energy equilibrium.
- A comparison between theoretical and experimental data is performed.
- Energy and exergy analysis underline the main losses and optimization are proposed.
- A 170 cm³ displacement 3-phase optimized engine makes in theory 18 W at 25 Hz.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 May 2015

Received in revised form 21 July 2015

Accepted 30 August 2015

Available online 18 September 2015

Keywords:

Free piston

Low temperature

Double acting Stirling engine

Electrical equivalent model

Optimization

ABSTRACT

A three phase free piston type double acting Stirling engine model is proposed and validated using experimental results. The modeling strategy is based on a combination of two sub-models: a global thermal model of the engine to deal with heat sources coupling and a detailed equivalent electrical network model which accounts for the gas and mechanical dynamic physics of the engine. Derived features, such as the amplitude, the frequency, the compression and the expansion powers are then finally obtained. The model is experimentally validated with a prototype of a free piston Stirling engine. Mean error on the amplitude, the frequency, the internal temperatures and the compression and expansion powers is 9%, so the model is considered accurate enough to predict performances.

For optimization purpose, a numerical analysis is performed selecting the three following critical parameters: (i) dead volume of the chambers, (ii) natural frequency of the mechanical oscillators and (iii) thermal conduction between hot and cold sides. Smaller dead volume, large oscillating mass and high insulation are to be sought for maximizing the performances. With a pressurization of 3 bar, a theoretical useful power of 18 W can be reached with conservative modification of the existing prototype. Moreover, energy and exergy analyses highlight the main losses in the system: thermal leakage, gas spring hysteresis as well as heat transfer and viscous dissipation in the heat exchangers.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, a renewed interest in waste heat recovery from industrial processes is ongoing. In many cases, heat at low or medium temperature under 200 °C is available and could be usefully harnessed using thermodynamic cycle [1,2]. The efficiency of thermodynamic cycles are intrinsically limited by the Carnot efficiency (typically equals 25% for $T_c = 20$ °C and $T_h = 120$ °C, for the heat sink

and the hot source temperature respectively). Consequently, the expected performances are weak because of the low exergetic content of the considered heat sources and the internal (relative to the engine itself) and external (relative to thermal transfer from the sources to the engine) irreversibilities. For this reason, intrinsic efficient, low cost engines are mandatory. The coupling of the engine to the heat sources must be carefully dealt with to ensure the maximum potential to be reached. Reliability is also a critical feature of the engine to minimize the maintenance requirements and extend its life time.

As potential solutions, Organic Rankine Cycle (ORC), Thermo-electric (TE) systems and Stirling engine are under developments [1]. ORC presents a moderate efficiency of about 10%, for a temperature of about 160 °C [3]. As a mature technology, the ORC improved reliability and low maintenance are advantages. Though,

* Corresponding author at: Laboratoire SYMME, Université Savoie Mont Blanc, BP 80439, 74944 Annecy Le Vieux Cedex, France. Tel.: +33 4 50 09 65 60; fax: +33 4 50 09 65 43.

E-mail addresses: Gwyddyon.Fenies@univ-smb.fr (G. Féliès), Fabien.Formosa@univ-smb.fr (F. Formosa), Julien.Ramousse@univ-smb.fr (J. Ramousse), Adrien.Badel@univ-smb.fr (A. Badel).

Nomenclature

A	area, m ²	$\varepsilon^{2\text{nd law}}$	exergy efficiency
amp	stroke, m	η	efficiency
C	equivalent capacitance, m ³ /Pa	μ	dynamic viscosity, kg/(m s)
c_p	specific heat, J/(kg °C)	ρ	volumetric mass, kg/m ³
D	damping, N/(m/s)	ω	pulsation, s ⁻¹
d	hydraulic diameter, m		
Ex	exergy, W	<i>Subscripts and superscripts</i>	
f	frequency, Hz	c	cold
h	global heat exchange coefficient, W/(m ² K)	C	Carnot
k	spring stiffness, N/m	co	compression
L	equivalent inductance, kg/m ⁴	$cond$	conduction
l	length, m	d	dead
m	mass, kg	e	hot exchanger
P	mechanical power, W	$elec$	electrical
p	pressure, bar	ex	expansion
\dot{Q}	heat power, W	ff	free flow
R	equivalent resistance, Pa s m ⁻³	h	hot
R_{th}	thermal resistance, K W ⁻¹	$hyst$	hysteresis
t	time, s	k	cold exchanger
T	temperature, °C	m	mechanical
u, v	gas flow rate, m ³ /s	p	piston
V	volume, m ³	r	regenerator
\dot{W}	mechanical power, W	ref	reference
φ	porosity	tot	total
<i>Greek symbols</i>			
δ	thermal penetration depth, m		

the fluid selection with respect to the targeted application remains a challenge for ORC [4,5]. TE system developments are mainly focused on their figure of merit ZT . However, their integration in large area induces parasitic losses [6] which drastically reduce their efficiency to a few percent: 5–10% [7] in same temperature range.

Commercially available Stirling engine are dedicated to cogeneration applications, with an output power ranging from 1 to 9 kW, at relatively high temperature (650–800 °C) [1]. The complexity of this technology is usually related to the efficiency of the heat exchangers, the regenerator and the engine mechanical linkages. The latter is questionable. Performance levels which may be competitive compared to ORC and TE systems are now reached [1]. These considerations justify the need for a reliable simple and efficient design for Stirling engine dedicated to low temperature applications. A review of low temperature difference Stirling engines (LTDSE) was proposed in [8,9]. The power density is enhanced using double acting architecture. Kinematic free architectures are available: the free piston machines were originally suggested by Walker [10]. Their reliability can be increased further using membranes instead of pistons [11,13]. By doing this, all friction losses are avoided whilst ensuring an efficient sealing. Fig. 1 shows the specific architecture of a three phase double acting free piston engine [10] using membranes.

In his work, Der Minassians proposed a simple double acting free piston LTDSE using membranes [12,13]. The operation has been demonstrated on a 1 dm³ (3 × 31.9 cm³) displacement prototype. Air was used as the working fluid and no pressurization has been achieved. A maximum theoretical efficiency of 19.7% (70% of the Carnot efficiency) was evaluated for a hot source at 150 °C and 25 °C for cold side.

The apparent simplicity of these double acting free piston engine is misleading. Indeed, the amplitude and operating

frequency are related to a strong coupling between the thermodynamics and mechanical dynamics. This makes their optimization a tedious task and required a representative design model. Numerous models for Stirling engine are available in the literature. Following Martini's classification [14], third orders methods may be suitable as effective design tools. The simple Schmidt analysis theory [8] is based on the assumptions of isothermal evolutions and of perfect regeneration. Analytical expression can be derived from this approach which eases the design procedure [15]. Other numerical models are based on adiabatic transformations assumption in the chambers and isothermal heat exchangers. They are derived from Urieli and Berchowitz [16] and are more accurate when applied to large scale piston engines.

These standard models does not take into account the mechanical dynamic and are then incomplete to be applied to the analysis of free piston engines. Der Minassians in [12,13] has developed a model combining a Schmidt analysis and taking into account the engine's dynamic equilibrium. A basic equivalent electrical network model (EENM) approach was proposed by Formosa in [17] for preliminary design and performances assessment. It lies in the analogy between the thermodynamics' variables (pressure, volumetric flow rate) and electrical variables (voltage, current). This analogy, used in the thermo-acoustic field [18], allows the mass and momentum equilibriums to be formulated in an electronic background easily interfaced with the mechanical equilibrium equations. It is then possible to represent the whole engine and easily deduce the linearized transfer function of the system to establish the operating conditions.

In the present work, the former EENM is improved. Indeed, within the frame of isothermal assumptions underlying the model, the chamber's temperatures have been fixed. However they are related to the heat exchanger thermal efficiency which was not taken into account (the mechanical dissipations associated to the

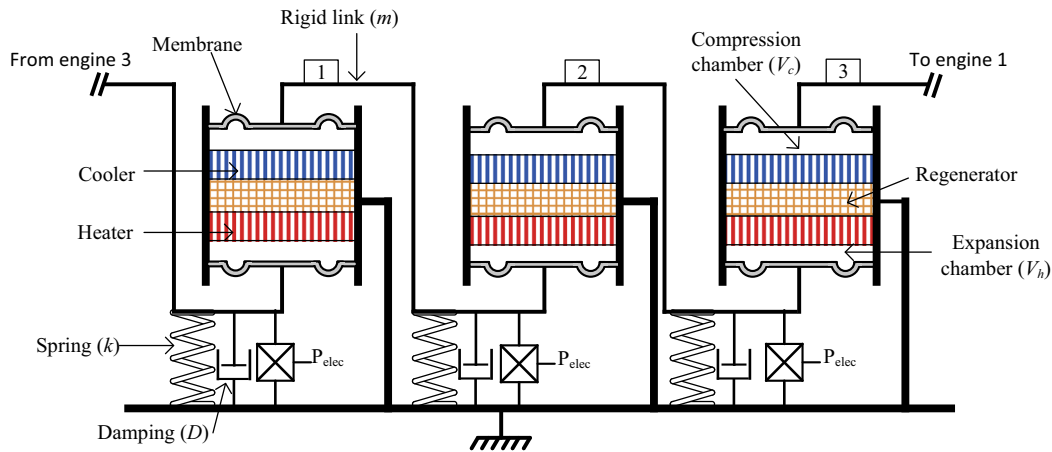


Fig. 1. Schematic of a free piston multi-cylinder double acting Stirling engine.

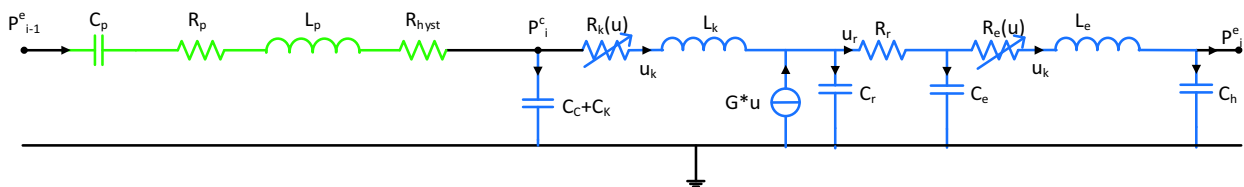


Fig. 2. Equivalent electrical model.

exchangers were included, though). Moreover, the dominant effect leading to the stabilization of the nonlinear dynamics of the engine on a periodic cycle is revisited and the pressure drop underlined.

Unknown chambers mean temperatures are input of the EENM. It is then interfaced with a thermal model to account for the cycle mean temperatures evaluation within the engine. The thermal model deals with the heat exchanges between the sources and the working gas and allows the internal gas temperatures to be defined. Though, it does not provide information on the dynamic behavior of the engine. These temperatures are then injected into the EENM to determine the dynamic performances of the engine via the amplitude, the frequency and the compression, expansion and loss powers. The combination between the two models provides a complete knowledge of the engine.

In a second part the validation of the model is performed using experimental data from a Stirling engine prototype. The double acting free piston type prototype is described in [14]. It comprises 3 phases mechanically connected. Each phase can be seen as an alpha type engine for which pistons have been replaced by silicone membranes. Finally, based on a loss analysis of the engine, optimization routes are established and sensitivity to critical parameters is performed.

2. Modeling

A twofold model approach is used here. The EENM allows the dynamic equilibrium and mass conservation to be satisfied. An additional thermal model is proposed and accounts for the thermal heat transfers which drive the internal chamber temperatures.

2.1. EENM

From a thermodynamic point of view, the modeling strategy is based on a division of one phase of the engine in connected volumes namely the expansion chamber, the heater, the regenerator,

the cooler and the compression chamber as described in Fig. 1. They are considered as 1D spaces. A perfect gas assumption is used whereas isothermal evolutions are considered in the chambers.

Following the thermoacoustic procedure for linearization, for small harmonic variations of the variables (namely, the pressure and the gas flow), the mass conservation and the momentum equations are established. Equivalent electrical components (capacitor, resistor and inductor) are then identified.

The proposed EENM of one phase of the engine is presented in Fig. 2. Details for linearization procedures can be found in [17]. Nevertheless, some evolutions are proposed here:

- The evolution of the pressure drop with respect to the gas flow rate amplitude is taken into account in variable resistors (R_k and R_e in Fig. 2). From the thermoacoustic theory [19] the pressure drops can be estimated. However, the complex geometry of the heat exchangers in the double acting engine (holed punched plates fitted together as detailed in [17] and can be seen in Fig. 5c) calls for a more effective experimental identification procedure. Nam in [20] shows that pressure drops in grids (used for the exchangers in the engine) are not linear but depend on the square of the volume flow rate. The approach can easily be transposed with another type of exchanger geometry. Then, the chosen expression of the pressure drops in the exchangers is expressed as:

$$\Delta P_i(t) = (a_i + b_i |u_i(t)|) u_i(t) \quad (1)$$

In which $u_i(t)$ is the instantaneous gas velocity and i is k or e depending of the considered heat exchanger. It is the equivalent electrical current as defined in Fig. 2.

The a coefficient in Eq. (1) is obtained using a theoretical approach, $a_i = \mu l_i / (d A_i \sqrt{\frac{2\mu}{\omega\rho}})$. b_i is too much dependent on the geometry and the assembly conditions to be analytically determined, so it will be used as an identification parameter for the

Table 1
Explicit parameters of the equivalent electrical model.

Electrical element	Effect	Parameter expression	Typical value
Resistance (Pa s m ⁻³)	Mechanical damping	$R_p = \frac{\rho}{A_p}$	Experimentally determined
	Hysteresis loss	R_{hyst} [16]	9.48×10^4
	Pressure drops in cold exchanger	$R_k = a_k + b_k u_k(t) $	Identified
	Pressure drops in hot exchanger	$R_e = a_e + b_e u_e(t) $	Identified
	Pressure drop in regenerator	$R_r = \frac{1}{2} C_f \frac{\rho^{n+1}}{T^n} \frac{l_r}{d_r^{2-n} A_{pr}^{n+1}} c(n)$	1.03×10^4
Capacitance (m ³ /Pa)	Spring stiffness	$C_p = \frac{A_p^2}{2k}$	1.01×10^3
	Cold chamber gas compressibility	$C_c = \frac{V_{cc}}{p_{ref}}$	1.02×10^{-9}
	Cold exchanger gas compressibility	$C_k = \frac{V_k}{p_{ref}}$	8.17×10^{-10}
	Regenerator gas compressibility	$C_r = \frac{V_r}{T_{rm}} \frac{V_{cc}}{p_{ref}}$	6.56×10^{-10}
	Hot exchanger gas compressibility	$C_e = V_e / p_{ref}$	8.17×10^{-10}
	Hot chamber gas compressibility	$C_h = V_h / p_{ref}$	1.02×10^{-9}
Inductance (kg/m ⁴)	Mechanical inertia	$L_p = \frac{m}{A_p}$	2.20×10^4
	Cold exchanger gas inertia	$L_k = \bar{\rho}_c \frac{l_k}{A_{pk}}$	10.5
	Hot exchanger gas inertia	$L_e = \bar{\rho}_h \frac{l_e}{A_{pe}}$	7.39

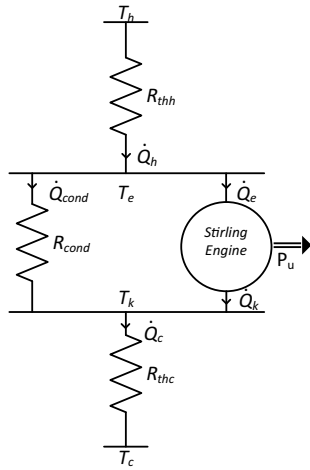


Fig. 3. Thermal model of one single phase of the double acting engine.

model validation. Finally, the equivalent electrical resistance for the losses in the exchanger defined as $R_i = \frac{\Delta p_i}{u_i}$, is given in Eq. (2):

$$R_i(u_i(t)) = a_i + b_i |u_i(t)| \quad (2)$$

- Comparing the thermal penetration depth ($\delta = \sqrt{k/(\rho c_p \omega)}$) to the hydraulic radius of the heat exchangers, the inertia of the gas cannot be neglected and is integrated to the model as inductors L_k and L_e in Fig. 2.
- The dynamic equilibrium equation is set for the mechanical moving parts (membranes plus beam spring) enclosing one expansion and one compression chamber. A constant capacitor C_p and inductor L_p account for the stiffness and the inertia respectively, whereas R_p represents the mechanical losses. It is worthy of note that compared to the proposed circuit in [14], the “mechanical” capacitance value C_p is fixed. Experimental evaluation of the spring behavior of the beams within the stroke range confirms their linear response. Section 3.2.1 details the experimental protocol.

The parameter description is summarized in Table 1. The analytical typical value of each component is given, excepted for the

mechanical damping, experimentally determined and pressure drops in exchangers which are identified with a comparison between the experiment and the model.

2.2. Thermal equilibrium modeling

The proposed EENM stands for the continuity and momentum equilibrium equations expressed for each defined chamber. As a consequence, the energy equilibrium equations are not taken into account. As a result, the assumed constant temperatures of the chambers are not related to the heat transfer from and to the heat sources. The following strategy details the integration of heat transfers.

The simple Newton law is used to account for the exchange between the gas in the chamber and the heat sink and source. Therefore two thermal resistances R_{thh} and R_{thc} are defined. The evolution of the heat transfer coefficients with the flow rate can be included. The characterization of the heat transfer coefficient in pulsating regime is a complex problem. As a first design stage, constant identified mean value of the global heat transfer will be preferred.

From a thermal point of view, a single phase of the double acting engine can be classically seen as the combination of four components, as shown in Fig. 3. The “inside” temperatures (T_e, T_k) values used in the EENM are determined by the heat transfers at the hot and cold sides with the heat sources at T_h and T_c respectively. It is modeled by the thermal resistance R_{thh} and R_{thc} (Fig. 3). The other crucial effect taken account is the thermal leakage between the hot to the cold side. It is described using the additional thermal resistance R_{cond} (Fig. 3).

From the scheme of Fig. 3, the energy conservation is given by the following equations:

$$\dot{Q}_h = \frac{(T_h - T_e)}{R_{thh}} = \dot{Q}_e + \dot{Q}_{cond} = \dot{Q}_e + \frac{(T_e - T_k)}{R_{cond}} \quad (3)$$

$$\dot{Q}_c = \frac{(T_k - T_c)}{R_{thc}} = \dot{Q}_k + \dot{Q}_{cond} = \dot{Q}_k + \frac{(T_e - T_k)}{R_{cond}} \quad (4)$$

where the heat flux $\dot{Q}_h, \dot{Q}_c, \dot{Q}_{cond}$ are given in Fig. 3. \dot{Q}_e, \dot{Q}_k can be identified as the expansion power and the compression power in the engine, because the transformations are supposed to be isothermal in the chambers using a perfect gas.

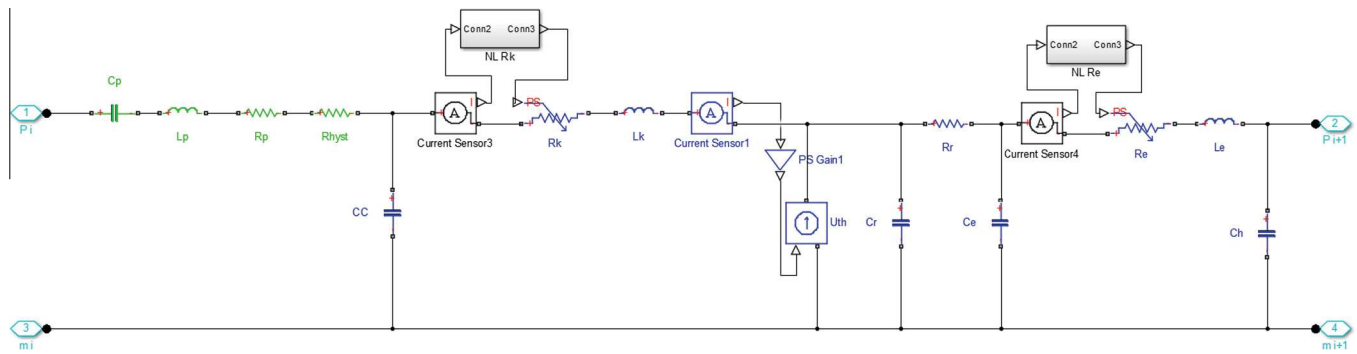


Fig. 4. EENM coded on MATLAB[®] for a single phase.

2.3. Resolution strategy

The EENM of the engine is coded in the Simscape Matlab[®] environment as shown in Fig. 4.

The evaluation of the feedback gain G in Fig. 2 and “PSGain 1” in Fig. 4 depends on the internal temperatures values. A first estimation of T_e and T_k can be obtained considering a stalled engine ($\dot{Q}_e = \dot{Q}_k = 0$). By doing this, the “static” heat flux \dot{Q}_s can be expressed as:

$$\dot{Q}_s = \frac{1}{R_{thh} + R_{cond} + R_{thc}} (T_h - T_c), \quad (5)$$

From equations Eqs. (3), (4) and Eq. (5), the inside “static” temperatures T_{es} and T_{ks} are given by Eqs. (6) and (7):

$$T_{es} = T_h - \frac{R_{thh}(T_h - T_c)}{R_{thh} + R_{cond} + R_{thc}} \quad (6)$$

$$T_{ks} = T_c + \frac{R_{thc}(T_h - T_c)}{R_{thh} + R_{cond} + R_{thc}} \quad (7)$$

From the “stalled” temperatures values T_{es} and T_{ks} , a first simulation is performed and time dependent evolutions of the variables (pressure, flow rate) are obtained. Then, the input power of the expansion chamber \dot{Q}_e , and the output power of the compression chamber \dot{Q}_k can be calculated. The values of T_e and T_k are then evaluated again after the current iteration i using Eqs. (6) and (7) (subscript ni). If the discrepancies between the new and the used values of the temperatures are greater than a given precision, one more iteration $i + 1$ is done again with the average values given by Eqs. (8) and (9):

$$T_{e_{i+1}} = \frac{T_{e_i} + T_{e_{ni}}}{2} \quad (8)$$

$$T_{k_{i+1}} = \frac{T_{k_i} + T_{k_{ni}}}{2} \quad (9)$$

The internal temperatures T_e and T_k are input variables for the EENM. Heat transfers at the expansion and compression chambers are output from the EENM. On the contrary, heat transfers are inputs of the thermal model and internal temperatures are output. Then, the iteration procedure given in Fig. 5 aims at the convergence of the two models based on the values of the internal temperatures.

The simulation is completed when the difference between the new calculated temperatures and the current is smaller than the difference ε which is typically $10^{-5}\%$. It takes about 17 iterations to converge.

It is worthy of note that, in order to ease the simulation procedure, a polynomial law is preferred compared to the definition of the equivalent resistance in the exchangers (Eq. (2)):

$$R_i(u_i(t)) = a_i + b'_i(u_i(t))^2 \quad (10)$$

The parameter b'_i is supposed to be constant in the range of studied volume flow rate. The main error on the loss power of this law is for low grade of u_i . But as the grades are low, the influence is negligible. On the rest of the range the error on the power is about 10%, which is considered as acceptable considering the assumptions.

3. Model validation

3.1. Prototype description

The prototype presented in [17] was modified and is used as a test bench (Fig. 6a). The main features of the prototype are recalled hereafter:

- A simple mechanism and assembly design has been targeted.
- A modular architecture enables it to be easily developed according to requirements. Every part is independent and can be replaced with another with different dimension or characteristic.
- As shown in Fig. 6c, heat exchangers are a pile of grids, so the exchange area could be changed removing layers, and the dead volume reduced plugging holes on each side of the exchanger.
- Pistons are replaced with membranes to avoid friction and reduce the production cost as high precision machining is not required.

The experimental settings are shown in Fig. 6. The heat source is generated by electrical resistors (Fig. 6b) whereas water cooling is a thermally regulated. One of the phases of the engine has been instrumented (Fig. 6b): an accelerometer is set on the moving part, pressure sensors have been implanted in the expansion and compression chambers, four thermocouples record the mean input and output temperatures of both heat exchangers (Fig. 6c). Two additional thermocouples measure the external heat source and cold sink temperatures.

All the data are collected thanks to a dSPACE[®] and postprocessed using Matlab[®]. The combination of the pressure sensors and the accelerometer allows the P – V diagram to be drawn and the power to be assessed eventually. The external sources temperatures and the mean temperatures in the expansion and compression chambers are available which authorize comparison with the numerical results.

3.2. Model parameters identification

3.2.1. Mechanical damping determination

The damping effect is a critical parameter in the free piston Stirling engines. Because of the great complexity of the damping ori-

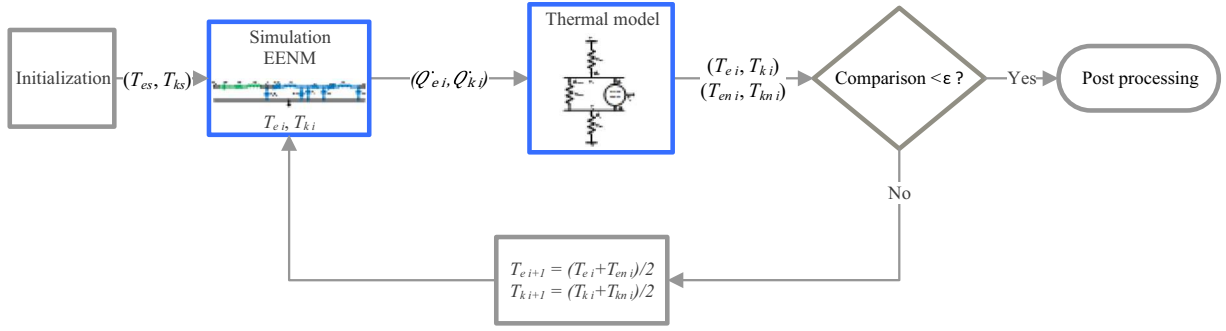


Fig. 5. Iteration process.

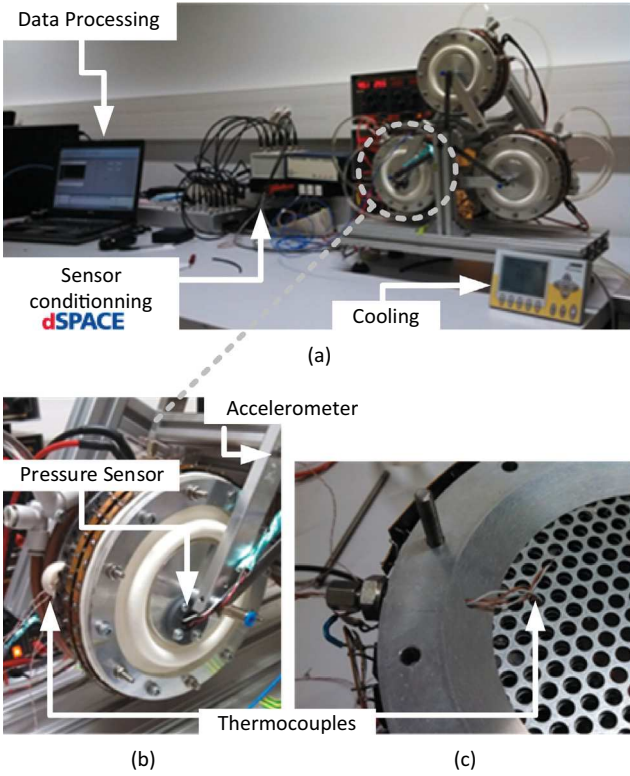


Fig. 6. (a) Global view of the experimental setup and (b and c) close up of the engine instrumentation.

gins, an experimental identification method has been chosen. The aim is to be able to give a range for the damping coefficient D used in R_p (see Fig. 2 and Table 1). Then, the assembly of two membranes, a spring and a rigid link has been isolated (number 1 in Fig. 1). This simple mechanical oscillator can then be experimentally analyzed. A simple viscous model is adopted though the step response is:

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{D}{2m}t} \sin\left(\sqrt{1 - \beta^2} \omega_0 t\right) \quad (11)$$

With D the damping ratio, m the mass of the rigid link, ω_0 the natural pulsation and $\beta = \frac{D}{2m\omega_0}$. As an accelerometer is used and only the exponential decrease is sought for, the acceleration step response can be expressed as:

$$\gamma(t) = A e^{-\frac{D}{2m}t} f(t) \quad (12)$$

With A a constant and $f(t)$ a function depending on time.

It is then possible from a series of data to know the damping ratio of the system. The D coefficient has been identified using a least square method to a value of about $5.5 \text{ N m}^{-1} \text{ s}$, as it is shown in Fig. 7, with an uncertainty of 6% with 7 measures.

Note that the same experimental tests have been used to evaluate the linearity of the beam response.

3.2.2. Nonlinear pressure drops and heat exchange coefficients identification

As it has been mentioned previously, a polynomial relationship is used to account for the pressure drops within the heat exchanger (Eqs. (2) and (10)). The isolation of the pressure losses is hardly possible so the $b_{e,k}'$ coefficients are identified as correlation parameters between the theoretical and experimental results. So are the global convective exchange coefficients h_c and h_h .

The comparison criteria are the mechanical operating variables (displacement amplitude amp , operating frequency f), the expansion chamber and compression chamber temperatures T_e and T_k and the calculated heat flux \dot{Q}_e and \dot{Q}_k .

The target function $e(b_e', b_k', h_c, h_h)$ is expressed using the retained comparison quantities calculating the cumulating difference between experimental and theoretical values as defined in Eq. (13):

$$e = \frac{|\dot{Q}_{c_{max}}^{exp} - \dot{Q}_{c_{max}}^{th}|}{\dot{Q}_{c_{max}}^{exp}} + \frac{|\dot{Q}_{e_{max}}^{exp} - \dot{Q}_{e_{max}}^{th}|}{\dot{Q}_{e_{max}}^{exp}} + \frac{|amp^{exp} - amp^{th}|}{amp^{exp}} + \frac{|f^{exp} - f^{th}|}{f^{exp}} + \frac{|T_e^{exp} - T_e^{th}|}{T_e^{exp}} + \frac{|T_k - T_k^{th}|}{T_k^{exp}} \quad (13)$$

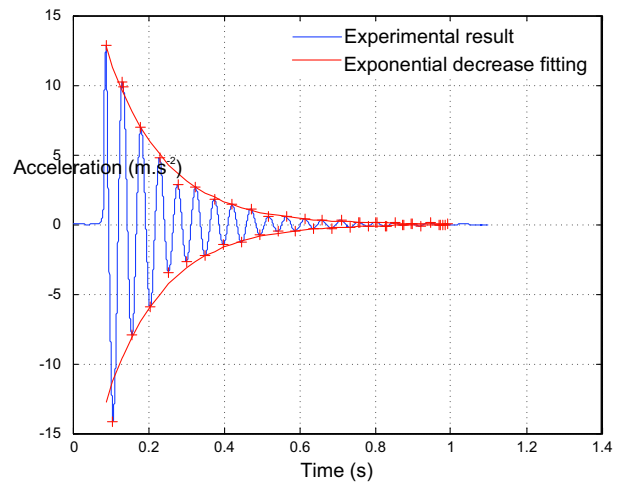


Fig. 7. Damping coefficient determination.

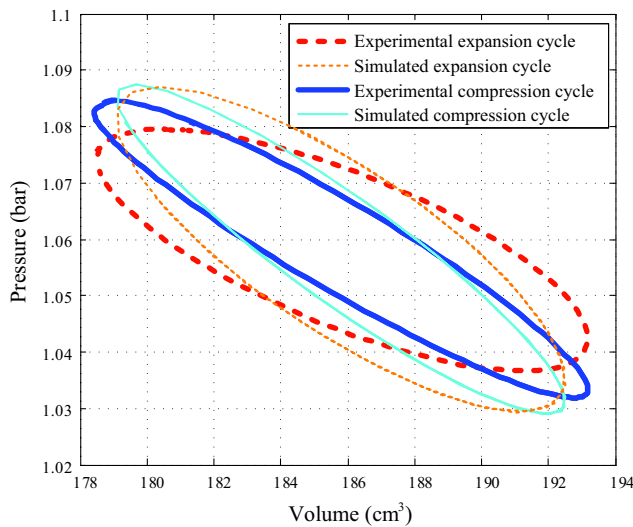


Fig. 8. P - V diagram.

The minimum of e is sought for different values of $b'_{e,k}$, h_c and h_h . This minimum is reached for: $b'_e = 2.9 \times 10^{10} \text{ Pa s m}^{-3}$ and $h_h = 10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ for the hot heat exchanger, $b'_k = 2.4 \times 10^{10} \text{ Pa s m}^{-3}$ and $h_c = 100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ for the cold heat exchanger. The heat exchange coefficient values comply with the expected range, even if a significant difference between the two sides. It can be explained by the fact that the heat exchange coefficients contain the global exchanges. The cooling is favored by the surface in contact with the outside which is useful. Whereas the heating is only on one surface (seen in Fig. 6b) and the others dissipate the heat because of an imperfect insulation.

Fig. 8 presents the experimental and theoretical PV diagram at $T_h^{exp} = T_h^h = 205.6 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_c^{exp} = T_c^h = 22.1 \text{ }^\circ\text{C}$ and $p_0 = 1 \text{ bar}$. It can be noticed that the variations of volume for the compression and the expansion chamber are identical either for the experiment or the simulation. That shows the symmetry of the chambers and the cinematic. The difference between the experiment and the simulation is due to the fact that the cost function is not directly linked to the volume, 5 other parameters are taken into account.

Table 2 gives the results on the outputs values. The correlation between the model and the experiment has a maximum relative error of 8.9% on the amplitude. The agreement is deemed to be good enough, so the identified parameters will be used to validate the model on a series of experimental tests.

The hot source temperature T_h and the mean pressure p_0 are varied to evaluate the accuracy of the model and the identified parameters. The comparison criteria are shown in Table 3.

Table 2
Experimental and simulation results comparison.

	Experimental value	Theoretical value	Difference (%)
T_h ($^\circ\text{C}$)	205.6	205.6	–
T_c ($^\circ\text{C}$)	22.1	22.1	–
\dot{Q}_h (mW)	Not measured	10,379	–
\dot{Q}_c (mW)	Not measured	9926	–
\dot{Q}_{cond} (mW)	Not measured	9098	–
\dot{Q}_e (mW)	1253	1279	2.1
\dot{Q}_k (mW)	–777	–843	8.5
amp (mm)	3.42	3.12	–8.9
f (Hz)	37.1	35.2	–5.1
T_e ($^\circ\text{C}$)	170.1	185.9	3.4
T_k ($^\circ\text{C}$)	24.0	24.0	0.0

It is worthy of note that the maximal difference is only 17.1% for the amplitude and 5.1% for the frequency of the engine. The maximal difference between experimental and theoretical heat flux is acceptable with a value of 26.2% for the compression chambers. Despite this error and because of the underlying simplifications, the model is considered accurate enough to be used for the study of the influence of different parameters for optimization purposes.

4. Optimization

In this part the influence of chosen parameters is theoretically studied. The dead volumes of the chambers, the oscillating mass and the heat transfers coefficients are chosen as optimization parameters. Another parameter could be the pressurization of the engine. As its influence is known in the engine performance [14], it will not be studied in detail here. Prior to these investigations, an exergetic analysis is performed to weight the major sources of losses. To simulate the conversion of the mechanical to electrical conversion, a resistance has been added in the EENM. Its value correspond to an electromagnetic converter, with a force factor of 9.5 N/A, studied in [21] and a load resistance of 100 Ω .

All simulations are made with the same conditions: $T_h = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_0 = 1 \text{ bar}$.

4.1. Energy and exergy analysis

The energy and exergy analysis are performed to characterize the system performance. The considered operating conditions and resulting mechanical and thermal powers are given in Table 4. They are obtained from theoretical simulations of an optimized engine design exhibiting slightly better performances than the experimental engine: reduction of dead volume of the chambers (from 100 to 50 cm^3), oscillating mass of 1.6 kg instead of 410 g and doubling of the thermal insulation. These values are obtained in the following sections, represented by a red¹ circle in Figs. 11–13. Nevertheless, the analysis' outcomes are representatives to define preferred optimization routes.

The model allows considering the Stirling engine as two imbricated systems: the “Gas System” (GS) and the “Whole System” (WS):

- The GS is related to the working fluid of the Stirling engine flowing back and forth between the expansion and the compression chambers. Within the GS, dissipative phenomena are related to viscous dissipation (pressure drops) in the two heat exchangers and in the regenerator and to the gas spring hysteresis losses in the swept volumes namely the expansion and compression chambers [16].
- The WS, in addition, includes the mechanical dissipation of the membranes, the heat transfer from the sources to the working gas and the thermal transfer from the hot source to the cold one.

The energy and exergy analysis on both systems allow characterizing the internal operating performances (when the GS is considered), as the global performances of the Stirling engine coupled to its heat sources (WS considered). Sankey and Grassmann diagrams [2] are derived to clearly underline the internal dissipations from the external ones.

4.1.1. Sankey diagram

Sankey diagrams are used to visualize energy flow [2]. They are established here for both the GS and the WS systems.

¹ For interpretation of color in Figs. 11–13, the reader is referred to the web version of this article.

Table 3
Correlation results.

T_h (�C)		210.2		208.4		206.3		205.6	
Pressure (bar)		1.080		1.070		1.054		1.015	
amp (mm)	Th	3.78		3.46		3.08		3.12	
	Exp	4.44	–14.9%	3.87	–10.6%	3.72	–17.1%	3.42	–8.9%
f (Hz)	Th	35.50		35.37		35.2		35.23	
	Exp	36.9	–3.7%	36.97	–4.3%	36.88	–4.6%	37.12	–5.1%
\dot{Q}_e (mW)	th	1926		1597		1247		1279	
	exp	2107	–8.6%	1612	–1.0%	1602	–22.2%	1235	2.1%
\dot{Q}_k (mW)	th	–1273		–1054		–822		–843	
	exp	–1273	0.0%	–835	–26.2%	–880	6.7%	–777	8.5%

Table 4
Operating conditions and resulting energy flow in the Stirling engine.

Variable	Value	Unit	Variable	Value	Unit
T_h	473.15	K	P_{ex}	32.5	W
T_e	401.55	K	P_{co}	26.6	W
T_k	308.26	K	P_u	5.9	W
T_c	293.15	K	P_{elec}	0.615	W
p_0	1.01	Bar	P_m	4.00	W
amp	10.02	Mm	P_{hyst}	1.27	W
f	19.11	Hz	P_e	1.73	W
			P_k	0.305	W
			P_r	0.046	W
			P_{cond}	5.23	W

Gas system (GS):

The energy balance for the GS is established with respect to the electrical analogy model presented in Fig. 2. Taking advantage of the isothermal assumption in the expansion and compression chambers and the perfect gas assumption, the mechanical power transferred to the gas equals the thermal flow received from the heat exchanger. The energy balance of the GS is thus given by Eq. (14):

$$\dot{Q}_h = P_e + P_r + P_k + P_{hyst} + P_{co} + \dot{W}_p = P_e + P_r + P_k + P_{ex} \quad (14)$$

The heat flow delivered by the GS to the cold source is:

$$\dot{Q}_c = P_e + P_r + P_k + P_{hyst} + P_{co} \quad (15)$$

This description is in accordance with the first law of thermodynamic applied to a thermal engine: $\dot{W}_p = \dot{Q}_h - \dot{Q}_c$. The Sankey diagram of the GS derived from this description is given in Fig. 9. For the sake of clarity, the width of the arrows is not shown proportionally to the flow quantity.

The GS efficiency is thus derived as: $\eta_{GS} = \frac{\dot{W}_p}{\dot{Q}_h} = 13.3\%$ whereas the Carnot efficiency is: $\eta_{CS}^C = 1 - \frac{T_e}{T_k} = 23.2\%$.

Then, the GS efficiency η_{GS} amounts to 57.3% of the Carnot efficiency, meaning a rather correct operating system.

Whole system (WS):

On the one hand, thermal transfer from the sources to the gas has to be considered when dealing with the WS, as presented in Fig. 9. Because of thermal leakage from the hot source to the cold sink, the total heat flow taken from the hot source is thus given by Eq. (16) hereafter:

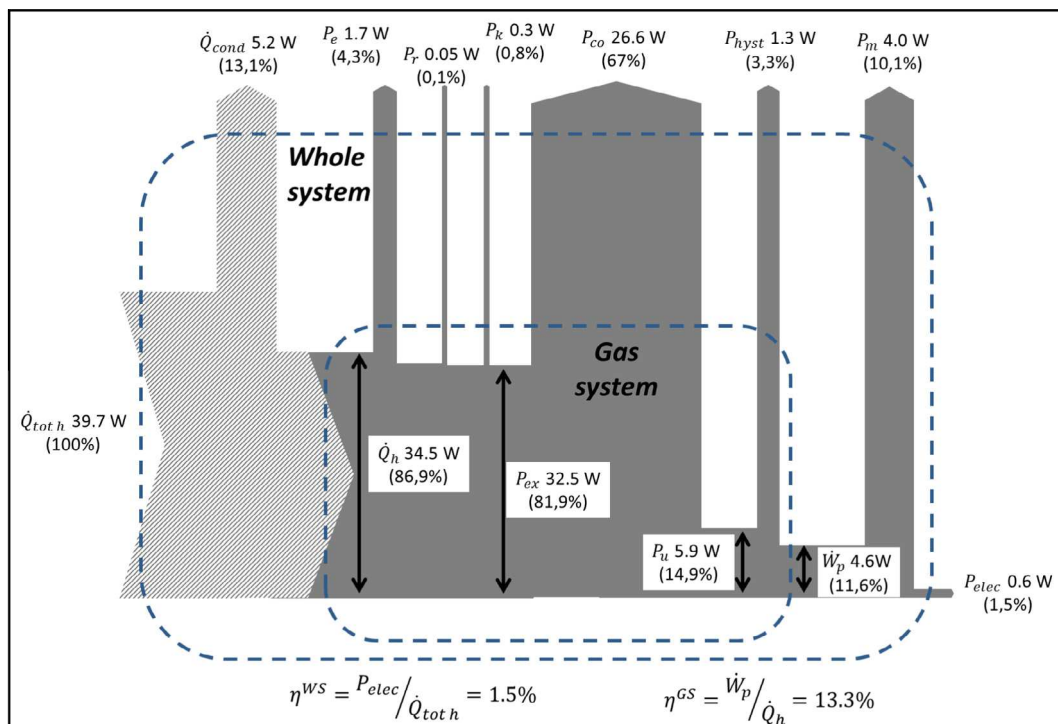


Fig. 9. Sankey diagram of the Stirling engine.

$$\dot{Q}_{tot\ h} = \dot{Q}_h + \dot{Q}_{cond} \quad (16)$$

On the other hand, the mechanical dissipation related to the membrane material reduces the utile output power delivered by the engine. Assuming that this mechanical power is dissipated to the cold sink, the total heat flow delivered to the cold sink is:

$$\dot{Q}_{tot\ c} = \dot{Q}_c + \dot{Q}_{cond} + P_m \quad (17)$$

The Sankey diagram of the WS derived from this description is also shown in Fig. 9. The WS overall efficiency is:

$$\eta_{WS} = \frac{P_{elec}}{\dot{Q}_{tot\ h}} = 1.51\%.$$

The Carnot efficiency is evaluated as: $\eta_{GS}^c = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 38.1\%$.

The Carnot efficiency of the WS is higher than that of the GS because of the thermal resistances between the source temperatures and the gas (R_{thh} and R_{thc} in Fig. 3) that decrease the temperature potential of the system. However, the WS efficiency is notably lower than that of the GS, as additional dissipation phenomena are considered. From this first analysis, it can be concluded that the Stirling engine performance is mainly limited by the external dissipation phenomena: thermal transfer from the sources to the gas and mechanical dissipation in the membrane.

4.1.2. Grassmann diagram

Grassmann diagrams are used to describe exergy flow in a system [2]. The exergy is defined as: $Ex = H - T_0S$ and represents the maximal work available from a system in an environment at constant temperature T_0 .

By definition, the exergy flow associated to a mechanical work flow $\dot{E}x_p$ equals this mechanical work flow, and the exergy flow associated to a heat flow $\dot{E}x_Q$ at temperature T has to be weighted by the Carnot factor. They are defined as:

$$\dot{E}x_p = P \quad \text{and} \quad \dot{E}x_Q = \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (18)$$

The exergy efficiency η_{Ex} for a thermal engine delivering a useful work flow \dot{W}_u from a thermal flow \dot{Q}_h taken from a hot heat source at temperature T_h is defined as:

$$\eta_{Ex} = \frac{\dot{E}x_{W_u}}{\dot{E}x_{Q_h}} = \frac{\dot{W}_u}{\dot{Q}_h \left(1 - \frac{T_0}{T_h} \right)} \quad (19)$$

In the same way, the second law efficiency $\varepsilon^{2nd\ law}$ for a thermal engine working at hot source temperature T_h and cold sink temperature T_c , is defined as:

$$\varepsilon^{2nd\ law} = \frac{\eta}{\eta^c} = \frac{\dot{W}_u}{\dot{Q}_c \left(1 - \frac{T_c}{T_h} \right)} \quad (20)$$

The environment temperature T_0 is chosen equal to the heat sink temperature T_c so that, in this case, the exergy efficiency η_{Ex} corresponds to $\varepsilon^{2nd\ law}$.

Gas system (GS):

Considering the GS, the exergy flow diagram is established in Fig. 10. The exergy flow at the inlet $\dot{E}x_{Q_h}$ is the exergy flow associated to the heat flow transferred from the hot heat source to the gas at temperature T_e . The internal mechanical losses P_e , P_r , P_k and P_{hyst} lead to exergy destruction $\dot{E}x_{P_e}^d$, $\dot{E}x_{P_r}^d$, $\dot{E}x_{P_k}^d$ and $\dot{E}x_{P_{hyst}}^d$ respectively. The exergy flow $\dot{E}x_{Q_c}$ associated to the heat flow \dot{Q}_c released from the gas at temperature T_k to the cold sink is calculated as follow:

$$\dot{E}x_{Q_c} = \dot{Q}_c \left(1 - \frac{T_k}{T_c} \right) \quad (21)$$

Finally, the useful exergy flow released by the GS is $\dot{E}x_{W_p} = \dot{W}_p$. For the considered operating conditions, the exergy efficiency reached 49.3%, meaning a good operation of the GS. The exergy efficiency equals the intrinsic second law efficiency at a value of 57.3% when the environment temperature equals the internal cold temperature of the GS T_k . This value is in agreement with the value found in literature for air oscillating engines in the range of 40–60%. That is to say, almost half of the potential useful work of the GS is lost because of viscous dissipation and gas compressibility.

Whole system (WS):

When considering the WS, additional dissipation phenomena have to be taken into account. The total exergy flow $\dot{E}x_{Q_{tot\ h}}$ received by the WS corresponds to the heat flow $\dot{Q}_{tot\ h}$ taken from the heat source at temperature T_h . A part of this flow is directly dissipated to the cold heat sink via the thermal conduction resistance R_{cond} in parallel to the engine (Fig. 3), leading to the exergy destruction $\dot{E}x_{Q_{cond}}^d$. Thermal transfer through the hot thermal resistance R_{thh} results in exergy destruction $\dot{E}x_{Q_h}^d$ because of the temperature decrease from the hot heat source T_h to the hot gas temperature T_e . In the same way, the exergy flow $\dot{E}x_{Q_c}$ associated to the heat flow \dot{Q}_c released from the gas at temperature T_k to the cold sink at temperature T_c is fully destroyed, resulting in $\dot{E}x_{Q_c}^d$. Finally, the mechanical dissipation in the membrane also results in exergy destruction $\dot{E}x_{P_m}^d = P_m$. The resulting exergy flow for the WS is reported in Fig. 10.

The exergy efficiency drops to only 4% for the WS (compared to almost 50% for the GS). This result highlights the poor performances of the global system, mainly caused by weak coupling between the internal gas system and its heat sources. The main exergy destructions are associated to mechanical dissipation in the membrane (27.5% of the total exergy destroyed), and to heat transfer from the hot source temperature T_h to the expansion chamber temperature T_e (around 26% of the total exergy destroyed). Summing the thermal and the viscous dissipations related to the hot heat exchanger gives an exergy destruction of 5.5 W, that is to say 37.8% of the total exergy destroyed.

4.1.3. Optimization routes

This exergy analysis eases to identify the main dissipation phenomena in the system and allows defining optimization routes:

- (i) Thermal leakage from the heat source to the heat sink results in exergy destruction $\dot{E}x_{Q_{cond}}^d$. This dissipation could be decreased by increasing the thermal insulation (increasing $R_{th\ cond}$). Consequently, the effect of the conduction resistance will be studied.
- (ii) Gas spring hysteresis results in additional exergy destruction $\dot{E}x_{P_{hyst}}^d$. General recommendations to lessen this loss are to keep the volume ratio small and minimize the wetted area. However, the increase of dead volumes is usually associated to a detrimental effect on the performance of the engine and its efficiency especially. In the case of free piston engine, the modification of the dead volume impacts the operating frequency as the chamber can be seen as gas springs for the mechanical oscillators. In the same way, the operating frequency can be modified by tuning the mass and spring constants. The complex coupling between the dead volume, the operating frequency and the inferred hysteresis and pressure drop losses calls for dedicated analysis.
- (iii) Heat exchangers thermal efficiency is an important design parameter. Though, because of the simple proposed model, they will not be studied as a more detailed description of these complex phenomena is required to aim at realistic conclusions.

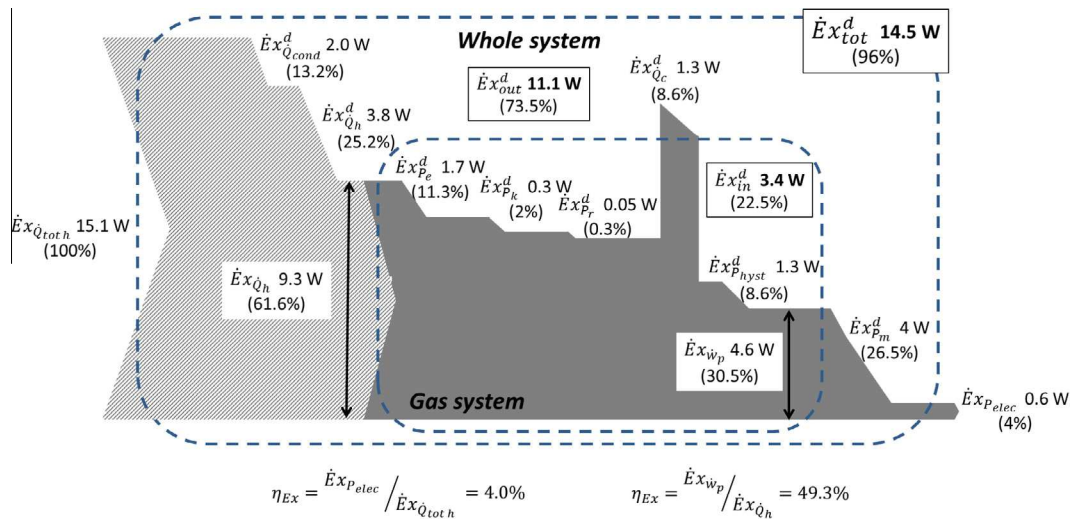


Fig. 10. Grassmann diagram of the Stirling engine.

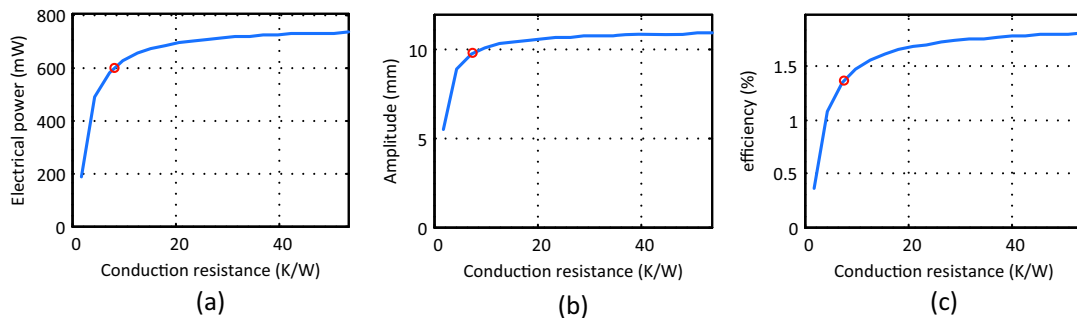


Fig. 11. Conduction resistance influence.

4.2. Influence of the conduction resistance

In this part, the effect of the conduction between the two sides of the engine is studied. The range of variation of R_{cond} is chosen to sweep the significant variation of the performance. For the design of a new engine, only a small range is tough to be relevant, typically from 0.1 to 3 times the initial value which corresponds to a resistance varying between 1.8 and 53 K W^{-1} . Fig. 11 shows the results. The chamber volume is 50 cm^3 and natural frequency has been reduced to 7 Hz by multiplying the initial mass by 4. It can be noticed that the frequency is constant whatever the value of the resistance. As expected, the performance increases with the insulation. From 40 K W^{-1} optimal performances are considered to be reached. In the full range, the efficiency rises from 0.3% to 1.8%. The multiplication of the efficiency by a factor 6, confirms the drastic importance of the insulation which was expected regarding the exergetic analysis presented in the previous section.

4.3. Influence of the dead volumes

As a classical result, it appears that the dead volumes are critical parameters for the performance of the engine. Still, the effect of the dead volume in free piston Stirling engine is complex due to the strong coupling between the thermodynamic and dynamic. Indeed, the dead volume modified the operating frequency of the engine. Hereafter, the influence of the chambers' dead volume is studied. This study has been done by adding an equivalent resistance which represents the mechanical to electrical energy conversion, the produced power is noted P_{elec} . Chambers' dead volumes is the volume

between the exchangers and the membrane when it is the closest to it, it is calculated as: $V_d = V_{d0} - \frac{amp}{2} * A_p$, with V_{d0} the dead volume with flat still membranes and A_p the area of the moving part of the membrane. Both chamber volumes have been varied in the same time with the same value. Once again, the range of variation is based on realistic dimensions of a design space. Because of the symmetry of the engine geometry, and for simplification, the variation is supposed to be the same for the cold and the hot chambers. Fig. 12 shows the obtained results.

With this survey, it can be seen that a reduction of the dead volume leads to a rise of all the relevant variables: the useful power (Fig. 12a), the amplitude (Fig. 12b), the frequency (Fig. 12c) and the efficiency (Fig. 12d).

4.4. Influence of the natural frequency of the mechanical oscillator

The stiffness of the beam spring is chosen to modify the frequency of the oscillator. The variation range has been chosen in order to describe the conditions where the engine operates. Fig. 13 shows the results of the study. Here the volume of the chamber has been reduced to 50 cm^3 with respect to the previous survey. This volume can be reach by dividing by 2 the volume of the chambers.

The results underline the role of the pressure drop and hysteresis loss. The higher the frequency is, the more important are the viscous dissipations. With the actual physical parameters, the limit frequency is 19 Hz. Above this value, the generated power is not enough to compensate losses. Decreasing the operating frequency to 5 Hz allows the output power to be multiplied by 1.3.

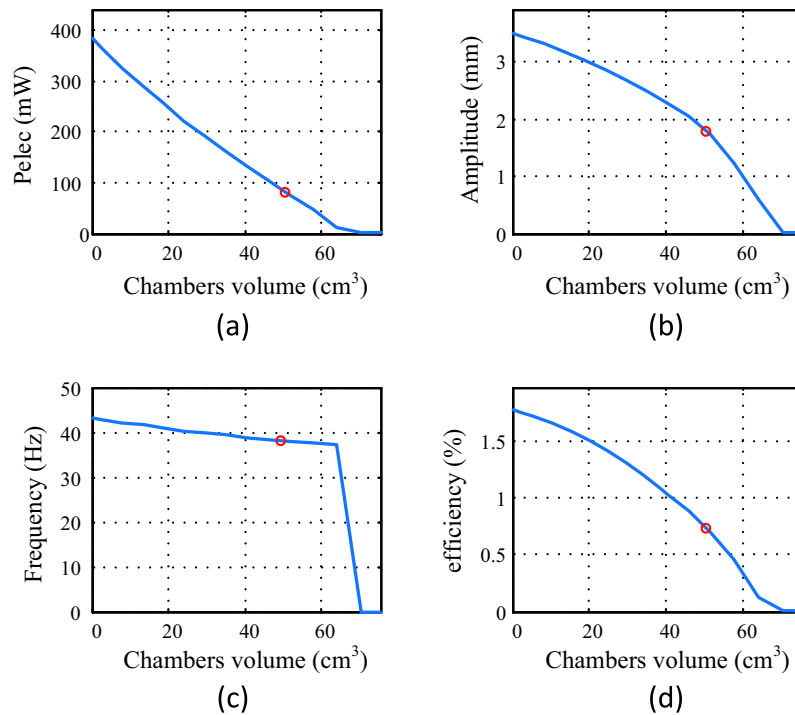


Fig. 12. Dead volume influence.

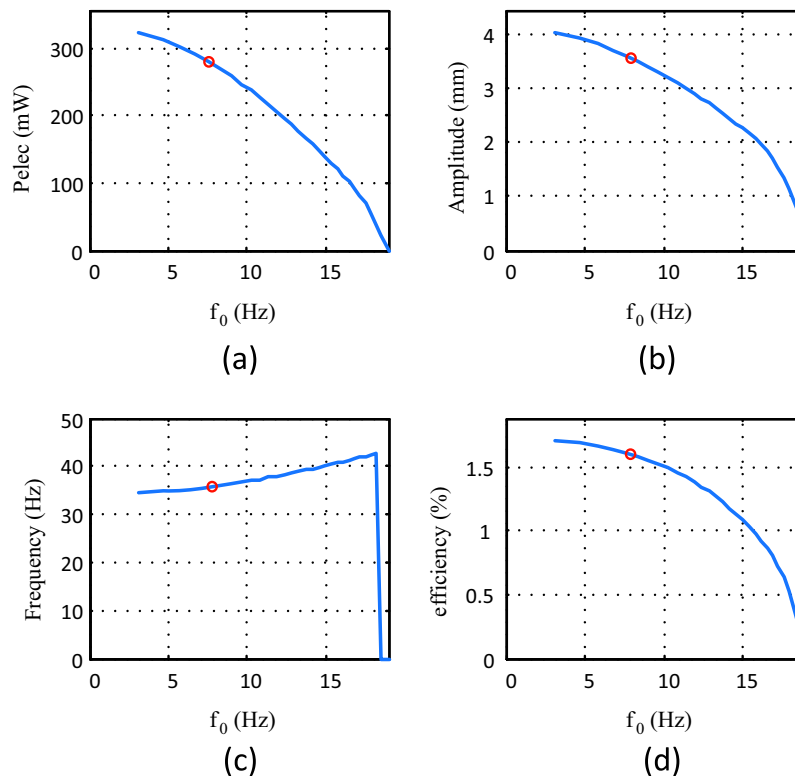


Fig. 13. Influence of the natural frequency.

5. Conclusion

An improvement of a previous Stirling engine model has been done, taken into account the non-linear pressure losses, the gas inertia and the thermal exchanges with the external heat sources. It has been validated using experimental data from a fully

instrumented prototype. Then, the influence of different parameters such as the dead volume in the chambers, the oscillating mass and the performance of the exchangers have been studied.

Three main optimization parameters have been underlined. For the realization of a new engine, it can easily be possible to reduce the dead volume the chamber, to raise the resonance frequency of

the mechanical part, with reducing the stiffness of the springs or raise the mass of the mechanical parts.

Other classical routes are possible: the pressurization of the engine would lead to enhanced performances but required architectural modification. With realistic values, as chamber volume of 50 cm³, natural frequency of 5 Hz, a conduction resistance rise to 8.96 K W⁻¹ and a pressurization of 3 bar, the electrical power is expected to be 6 W for each phase, which means a total output power of 18 W.

Energy and exergy analyses allow highlighting the main dissipation phenomena in the system. The results show rather good exergy efficiency of the internal system of 49.3% that falls to only 4% when considering the system coupled to its heat sources. Main dissipations are related to the weak thermal coupling between the internal gas system and its sources. By the way, the next step with the model will be the integration of a finer model for the regenerator and the heat exchangers to better take into account heat transfer dissipations in the system. From now regenerator is supposed to be perfect from a thermal point of view. The influence of the heat exchangers on the performances of the engine has to be carefully studied.

Acknowledgements

This study has been partly funded by the “Région Rhône-Alpes” and by the French National Research Agency (ANR) under Grant no. ANR-12-SEED-0005-01 (MISTIC Project).

References

- [1] Bianchi M, De Pascale A. Bottoming cycles for electric energy generation: parametric investigation of available and innovative solutions for the exploitation of low and medium temperature heat sources. *Appl Energy* 2011;88(5):1500–9.
- [2] Broberg Viklund S, Johansson MT. Technologies for utilization of industrial excess heat: potentials for energy recovery and CO₂ emission reduction. *Energy Convers Manag* 2014;77:369–79.
- [3] Tchanche BF, Lambrinos G, Frangoudakis A, Papadakis G. Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles – a review of various applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15(8):3963–79.
- [4] Ziviani D, Beyene A, Venturini M. Advances and challenges in ORC systems modeling for low grade thermal energy recovery. *Appl Energy* 2014;121:79–95.
- [5] Chen H, Goswami DY, Stefanakos EK. A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(9):3059–67.
- [6] Nemir D, Beck J. Scaling considerations for thermoelectric generators. <www.txlgroup.com> [accessed 15.07.14].
- [7] Reddy BVK, Barry M, Li J, Chyu MK. Thermoelectric-hydraulic performance of a multistage integrated thermoelectric power generator. *Energy Convers Manag* 2014;77:458–68.
- [8] Thombare DG, Verma SK. Technological development in the Stirling cycle engines. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12(1):1–38.
- [9] Kongtragool B, Wongwises S. A four power-piston low-temperature differential Stirling engine using simulated solar energy as a heat source. *Sol Energy* 2008;82(6):493–500.
- [10] Finkelstein T, Organ AJ. *Air Engines* 2001.
- [11] Shuttleworth R, Boukhanouf R. Improvement in Stirling engine with flexible diaphragms. Patent WO/2002/0271762002; 2002.
- [12] Der Minassians A, Sanders SR. Multiphase Stirling engines. *J Sol Energy Eng* 2009;131(2):021013.
- [13] Der Minassians A. Stirling engines for low-temperature solar-thermal-electric power generation 2007.
- [14] Martini W, editor. Stirling engine design manual. NASA; 1983.
- [15] Formosa F, Despesse G. Analytical model for Stirling cycle machine design. *Energy Convers Manag* 2010;51(10):1855–63.
- [16] Urieli I, Berchowitz D. Stirling cycle engine analysis 1984.
- [17] Formosa F, Badel A, Lottin J. Equivalent electrical network model approach applied to a double acting low temperature differential Stirling engine. *Energy Convers Manag* 2014;78:753–64.
- [18] Solanki R, Mathie R, Galindo A, Markides CN. Modelling of a two-phase thermofluidic oscillator for low-grade heat utilisation: accounting for irreversible thermal losses. *Appl Energy* 2013;106:337–54.
- [19] Swift GW, Garrett SL. Thermoacoustics: a unifying perspective for some engines and refrigerators. *J Acoust Soc Am* 2003;113(5):2379.
- [20] Nam K, Jeong S. Novel flow analysis of regenerator under oscillating flow with pulsating pressure. *Cryogenics (Guildf)* 2005;45(5):368–79.
- [21] Yu Z, Saechan P, Jaworski AJ. A method of characterising performance of audio loudspeakers for linear alternator applications in low-cost thermoacoustic electricity generators. *Appl Acoust* 2011;72(5):260–7.



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech



First steps towards a constructal Microbial Fuel Cell



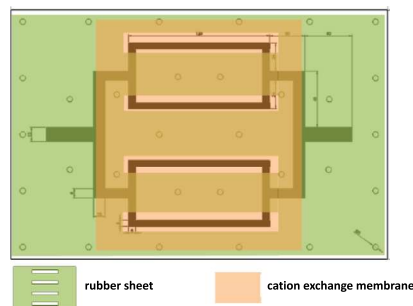
Guillaume Lepage¹, Gérard Perrier*, Julien Ramousse, Gérard Merlin

Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement, CNRS UMR 5271, Université de Savoie, Polytech Annecy-Chambéry, 73376 Le Bourget du Lac, France

HIGHLIGHTS

- A constructal-inspired approach is tested in a 2D double chamber MFC prototype.
- Regular and singular pressure drops are considered for the entropy generation.
- The determination of entropy generation allowed the fluid distribution optimization.
- Stability and robustness of the bioelectrochemical system are shown up to 10 weeks.
- The potential of the constructal approach in MFC is shown.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 January 2014
 Received in revised form 24 March 2014
 Accepted 25 March 2014
 Available online 2 April 2014

Keywords:

Microbial Fuel Cell
 Bioelectrochemical system
 Entropy generation
 Constructal design

ABSTRACT

In order to reach real operating conditions with consequent organic charge flow, a multi-channel reactor for Microbial Fuel Cells is designed. The feed-through double chamber reactor is a two-dimensional system with four parallel channels and Reticulated Vitreous Carbon as electrodes. Based on thermodynamical calculations, the constructal-inspired distributor is optimized with the aim to reduce entropy generation along the distributing path. In the case of negligible singular pressure drops, the Hess–Murray law links the lengths and the hydraulic diameters of the successive reducing ducts leading to one given working channel. The determination of generated entropy in the channels of our constructal MFC is based on the global hydraulic resistance caused by both regular and singular pressure drops. Polarization, power and Electrochemical Impedance Spectroscopy show the robustness and the efficiency of the cell, and therefore the potential of the constructal approach. Routes towards improvements are suggested in terms of design evolutions.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Reducing the environmental impact of human activities together with contributing to energy production with the help of natural entities is a challenge that is becoming a reality with the recent development of Microbial Fuel Cells (MFCs). MFCs are able to reduce organic charge in wastewater. They simultaneously and

directly produce electrical energy, although still in limited quantities at the present time (Rabaey and Verstraete, 2005; Logan et al., 2006; Logan and Regan, 2006; Kim et al., 2007; Lovley, 2008; Rinaldi et al., 2008; Watanabe, 2008; Du et al., 2007; Oliveira et al., 2010). Organic wastes and wastewaters are among the most sustainable and cost-effective feedstocks for MFCs (Hawkes et al., 2010). Practical implementation in wastewater treatment plants can now be considered, however some technological, microbiological and economic challenges are to be solved (Rozendal et al., 2008; Oh et al., 2010).

The reactor design is one of the key features for wastewater depollution and electricity production efficiency. One approach

* Corresponding author. Tel.: +33 4 79 75 86 26; fax: +33 4 79 75 86 42.

E-mail address: gerard.perrier@univ-savoie.fr (G. Perrier).

¹ Present address: Naturamole, ZA du Villaret, 38350 Susville, France.

consists in observing and copying Nature's great successes in minimizing resistances and optimizing mass and energy transfers; treelike shapes in the vegetable world or in lungs' bronchi and alveoli architecture in physiology are examples.

Based on these observations, the constructal approach was initially developed in order to improve heat transfers (Bejan, 1997). This approach has been used for solving flow distribution problems by optimizing branching, lengths and diameters ratios in two or three dimensions (Wechsato et al., 2002; Tondeur and Luo, 2004; Luo and Tondeur, 2005). This concept can be applied to various systems, among them fuel cells (Liu et al., 2010). The geometry of water or gas delivery channels can be tackled by simulation thanks to this approach (Ramos-Alvarado et al., 2012; Arvay et al., 2013).

To our knowledge, this is the first time that the design of a MFC is undertaken via a constructal or similar approach (Lepage et al., 2011). Tsan et al. (2011) studied the effect of biometrics flow channels with various obstacles in a rumen MFC at different Reynolds numbers. The presence of obstacles provides better mixing and standardization of the flow together with power output enhancement. In the early times of MFCs, Min and Logan (2004) tested the ability of a single channel flat plate air–cathode MFC.

In the present work, the constructal approach is used in a feed-through MFC as a tool to improve mass and energy transfers by decreasing the pressure loss between the input and the output of the system. As a first step, a two-dimensional system with four parallel channels is described. The double chamber system is run with Reticulous Vitreous Carbon (RVC) as electrode material under continuous flow. Polarization and power curves are presented, together with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analyses for a broad description of the system.

2. Methods

2.1. Calculations

The constructal approach is a recent theory aiming at improving systems efficiencies by minimizing entropy generated by mass transfer resistances. This approach is particularly well adapted to the study of flow distribution and collection problems in multichannel reactors. It appears of high interest for the geometrical optimization in the case of Microbial Fuel Cells, because of the high resident time that is needed in the reaction chamber. By the way, the resort to multichannel reactors should help managing high organic flows in future compact microbial reactors.

For Hagen–Poiseuille flows, the hydraulic resistance Rh_i caused by a regular pressure drop ΔP_i^{reg} in a tube of diameter D_i and length L_i is written as:

$$Rh_i = \frac{\Delta P_i^{reg}}{\dot{m}_i} = \frac{128\nu}{\pi} \frac{L_i}{D_i^4} \quad (1)$$

where \dot{m}_i is the mass flow in kg s^{-1} and ν the kinematic viscosity in Pa s when the geometric variables are expressed in meters (SI units).

In the case of rectangular channels (width w_i and depth d_i), the hydraulic diameter Dh_i is used to assimilate the section to that of a circular channel through the relation:

$$Dh_i = 4 \frac{A_i}{P_i} = 2 \frac{w_i \cdot d_i}{w_i + d_i} \quad (2)$$

with being the channel cross section area and P_i the wet perimeter.

For right angles and bifurcations the singular pressure drops ΔP_i^{sing} have to be taken into account by the addition of an equivalent length $L_{eq,i}$:

$$L_{eq,i} = \frac{K_i^{sing} D_{h,i}}{64/Re_i} \quad (3)$$

with Re_i the Reynolds number. K_i^{sing} is the singular pressure drop coefficient. According to fluid mechanics literature (Idelchik, 2008) and to basic experiments, this parameter is set to 1.13 for right angles and 1.57 for tees. Thus, the global hydraulic resistance caused by the regular and singular pressure drops in a tube of diameter Dh_i and length L_i can be written:

$$Rh_i = \frac{\Delta P_i^{reg} + \Delta P_i^{sing}}{\dot{m}_i} = \frac{128\nu}{\pi} \frac{(L_i + L_{eq,i})}{Dh_i^4} \quad (4)$$

In the case where $\Delta P \ll P$ and after linearization, ρ being the density of the fluid, the associated generated entropy S_i in the tube i is expressed as (in W K^{-1}):

$$S_i = \frac{\Delta P_i \dot{m}_i}{\rho T} = \frac{Rh_i \dot{m}_i^2}{\rho T} \quad (5)$$

The goal is optimal flow network design by minimizing entropy generation along the flow path. In the case of negligible singular pressure drops, this leads to the Hess–Murray law that links the length and the hydraulic diameter of one given channel to the following one (Wechsato et al., 2002):

$$\frac{L_i}{L_{i+1}} = \frac{Dh_i}{Dh_{i+1}} = 2^{-1/3} \quad (6)$$

Let us now consider the flow network of Fig. 1, corresponding to a four-channel distributor (or collector), the approach developed here for the distributor being applicable to the collector with the help of symmetry considerations.

In this distribution scheme, Q^{tot} being the global flow at both the inlet and the outlet, the electrolyte volumetric flows Q_i through the subsequent channels are interconnected by:

$$Q_5 = Q^{tot}, Q_4 = Q_3 = Q^{tot}/2 \text{ and } Q_2 = Q_1 = Q^{tot}/4 \quad (7)$$

2.2. Design

A first prototype of a Microbial Fuel Cell inspired from the constructal theory has been dimensioned in order to highlight system efficiency gain in multichannel reactors and to validate the approach (Fig. 2). Optimal design was not able to be reached in this first stage because of technical limitations (square sections, constant depth and right angles). However, in a first approximation, channels lengths and square section sides are set using Hess–Murray law and rounded to the next millimeter. The reported dimensions in Table 1 show that the Hess–Murray ratio is well preserved for widths and lengths in every fork. It is then believed that the principle of the constructal approach remains the connecting thread for this first attempt in MFCs.

As the reactive area of the system is related to channel 1, its length L_1 was chosen to ensure a sufficient residence time for the electrolyte in the reaction chamber. Indeed, in such living systems,

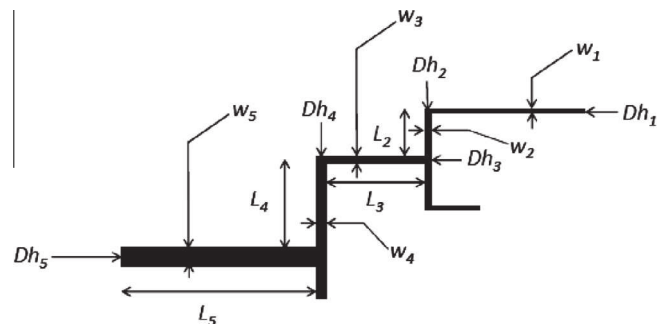


Fig. 1. Principle of the constructal series. Dh_i are the hydraulic diameters and w_i and L_i are respectively the widths (equal to the depths) and the lengths for each fork.

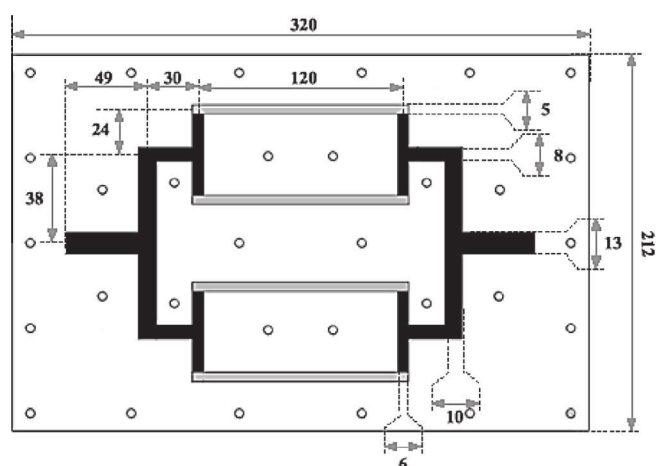


Fig. 2. Top view of the constructal plate with engraving dimensions in mm. In gray: the 8-mm-depth channels with electrodes on their bottom. In black: the 5-mm-depth distributing and collecting ducts. The circles represent the drill holes for clamping bolts.

the bio-kinetic processes are quite long (regarding to the acetate removal rate (Zeng et al., 2010)). The volumetric flow Q_1 in the reactive channels imposes a minimal channel length L_1 of 120 mm in our case of a square section area $A_1 = w_1 \cdot d_1 = (510^{-3})^2 \text{ m}^2$, with a residence time of about 30 s.

As seen in Fig. 2, the prototype is a flat double-chamber reactor consisting of four parallel channels. The series of the distributor, channels and collector are identically engraved on two facing 20 mm-thick PMMA plates. For practical manufacturing reasons, the depth is kept constant at 5 mm, except for the four linear channels (depth 8 mm) that are intended to receive the 3 mm-thick electrode materials at their bottom.

The following experimental conditions for the dimensional calculations to be getting started then apply: $Q^{tot} = 6.7 \text{ ml min}^{-1} = 1.12 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; $w_1 = d_1 = Dh_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ m}$; $L_2 = 24 \times 10^{-3} \text{ m}$.

Together with the dimensional characteristics of the prototype, Table 1 gives the hydraulic resistances and entropy generations calculated for each channel of the cell for the actual case, for a basic case (square sections with constant widths and depths) and for a quasi-ideal case. The quasi-ideal case is considered using Hess–Murray law (ideal), but does include singular pressure drops due to bifurcations and right angles.

Note that in the quasi-ideal case, generated entropy is almost constant for all parts i , with a mean value of $2.4 \times 10^{-12} \text{ W K}^{-1}$. The entropy generated in our prototype is still 2.7 times higher than that in the quasi-ideal case, but presents a significant gain of 2.9 as compared to the case of a constant square section of $5 \times 5 \text{ mm}^2$. An entropy generation decrease of more than 8 times can thus be expected from the basic case to the quasi-ideal case.

Table 1

Hydraulic resistances Rh_i and entropy generations S_i (in $10^{-12} \text{ W K}^{-1}$) for the three designs considered, a square-section basic case with constant depths and widths ($Dh_i = 5$), a quasi-ideal respecting the Hess–Murray law apart for the right angles bifurcations, and our case. Lengths L_i , widths w_i , depths d_i and hydraulic diameters Dh_i are expressed in mm. i is the order of the element (see Fig. 2) and Q_i (in $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) is the flow rate for each order. In the basic and quasi-ideal cases, $w_i = d_i = Dh_i$. The total entropy generation is defined as $S^{tot} = S_5 + 2(S_4 + S_3) + 4(S_2 + S_1)$.

i	Q_i	L_i	Basic case			Quasi-ideal case			Actual case				
			Dh_i	Rh_i	S_i	Dh_i	Rh_i	S_i	w_i	d_i	Dh_i	Rh_i	S_i
5	11.2	49	5	3150	131	13	69	2.9	13	5	7.2	723	30
4	5.58	38	5	2350	25	10	147	1.5	10	5	6.7	744	7.8
3	5.58	30	5	1900	20	8	290	3	8	5	6.2	829	8.6
2	2.79	24	5	1470	3.8	6	711	1.9	6	5	5.5	1040	2.7
1	2.79	18	5	1070	2.8	5	1070	2.8	5	5	1070	2.8	
S^{tot}					247			31					85

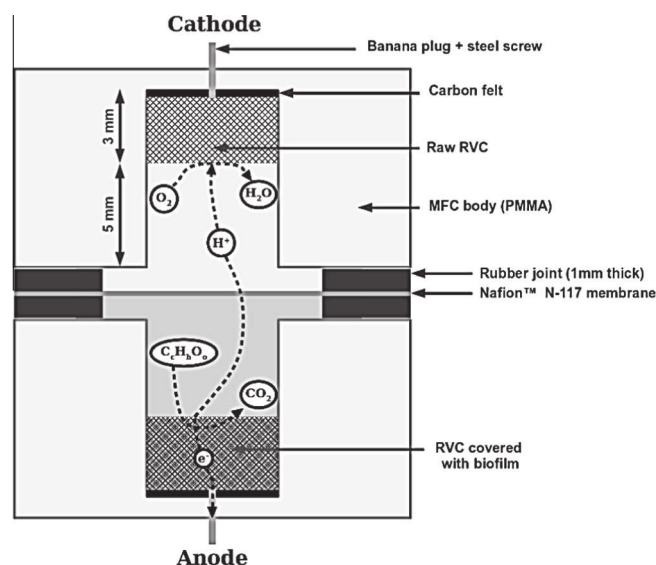


Fig. 3. Schematic section of the channels showing the anodic and cathodic compartments separated by the Proton Exchange Membrane. The flow is perpendicular to this cross section.

2.3. Experimental

The RVC material (Goodfellow, 24 pores per cm), used for both anode and cathode, is a 3.2-mm-thick open-pore foam (Lepage et al., 2012). This foam electrode is pasted, with electrically conductive glue, with carbon felt at its bottom. The electrical current is collected through a stainless steel screw connected to a brass banana female plug crossing the plate. Good electrical conduction (resistance 10–25 Ω as measured with tips) is then ensured between all points of the electrode and the collecting plug. The two plates are carefully clamped together and the waterproofness is given by a 1-mm-thick rubber sheet presenting four windows for the channels. Between the channels, anolyte and catholyte are separated by a Nafion™ N-117 cation exchange membrane (Fig. 3).

The total area of the membrane in contact with the electrolytes is 52 cm^2 , and exceeds for construction reasons the total apparent area which is 24 cm^2 for each electrode. The total volume of the reactor, including the inlet and outlet ducts, is 75 cm^3 (5 cm^3 for one half-channel (anodic or cathodic), giving 20 cm^3 for each chamber and 40 cm^3 for the whole active cell). The distance between the two electrodes is about 1.2 cm, close to literature-based ideal distance (Cheng et al., 2006).

The sowing phase of the reactor starting is boosted as follows. A long-running MFC is kept in the laboratory for maintaining an electroactive bacterial culture. In this setup, the anolyte is stirred and pumped to the anodic chamber of the constructal MFC, and the two MFCs are kept running together for inoculation during

5 days under a $120\ \Omega$ -external resistor. The two reactors are then disconnected and the constructal reactor is let to run in autonomy. The reactor is then fed with continuous flowing electrolytes at a flow rate of $6.7\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$. The anolyte is a modified M9 medium whose composition is $\text{Na}_2\text{HPO}_4\ 6\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$; $\text{KH}_2\text{PO}_4\ 3\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$; $\text{NH}_4\text{Cl}\ 0.1\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$; $\text{NaCl}\ 0.5\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$; $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}\ 0.1\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$; $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\ 0.015\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$. Its conductivity is $11.9 \pm 0.1\ \text{mS}\ \text{cm}^{-1}$ at pH 7 and $25\ ^\circ\text{C}$. The sodium acetate substrate is added with a concentration of $24.4\ \text{mM}$, together with $0.05\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$ yeast extract. The catholyte is a phosphate buffer consisting of $\text{Na}_2\text{HPO}_4\ 8.16\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$ and $\text{KH}_2\text{PO}_4\ 5.78\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$, having a conductivity of $9.6 \pm 0.1\ \text{mS}\ \text{cm}^{-1}$ at pH 7 and $25\ ^\circ\text{C}$. The catholyte is stirred and bubbled with a ceramic diffusor and an aquarium pump to keep dissolved oxygen up to saturation. The reactor is kept standing up to prevent gas accumulation.

The global cell voltage is measured and recorded every 10 min (*Agilent 34970A Datalogger*). A voltage drop is the sign of the end of the batch cycle, and the electrolytes are then fully renewed. pH and conductivity of the used media are measured for control.

Polarization curves are regularly drawn. The voltage and current measurements are undergone after a 3 h-open-circuit period. The voltage is scanned (*Metrohm Autolab PGSTAT128N with NOVA 1.7 software*) from Open-Circuit Voltage (OCV) to 0 V at $0.5\ \text{mV}\ \text{s}^{-1}$, sampling one point per second. From this analysis are extracted the current density j_{sc} , the maximum electric power P_{MAX} and the internal resistance R_{INT} of the reactor. The external variable resistance is regularly set to the last determined value of R_{INT} in order to keep the reactor as close as possible to its maximum power operation conditions. The reference electrode (*Unisense – REF 100 microSCE*, $E_{\text{REF}} = +236\ \text{mV}_{\text{ENH}}$ at $25\ ^\circ\text{C}$) is located in the catholyte bottle. Faradaic and energetic conversion efficiencies are calculated for each batch. EIS measurements are done with a FRA2 (*Metrohm Autolab*) module connected to the potentiostat, with an over imposed potential of 30 mV, and simulations through the Equivalent Electrical Circuit formalism were conducted with ZView2 (*Scribner Associates*).

3. Results and discussion

Fig. 4 gives an overview of the constructal MFC general behavior in terms of generated electrical power for about 10 weeks. It can be

noticed that, with the help of the long-running reactor, an electrical output is already noticeable at day 3 after sowing. Such a starting period is very brief, and is quite shorter as compared to the 15-day period for the same electrode material in regular conditions (Lepage et al., 2012).

Unwanted events such as breakdowns in power supply (days 9–10, 29–30, 63) or in measurements backup (18–20) are shown to have only little consequences on the cell, denoting a great robustness of the microbial film. The external resistance was set to $1000\ \Omega$ at day 14 in order to put the cell as close as possible to maximum power conditions. If we except the repeated drops due to acetate batch consumption, the global power of the cell is seen to regularly increase in this 10-week period. Besides the great robustness already noted, this denotes a positive evolution with time of the anodic microbial film, which was already noticed for the same electrode material in the conventional RVC-MFC (Lepage et al., 2012).

The positive evolution of the cell parameters with time can also be seen to move in the same way on the polarization and power curves (Fig. 5a and b). The quasi linear polarization curves and symmetrical power curves are typical of a fuel cell reactor where the ohmic resistance is dominant. It is shown that the cell continues to improve its performances over a long period (see day 72). The cell power density is low, being about $10\text{--}20\ \text{mW}\ \text{m}^{-2}$ in the stationary state after day 65 ($22\ \text{mW}\ \text{m}^{-2}$ for day 72). However, this value is twice as that produced by the conventional double chamber MFC using the same electrode material, which was $9\ \text{mW}\ \text{m}^{-2}$. Arguing on a volume level, this ratio is roughly the same (2.7 versus $1.7\ \text{W}\ \text{m}^{-3}$).

Fig. 5c (complex plan) and 5d (phase angle diagram) reflect the complex electrical behavior of the whole cell. It is noticeable, especially from the Bode representation of the phase angle with frequency, that at least three distinct phenomena are successively present in the studied frequency domain, as it was the case for our conventional MFC with the same electrode material. These three maxima lie around respectively $100\ \text{mHz}$, $100\ \text{Hz}$ and $10\ \text{kHz}$, these positions being shifted slightly towards higher frequencies as compared to the reference RVC MFC. An overall resistance of about $1200\ \Omega$ is seen for the entire cell, evaluated by extrapolation of the curve in Fig. 5c up to its intercept with the

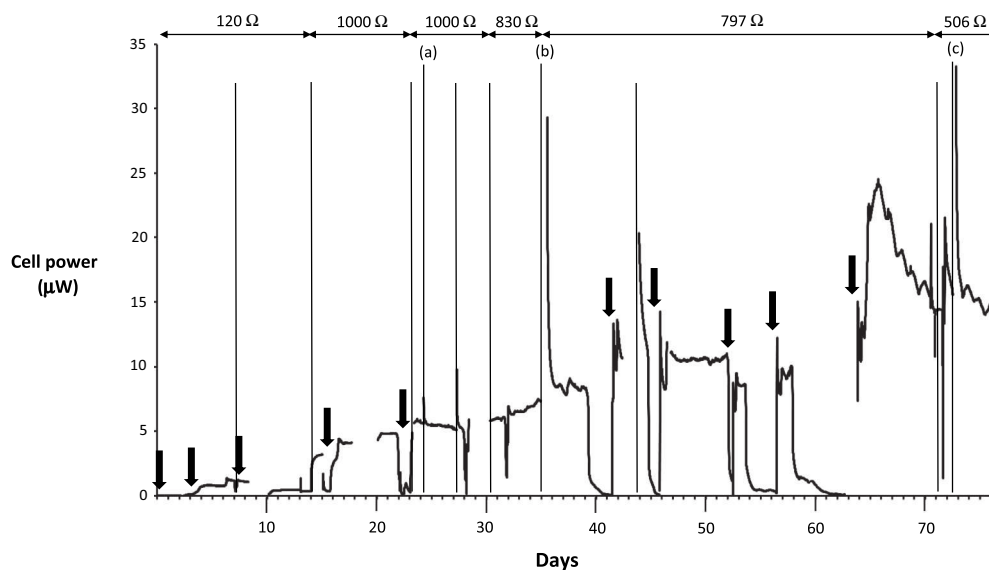


Fig. 4. Cell power versus time for the first weeks of operation. Time 0 is for the starting of the autonomy run after the 5 day-sowing period. Arrows are for the beginning of a new batch. Vertical lines are for electrochemical measurements, and lines a, b and c are for the polarization and power measurements reported in Fig. 5a and b for days 24, 35 and 72, respectively. The values of R_{EXT} are listed on top.

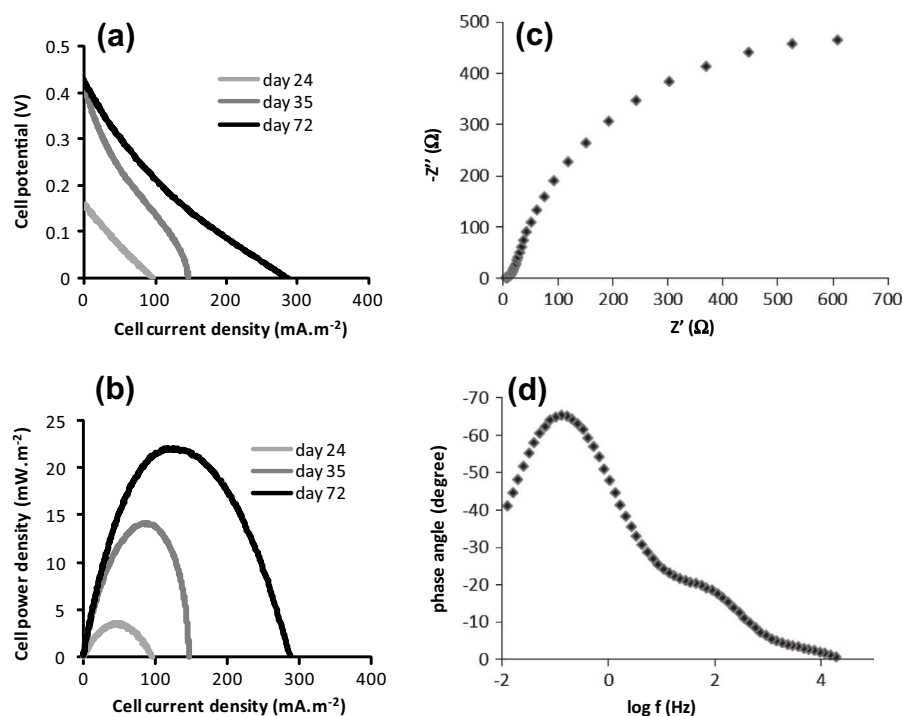


Fig. 5. Electrochemical characteristics of the constructal MFC cell. Polarization (a) and power (b) curves for days 24, 35 and 72. EIS Nyquist complex plan (c) and time-resolved Bode phase (d) diagrams at day 27.

x -axis, which is lower than for the same reference MFC (about $2100\ \Omega$). Simulations of the frequency and complex responses were conducted with the formalism of Equivalent Electrical Circuits and led to a 3-element EEC identical to that found for the global response of our conventional RVC cell. This is not surprising as the nature of the electrodes and the chemical media are the same in both MFC. More, the procedure used for the sowing period certainly results in an anodic biofilm colonization that can be very similar. For its part, the series resistance, accounting for wires, contacts, etc., is as low as $6\ \Omega$, showing the good global conception of this constructal-inspired Microbial Fuel Cell prototype.

It is expected that the design could be improved, although requiring more sophisticated machining, on the basis of the following observations:

- Channel lengths and hydraulic diameters can be more properly dimensioned thanks to the global model presented in this paper, including the singular pressure drops (Eqs. (4) and (5)).
- Circular cross-sections can be used as they present less resistance to flow than square cross-sections (Serrenho and Miguel, 2013).
- Circular turning, instead of right angle turning, must decrease the hydraulic resistance by decreasing the singular pressure drops at corners (Liu et al., 2010).
- Y-shaped, instead of T-shaped, architecture must decrease hydraulic resistance by decreasing singular pressure drops at the junctions (Azoumah et al., 2012).

Besides, the disassembly of the cell revealed some possible leaks between the anolyte and catholyte chambers, due to a lack of rigidity of the rubber sheet. This is suspected to having reduced the performance of this first prototype. In order to overtake this limitation and to test the carbon foam in a traverse flow design, single-room through-flow air–cathode channels are under study. The first results obtained with this type of configuration showed a power higher by 50% as compared to this first prototype.

4. Conclusion

The constructal approach brings new optimization paths in fuel cells through efficient distribution of mass transfers between the distributor inlet and the collector outlet. This approach has been applied for the first time to a Microbial Fuel Cell, constituted of four RVC electrodes channels with a transverse flowing. Results show that the principle of the constructal approach is validated for this novel cell, with power densities of $22\ \text{mW m}^{-2}$ or $2.7\ \text{W m}^{-3}$. Although requiring more sophisticated machining, the efficiency of such a MFC should be improved through geometric improvements and through substrate feeding using traverse flow in the RVC electrodes.

References

- Arvay, A., French, J., Wang, J.-C., Peng, X.-H., Kannan, A.M., 2013. Nature inspired flow field designs for proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 3717–3726.
- Azoumah, Y., Bieupoude, P., Neveu, P., 2012. Optimal design of tree-shaped water distribution network using constructal approach: T-shaped and Y-shaped architectures optimization and comparison. *Int. Commun. Heat Mass Transfer* 39, 182–189.
- Bejan, A., 1997. Constructal-theory network of conducting paths for cooling a heat generating volume. *Int. J. Heat Mass Transfer* 40, 799–816.
- Cheng, S., Liu, H., Logan, B.E., 2006. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2426–2432.
- Du, Z., Li, H., Gu, T., 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnol. Adv.* 25, 464–482.
- Hawkes, R.F., Kim, J.R., Kyazze, G., Premier, G.C., 2010. Feedstocks for BES conversions. In: Rabaey, K., Angenent, L., Schroder, U., Keller, J. (Eds.), *Bioelectrochemical Systems*. IWA Publishing, London, pp. 369–392.
- Idelchik, I.E., 2008. *Handbook of Hydraulic Resistance*. Jaico Publishing House (790 pages).
- Kim, B.H., Chang, I.S., Gadd, G.M., 2007. Challenges in microbial fuel cell development and operation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 76, 485–494.
- Lepage, G., Merlin, G., Perrier, G., 2011. Microbial fuel cells meet constructal geometry. 3rd Microbial Fuel Cells Conference, Leeuwarden (Netherlands), June 6–8.

- Lepage, G., Ovenhausen Albernaz, F., Perrier, G., Merlin, G., 2012. Characterization of a microbial fuel cell with reticulated carbon foam electrodes. *Bioresour. Technol.* 124, 199–207.
- Liu, H., Li, P., Lew, J.V., 2010. CFD study on flow distribution uniformity in fuel distributors having multiple structural bifurcations of flow channels. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 9186–9198.
- Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, R., 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5181–5192.
- Logan, B.E., Regan, J.M., 2006. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.* 14, 512–518.
- Lovley, D.R., 2008. The microbe electric: conversion of electric matter to electricity. *Curr. Opin. Biotechnol.* 19, 564–571.
- Luo, L., Tondeur, D., 2005. Optimal distribution of viscous dissipation in a multi-scale branched fluid distributor. *Int. J. Therm. Sci.* 44, 1131–1141.
- Min, B., Logan, B.E., 2004. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5809–5814.
- Oh, S.T., Kim, J.R., Premier, G.C., Lee, T.H., Kim, C., Sloan, W.T., 2010. Sustainable wastewater treatment: how might microbial fuel cells contribute. *Biotechnol. Adv.* 28, 871–881.
- Oliviera, V.B., Simoes, M., Melo, L.F., Pinto, A.M.F.R., 2013. Overview on the developments of microbial fuel cells. *Biochem. Eng. J.* 73, 53–64.
- Rabaey, K., Verstraete, W., 2005. Microbial fuel cells: novel technology for energy generation. *Trends Biotechnol.* 23, 291–298.
- Ramos-Alvarado, B., Hernandez-Guerrero, A., Juarez-Robles, D., Li, P., 2012. Numerical investigation of the performance of symmetric flow distributors as flow channels for PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 436–448.
- Rinaldi, A., Mecheri, B., Garavaglia, V., Licocchia, S., di Nardo, P., Traversa, E., 2008. Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells: a critical review. *Energy Environ. Sci.* 1, 417–429.
- Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Rabaey, K., Keller, J., Buisman, C.J.S., 2008. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends Biotechnol.* 26, 450–459.
- Serrenho, A., Miguel, A.F., 2013. Accessing the influence of Hess–Murray law on suspension flow through ramified structures. *Defect Diffus. Forum* 334–335, 322–328.
- Tondeur, D., Luo, L., 2004. Design and scaling laws of ramified fluid distributors by the constructal approach. *Chem. Eng. Sci.* 59, 1799–1813.
- Tsan, W.C., Ming, Y.C., Sheng, C.Z., Shuai, T., 2011. Effect of biometric flow channel on the power generation at different Reynolds numbers in the single chamber of rumen microbial fuel cells (RMFCs). *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 9242–9251.
- Watanabe, K., 2008. Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. *J. Biosci. Bioeng.* 106, 528–536.
- Wechsato, W., Lorente, S., Bejan, A., 2002. Optimal tree-shaped networks for fluid flow in a disc shaped body. *Int. J. Heat Mass Transfer* 45, 4911–4924.
- Zeng, Y., Choo, Y.F., Kim, B.-H., Wu, P., 2010. Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell. *J. Power Sources* 195, 79–89.



Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells

Julien Ramousse^{a,*}, Olivier Lottin^b, Sophie Didierjean^b, Denis Maillet^b

^a Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement, FRE CNRS 3220, Université de Savoie, Campus scientifique, Savoie Technolac, 73376 Le Bourget du Lac - CEDEX, France

^b Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, UMR 7563 CNRS-INPL-UHP, 2, avenue de la forêt de Haye, BP 160, 54504 Vandoeuvre lès Nancy CEDEX, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 January 2009

Received in revised form 16 March 2009

Accepted 18 March 2009

Available online 27 March 2009

Keywords:

Heat sources

Thermodynamic

Half-reaction entropy

Electrochemical activation

Joule effect

Water sorption enthalpy

Water condensation/evaporation

ABSTRACT

In order to model accurately heat transfer in PEM fuel cell, a particular attention had to be paid to the assessment of heat sources in the cell. Although the total amount of heat released is easily computed from its voltage, local heat sources quantification and localization are not simple. This paper is thus a discussion about heat sources/sinks distribution in a single cell, for which many bold assumptions are encountered in the literature. The heat sources or sinks under consideration are: (1) half-reactions entropy, (2) electrochemical activation, (3) water sorption/desorption at the GDL/membrane interfaces, (4) Joule effect in the membrane and (5) water phase change in the GDL.

A detailed thermodynamic study leads to the conclusion that the anodic half-reaction is exothermic ($\Delta S_{rev}^a = -226 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), instead of being athermic as supposed in most of the thermal studies. As a consequence, the cathodic half-reaction is endothermic ($\Delta S_{rev}^c = +62.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), which results in a heat sink at the cathode side, proportional to the current. In the same way, depending on the water flux through the membrane, sorption can create a large heat sink at one electrode and an equivalent heat source at the other. Water phase change in the GDL – condensation/evaporation – results in heat sources/sinks that should also be taken into account. All these issues are addressed in order to properly set the basis of heat transfer modeling in the cell.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thermal modeling is of great interest for improving hydrogen PEM fuel cell electrical performances. As highlighted in several publications [1–3], temperature effects on fuel cell voltage are not negligible. Actually, mass and charge transfers depend strongly on temperature. On the other hand, thermal transfer also depends on mass and charge transfer. Thus, pertinent thermal models constitute a key factor for understanding fuel cell electrical behaviour.

Comprehensive reviews of thermal management issues are presented by Faghri and Guo [4] and by Wang [5]. Since the first description of coupled heat and mass transfer proposed by Fuller and Newman [6], many similar works [7–9] have been published. All these studies allow to calculate temperature profiles through the membrane electrodes assembly (MEA) thickness.

Heat sources distribution and quantification determine the temperature profiles and they have to be properly estimated. The mechanisms responsible for heat production in PEM fuel cell MEA are complex, which makes it difficult to localize and quantify accurately all sources. For instance, Ju et al. [10] and Naterer et al.

[11] paid a particular attention to the estimation of heat sources. Their models take into account the Joule effect, caused by the charge transfer resistances, the reversible heat of reaction and the irreversible heat production caused by the electrochemical reactions. However, the anodic half-reaction is assumed isothermal and water sorption/desorption phenomena are not taken into account, as in most of the models proposed in the literature. Such assumptions lead to inaccurate descriptions of heat transfer in the cell. A complete set of thermodynamical equations was established by Kjelstrup and Rosjorde [12] who evaluate the entropy production rate within the cell. However, the local values attributed to each phenomenon do not appear explicitly because of the global approach they used.

This paper focuses on heat sources modeling in PEMFC. The next section shows how the total amount of heat produced by the cell can be computed from its output voltage. Then, a detailed discussion about heat sources/sinks quantification and localization is given in order to properly distribute heat sources in the cell. The following phenomena are considered: half-reactions entropy, electrochemical activation, water sorption/desorption at the gas diffusion layer (GDL)/membrane interfaces, Joule effect in the membrane and water phase change in the GDL. Finally, the magnitudes of the heat sources are plotted as functions of the current density.

* Corresponding author. Tel.: +33 04 79 75 88 20; fax: +33 04 79 75 81 44.
E-mail address: julien.ramousse@univ-savoie.fr (J. Ramousse).

Nomenclature

a	activity
E	voltage (V)
e	elementary charge ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C)
F	Faraday's constant ($F = 96,485$ C)
RH	relative humidity
i	current density ($A m^{-2}$)
L_m	membrane thickness (m)
N_{H_2O}	water flux ($mol m^{-2} s^{-1}$)
N_A	Avogadro's number ($N_A = 6.02 \times 10^{23} mol^{-1}$)
P	pressure (Pa)
P_{sat}	saturation pressure (Pa)
Q	energy ($J mol^{-1}$)
\dot{Q}	surfacic heat source ($W m^{-2}$)
\dot{q}	volumic heat source ($W m^{-3}$)
R_{ohm}	membrane resistance (Ωm^2)
r_{eff}	effective ionic radius (Å)
T	temperature (K)
W	electrical power density ($W m^{-2}$)

Greek letters

ΔH	enthalpy ($kJ mol^{-1}$)
ΔG	free Gibbs energy ($kJ mol^{-1}$)
ΔS	entropy ($J mol^{-1} K^{-1}$)
ϵ_0	absolute permittivity ($F m^{-1}$)
ϵ_r	relative static permittivity ($F m^{-1}$)
λ	water content
σ_{H^+}	protonic conductivity ($S m^{-1}$)
η	activation overpotential (V)

Subscripts

e^-	electron
H^+	proton
H_2	hydrogen
H_2O	water
O_2	oxygen
ΔV	voltage losses
J	Joule
<i>act</i>	activation
<i>reac</i>	reaction
<i>rev</i>	reversible
<i>irr</i>	irreversible
<i>sorp</i>	sorption/desorption
<i>c/e</i>	condensation/evaporation
<i>water</i>	cooling water

Superscripts

$^\circ$	standard conditions
<i>a</i>	anodic
<i>c</i>	cathodic
<i>th</i>	theoretical
<i>tot</i>	total

2. Total heat flux

Heat sources are directly related to voltage drops: the chemical energy supplied by the gases not converted into electricity is released as heat. Fig. 1 illustrates the links between heat production and voltage losses.

The chemical power supplied by the gases is a function of the enthalpy of the global reaction:

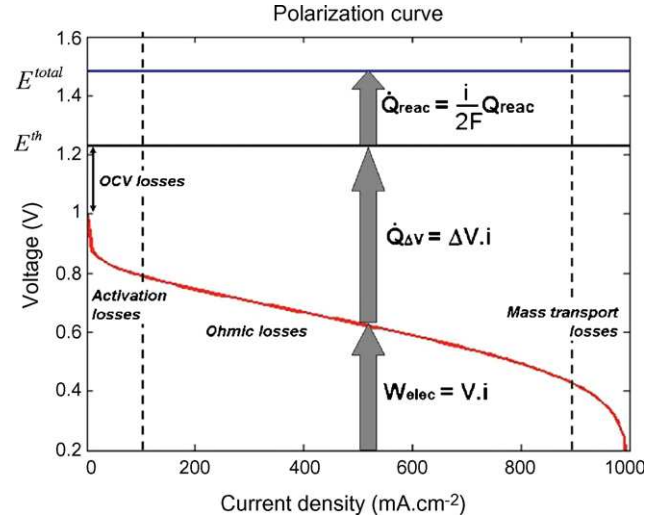


Fig. 1. Polarization curve and heat sources (standard conditions).

In standard conditions:

$$\Delta H^{tot}(T^0, P^0) = \Delta H_{H_2O}^f - \Delta H_{H_2}^f - 1/2 \Delta H_{O_2}^f \quad (2)$$

From the reaction enthalpy $\Delta H^{tot}(T, P)$, it is possible to define a reference potential E^{tot} , given by

$$E^{tot} = - \frac{\Delta H^{tot}(T, P)}{2F} \quad (3)$$

In standard conditions, $E^{tot} = 1.25$ V for vapour water and $E^{tot} = 1.48$ V for liquid water (or 1.47 V at $P = 1$ bar and $T = 353$ K). It represents the (fictive) potential that the fuel cell would reach if the total-ity of chemical energy were transformed into electricity. Of course, according to the second law of thermodynamic, only the Gibbs enthalpy can be directly transformed into electricity; the ideal open circuit voltage (OCV) E^{th} is

$$E^{th} = - \frac{\Delta G^{tot}(T, P)}{2F} \quad (4)$$

Assuming that hydrogen, oxygen and vapour are ideal gases, the reaction Gibbs enthalpy $\Delta G^{tot}(T, P)$ can be calculated with the following expression:

$$\Delta G^{tot}(T, P) = \Delta G^0 - \int_{298 K}^T \Delta S^{tot}(T, P^0) \cdot dT + RT \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (5)$$

where $a_i = 1$ in liquid phase; $a_i = P^i/P^0$ for gases, with P^i the partial pressure and P^0 the standard pressure. ΔG^0 stands for the Gibbs enthalpy of the reaction in standard conditions and $\Delta S^{tot}(T, P^0)$ stands for the reaction entropy, the gases being at standard pressure. Note that the values of $\Delta H^{tot}(T, P)$, $\Delta G^{tot}(T, P)$ and $\Delta S^{tot}(T, P^0)$ differ according to the state of water (liquid or vapour). If the temperature remains close to 298 K (which is the case with PEMFC), it is possible to consider that $\Delta S^{tot}(T, P^0) \cong \Delta S^0$ and to derive the following expressions for fuel cell thermodynamic potential:

$$E^{th}(T, P) = 1.184 - 0.00023(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (6)$$

$$E^{th}(T, P) = 1.229 - 0.00085(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln(a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}) \quad (7)$$

In Eq. (6), it is assumed that water is produced in vapour phase, while it is produced in liquid phase in Eq. (7). Of course, Eqs. (6) and (7) lead to the same result when $P_{H_2O} = P_{sat}$.

The amount of chemical energy that can be converted into electricity is partially dependent on the state of water produced by the

fuel cell (liquid or gas): the difference in enthalpy between saturated vapour and liquid water is heat only but the thermodynamic open circuit voltage $E^{th}(T,P)$ (6) increases (slightly because of the logarithm) if the vapour partial pressure is lower than the saturation pressure. In this paper, water is assumed to be produced in liquid phase in the hydrophilic Nafion of the catalyst layer, which adsorbs and retains liquid water [13].

The real open circuit voltage is lower than $E^{th}(T,P)$. According to the literature, the reasons for this are linked mainly to [14,15]:

- Internal currents and gas cross-over (hydrogen mostly) through the membrane.
- Parasitic half-reactions, like the oxidation of platinum and/or others linked to the presence of impurities, like carbon monoxide.

The various voltage drops in a running fuel cell and their effects on the polarization curve are depicted in Fig. 1 [16]. At low current density, voltage losses are mostly due to the activation of electrochemical reactions. Then, the linear part of the curve is commonly attributed to ohmic losses in the membrane because of its protonic resistance. Finally, at high current density, a sharp fall of the voltage is caused by mass transport limitations (lack of reactive gases at the electrodes and/or flooding). The electrical power lost through voltage drops is irreversibly degraded into heat, $\dot{Q}_{\Delta V}$.

An additional heat source associated with water condensation/evaporation in the GDLs has to be taken into account, if necessary. In practice, low gas stoichiometry leads to water condensation in the gas channels and/or in the GDLs. The heat released by the water condensation (or consumed in case of evaporation) is not directly linked to the cell voltage. However, when too much liquid water accumulates in the GDL, flooding of the electrode occurs, resulting in critical voltage drop.

3. Localization and quantification of the heat sources

In this section, the localization and the quantification of each type of heat source (or sink) are discussed. From a spatial point of view, three cases can be distinguished (Fig. 2):

- Volumetric sources \dot{q}_J , caused by Joule effect due to the protonic resistance of the electrolyte and distributed through the membrane thickness. The electrical resistance of the GDLs and of the bipolar plates is often neglected because of the high conductivity of these carbonaceous materials.
- Sources that are assumed located at the electrodes:
 - The electrochemical conversion contributes to heat production for two reasons:

- i. Hydrogen oxidation and oxygen reduction are at the origin of a heat source and a heat sink \dot{Q}_{react}^a and \dot{Q}_{react}^c , respectively, proportional to the entropy of each half-reaction and to the current density.

- ii. Voltage drops at the electrodes due to the activation overpotentials result in heat sources (\dot{Q}_{act}^a and \dot{Q}_{act}^c).

- And heat sources \dot{Q}_{sorp}^a and \dot{Q}_{sorp}^c are associated with water sorption phenomena at the membrane–electrode interfaces.

Actually, these heat sources are distributed through the volume of the electrodes. Due to their low thickness (about 10 μm compared to the membrane or GDL which have a thickness about 200 μm), they are frequently considered as surface sources. However, it is to be noted that the use of thin membranes like Nafion 112 (50 μm) or Gore membranes (18 μm) makes this hypothesis less tenable.

- Local sources $\dot{q}_{c/e}$ in the GDL related to water phase change (condensation or evaporation), if necessary. These sources can be distributed all over the GDL, depending on mass and heat transfers.

The electrical contact resistances appearing at the interface between the various MEA layers and at the interface between the MEA and the bipolar plates should also be taken into account if they are significant. Experimental measurements of the thermal contact resistances between Toray carbon paper and smooth aluminium bronze versus the compression pressure are given in [17].

3.1. Joule effect

Proton transport from the anode to the cathode through the membrane results in enthalpy variation due to the membrane conductivity:

$$\dot{Q}_J = 2\Delta H_{H^+}^c - 2\Delta H_{H^+}^a \quad (8)$$

The corresponding voltage loss is then written:

$$V_{ohm} = R_{ohm}i = \frac{\dot{Q}_J}{2F} \quad (9)$$

The proton transfer resistance R_{ohm} is often estimated after a preliminary study of mass transport giving water distribution in the membrane. Many correlations are proposed in the literature for estimating the local membrane conductivity from its temperature and water content. The most used [18–22] are listed below:

- [18]:

$$\sigma_{H^+}(T) = (0.0013\lambda^3 + 0.0298\lambda^2 + 0.2658\lambda)\exp\left[E_A\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (10.1)$$

with $E_A = 2640 \exp(-0.6\lambda) + 1183$

- [19]:

$$\sigma_{H^+}(T) = (0.5139\lambda - 0.326)\exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (10.2)$$

- [20]:

$$\sigma_{H^+}(T) = (0.58\lambda - 0.5)\exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (10.3)$$

- [21]:

$$\sigma_{H^+}(T) = (0.46\lambda - 0.25)\exp\left[1190\left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (10.4)$$

- [22]:

$$\begin{aligned} \sigma_{H^+}(T) &= 0 & \lambda < 1.253 \\ \sigma_{H^+}(T) &= 0.5738\lambda - 0.7192 & \lambda > 1.253 \end{aligned} \quad (10.5)$$

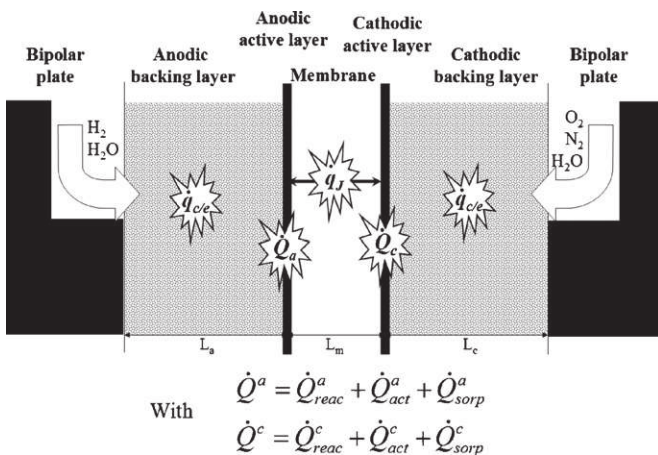


Fig. 2. Heat sources distribution in the cell.

The total membrane resistance is then obtained by integration of the above local conductivity in the membrane thickness:

$$R_{ohm} = \int_0^{L_m} \frac{1}{\sigma_{H^+}(T, z)} dz \quad (11)$$

Finally, the heat source generated by Joule effect is computed from the membrane resistance R_{ohm} , and the hydrogen molar flux $N_{H_2} = i/2F$:

$$\dot{q}_J = \frac{Q_J}{L_m} \frac{i}{2F} = \frac{R_{ohm} i^2}{L_m} \quad (12)$$

According to this expression, the heat source generated by Joule effect is uniformly distributed in the membrane thickness.

3.2. Heat released by the half-reactions

Even in the case of an ideal fuel cell, there is a minimum part of chemical energy that cannot be directly transformed into work. It corresponds to:

$$Q^{th} = \Delta G^{tot}(T, P) - \Delta H^{tot}(T, P) = -T\Delta S_{rev}^{tot}(T, P) \quad (13)$$

The reversible heat released by the global reaction of hydrogen oxidation (Eq. (1)) is a function of the reaction entropy:

$$\Delta S_{rev}^{tot} = -163.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{at } T = 353 \text{ K}$$

and $P_{H_2} = P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ (14)

Taking gas dilution into account leads to the following expression:

$$\Delta S_{rev}^{tot}(T, P) = \Delta S_{rev}^{tot}(T, P^0) - R \ln(a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{1/2}) \quad (15)$$

The total amount of heat released by the global reaction (in J mol^{-1}) is thus:

$$Q_{reac}^{tot} = -T\Delta S_{rev}^{tot}(T, P) \quad (16)$$

And the corresponding heat flux is:

$$\dot{Q}_{reac}^{tot} = \frac{i}{2F} Q_{reac}^{tot} \quad (17)$$

The expression of Eq. (15) implies that water is produced in liquid phase. If the water partial pressure in the GDL is lower than the saturation pressure, water remains in gas phase and it is necessary to take account of the sorption enthalpy at the cathode.

Although the global reaction entropy is well known, determining which part has to be attributed to each electrode is a less simple task. Indeed, the equations of thermodynamic equilibrium at each electrode (for the half-reactions of hydrogen oxidation and oxygen reduction) use the value of the entropy of the charged species: ΔS_{H^+} and ΔS_{e^-} . These values seem to be roughly known. Actually, it is impossible to make a solution of cations without anions, so that the entropy of ions is not easy to estimate.

A review of the literature highlights this difficulty: as shown in Table 1, the values are widely dispersed. According to the authors, the half-reaction of hydrogen oxidation can be endothermic [25–27] ($Q_{reac}^a < 0$) or exothermic [23,24] ($Q_{reac}^a > 0$). A particular attention should be given to the conditions in which these results were obtained: on the one hand, some authors characterized

the whole half-reaction of hydrogen oxidation [23,27] or oxygen reduction [25]. On the other hand, others measured the entropy of hydrogen adsorption on Pt/C electrodes [26].

However, Bockris and Conway [28] proposed a detailed study of proton solvation in water that helps to estimate the entropy change of the half-reaction of hydrogen oxidation. The anodic process can be written:



The overall entropy change can thus be expressed as

$$\Delta S_{rev}^a = 2\Delta S_{H_3O^+}^{sol} + 2\Delta S_{e^-} - \Delta S_{H_{2gaz}} - 2\Delta S_{H_2O_{liq}} \quad (19)$$

where ΔS_{e^-} is the entropy of the electron at the Fermi level. From Sommerfeld's treatment of the Fermi–Dirac statistics, this is known to be equal to the electronic contribution to the specific heat of metals. It is about $0.25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, which is far less than the degree of error in the other quantities. It may therefore be neglected.

The common values of gaseous dihydrogen and liquid water entropy are, respectively, $\Delta S_{H_{2gaz}} = +130.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $\Delta S_{H_2O_{liq}} = +69.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [29]. The entropy of solvation of H_3O^+ in water is estimated from its Gibbs enthalpy of solvation, using the Born charging equation [29]:

$$\Delta G_{H_3O^+}^{sol} = -\frac{(ze)^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_{eff}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (20)$$

$\Delta G_{H_3O^+}^{sol}$ is the gain in free energy resulting from importing an electronic charge by integration from infinity ($\epsilon = 1$) into a medium of dielectric constant ϵ . In our case $z = 1$; e is the electronic charge, and N_A is the Avogadro's number. Using the standard thermodynamic relationship (Eq. (21)) and the Abegg's empirical equation for the dielectric constant (Eqs. (22) and (20)) leads to the following analytical expressions for the enthalpy and the entropy of H_3O^+ solvation (Eqs. (23) and (24), respectively),

$$\Delta H_{H_3O^+}^{sol} = \Delta G_{H_3O^+}^{sol} - T \left(\frac{d\Delta G_{H_3O^+}^{sol}}{dT} \right)_P \quad (21)$$

$$\epsilon_r = \epsilon_r(T=0) \cdot \exp(-TL) \quad (22)$$

where the Abegg's constant is set to $L = 4.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [29].

$$\Delta H_{H_3O^+}^{sol} = -\frac{(ze)^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{eff}} \left[1 - \left(1 - \frac{TL}{\epsilon_r}\right) \right] \quad (23)$$

$$\Delta S_{H_3O^+}^{sol} = \frac{(ze)^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{eff}} \quad (24)$$

According to Conway studies [28], the enthalpy of H_3O^+ solvation is $\Delta H_{H_3O^+}^{sol} = -381 \text{ kJ mol}^{-1}$. This value is fitted via Eq. (23) to give an effective ionic radius r_{eff} of 1.82 \AA . Using this value in Eq. (24), we obtain $\Delta S_{H_3O^+}^{sol} = +22.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Finally, the overall anodic entropy change is estimated according to Eq. (19):

$$\Delta S_{rev}^a = -226 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (25)$$

According to this analysis, the anodic reaction is highly exothermic. The cathodic reaction entropy change is then deduced from the undisputable entropy change of the overall reaction (Eq. (14)):

$$\Delta S_{rev}^c = \Delta S_{rev}^{tot} - \Delta S_{rev}^a = +62.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (26)$$

The cathodic process is therefore endothermic.

Because of the lack of reliable data, many authors consider the anodic half-reaction as isothermal ($Q_{reac}^a = 0$) [3,30] and consequently, the entropy of water formation reaction is fully attributed

Table 1
Entropy of the half-reaction of hydrogen oxidation (review).

Entropy of anodic reaction ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	References
-133.2 ± 2.8	[23]
-42.5	[24]
$+0.104$	[25]
$+69.1$	[26]
$+84.7 \pm 3.5$	[27]

to the oxygen reduction, leading to an exothermic cathodic half-reaction. This assumption, commonly used in the literature is in contradiction with the above analysis.

The heat fluxes generated under reversible conditions by the half-reactions are given by

$$\dot{Q}_{\text{reac}}^i = Q_{\text{reac}}^i \frac{i}{2F} \quad (27)$$

3.3. Electrochemical activation of reactions

According to the activated complex theory, the electrochemical reactions are responsible for a part of the energy degradation.

$$Q_{\text{act}}^a = -T\Delta S_{\text{irr}}^a(T, P) \quad \text{and} \quad Q_{\text{act}}^c = -T\Delta S_{\text{irr}}^c(T, P) \quad (28)$$

These irreversibilities result in overpotentials at the electrodes, depending on current density, geometrical parameters and reactants properties (temperature, pressure and concentration).

$$\eta^a = -\frac{Q_{\text{act}}^a}{2F} \quad \text{and} \quad \eta^c = -\frac{Q_{\text{act}}^c}{2F} \quad (29)$$

Although the anodic and cathodic overpotentials η^a and η^c are often calculated from a Tafel equation, they can be estimated thanks to any model of mass and charge transfer in the electrodes [7,31–34].

Knowing the overpotentials, the heat flux generated by the activation of the electrochemical reactions is given by

$$\dot{Q}_{\text{act}}^a = -Q_{\text{act}}^a \frac{i}{2F} = \eta^a i \quad \text{and} \quad \dot{Q}_{\text{act}}^c = -Q_{\text{act}}^c \frac{i}{2F} = \eta^c i \quad (30)$$

3.4. Sorption/desorption

Since water is assumed to be produced in liquid phase, sorption/desorption of the water must be taken into account at the electrodes. The sorption phenomenon is governed by the balance between a liquid phase (adsorbed) and a gaseous phase (desorbed) at an interface. Water in fuel cells is subjected to sorption at the interfaces between membrane, where water is in liquid phase and the GDLs, where water is mainly vapour. The sorption enthalpy ΔH_{sorp} is

$$\Delta H_{\text{sorp}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}}^f - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}}^f \quad (31)$$

In [35], the authors observed that the sorption enthalpy of water in Nafion 117 varies with the membrane hydration and that it is dependent on pre-treatment. However, no general trends can be drawn. Watari et al. [36] present a review of the values proposed in the literature. They also measured values decreasing from 52 to 45 kJ mol⁻¹ in the case of sulfonated polyimide membranes. More recently, Burnett et al. [37] experimented with Nafion 112 and found values pretty close to the latent heat of water. All these results are listed in Table 2.

Since most of the values encountered in the literature are close to the latent heat of water ($L_v = 41.6$ kJ mol⁻¹ at 353 K [29]), the sorption enthalpy of water is often assumed equal to L_v .

The heat released (or consumed) by this change of phase is a function of the water flux subjected to sorption/desorption and of the sorption enthalpy ΔH_{sorp} . The water flux at the membrane/GDLs interfaces can be estimated according to any description of mass transport in the membrane electrode assembly (MEA). This flux is perpendicular to the membrane and counted algebraically, which makes it possible to treat sorption and desorption in the same way.

$$\dot{Q}_{\text{sorp}}^a = \Delta H_{\text{sorp}} N_{\text{H}_2\text{O}}^a \quad \text{and} \quad \dot{Q}_{\text{sorp}}^c = -\Delta H_{\text{sorp}} N_{\text{H}_2\text{O}}^c \quad (32)$$

with $N_{\text{H}_2\text{O}}^c = N_{\text{H}_2\text{O}}^a + i/2F$ to take into account of the water produced in liquid phase at the cathode. Note that in some particular cases, the water adsorption and desorption in the membrane can generate important heat source and sink at the electrodes (for instance when

Table 2
Water sorption enthalpy in membranes (review).

Enthalpy sorption (kJ mol ⁻¹)	Reference	Comments
46	[38]	For Nafion 112
From 60 to 43	[37]	For $a_w > 0.2$ For Nafion 112 Decreasing with increasing water uptake
From 52.3 to 16.7	[39]	For Nafion 117 For $a_w > 0.2$ Decreasing with increasing water uptake
28	[40]	For Nafion 117 For $a_w > 0.2$
From 45 to 110	[35]	For Nafion 117 A function of water uptake and Nafion pretreatment
45	[36]	For Nafion 117
43	[41]	For non-sulfonated polyimide membranes
From 52 to 45	[36]	For sulfonated polyimide membranes Decreasing with an increasing water uptake

one side of the membrane is in contact with dry hydrogen while the other is in contact with humidified air). This phenomenon is neglected in most of the thermal studies.

3.5. Water condensation/evaporation

Water condensation occurs when the partial pressure of vapour reaches the saturation pressure. This saturation pressure depends strongly on temperature as shown by Antoine's equation with the following coefficients:

$$P_{\text{sat}} = P^0 \exp\left(13.669 - \frac{5096.23}{T}\right) \quad (33)$$

In order to determine the condensation sites, the vapour pressure profiles have to be compared to the fields of vapour saturation pressure deduced from temperatures. Due to water production at the cathode, vapour partial pressures are slightly higher nearby the membrane and lower at the bipolar plates/GDL interface. However, according to the results presented in [42], the vapour pressure gradients in the GDL are lower than the vapour saturation pressure gradients resulting from temperature distribution, even with a high GDL thermal conductivity. This means that condensation will occur preferentially at the cold spots of the cell (i.e. at the ribs of the bipolar plates), where the saturation pressure is the lowest, although the cathode remains the place where the vapour partial pressure is the highest. This observation is confirmed by the fully coupled model of heat and mass transfers presented by Weber and Newman [43] but it is in contradiction with conclusions issued from isothermal mass transfer models, where condensation could only occur at the cathode. This remark highlights the importance of accurate thermal and mass coupled modeling to determine the condensation sites in the cell. To confirm these remarks, a complete modeling of coupled heat, charge and mass transfers has to be carried out in a bi-dimensional (or three-dimensional) geometry.

Once the condensation sites identified, the associated heat source is easily computed from the latent heat of water $L_v = (T)$ at the temperature T :

$$L_v(T^0) = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}}^f - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}}^f \quad (34)$$

At 353 K, $L_v = 41.6$ kJ mol⁻¹ [29].

Let us denote $n_{\text{vap} \rightarrow \text{liq}}$ the water quantity to be condensed. $n_{\text{vap} \rightarrow \text{liq}}$ is positive when condensation occurs, and negative in case

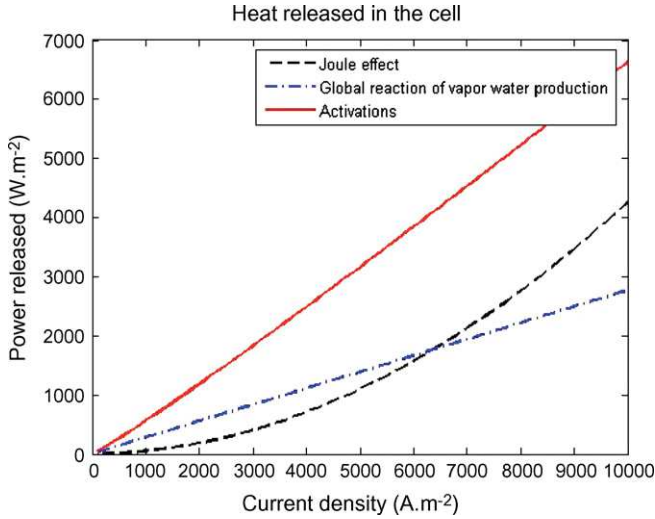


Fig. 3. Heat sources as functions of current density.

of evaporation. The local heat source associated to water condensation/evaporation is given by

$$\dot{q}_{c/e} = n_{vap \rightarrow liq} L_v \quad (35)$$

The same expression is valid for both evaporation and condensation, since $n_{vap \rightarrow liq}$ is counted algebraically.

4. Heat sources variation with the current density

$$RH^a = RH^c = 0.90$$

$$T_{water} = T_{H_2} = T_{Air} = 353 \text{ K}$$

Fig. 3 depicts the relative importance of heat sources (by reference to the membrane surface: $\dot{Q}_j = \dot{q}_j L_m$), as functions of the current density. It is assumed that no water condensation occurs within the fuel cell. The membrane resistance R_{ohm} is set to $4.4 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}^2$, which can be considered as the worst case, corresponding for instance to a 125 μm -thick membrane humidified only by vapour (without liquid water on the electrodes) (Eq. (11)). Actual values of membrane resistance currently reported in the literature can be about three times lower [44]. The activation overpotentials are estimated thanks to a Tafel law. The aim of Fig. 3 is only to compare the relative magnitude of heat sources of various origins. A detailed model of heat and mass transfer is needed for the proper evaluation of the local heat sources/sinks in the cell, as functions of local concentration and water fluxes; this is out of the scope of this paper. Unfortunately, this representation conceals the effects of local heat sinks.

The heat source associated with the global reaction of hydrogen oxidation is calculated as follows:

$$\dot{Q}_{react}^{tot} = \dot{Q}_{react}^a + \dot{Q}_{react}^c - \frac{i}{2F} \Delta H_{sorp} \quad (36)$$

with $\Delta H_{sorp} = L_v$. \dot{Q}_{react}^a and \dot{Q}_{react}^c are the anodic and cathodic reversible heat sources related to the electrochemical half-reactions, respectively. The last term in the right hand side of (Eq. (36)) stands for the sum of sorption/desorption contributions at the electrodes (Eq. (32)). The result of (Eq. (36)) is consequently nearly independent from mass transport in the membrane. The activation overpotentials depend slightly on hydrogen and oxygen concentration at the electrodes. Only the Joule effect in the membrane depends significantly on its water content.

Fig. 3 shows that the activation overpotentials are the highest heat sources. The global reaction of hydrogen oxidation \dot{Q}_{react}^{tot} cannot

be neglected: it is the lowest heat source in the present example but it is expected to be more significant than the Joule effect in a fuel cell using a thinner membrane. These results are in good agreement with those presented by Ju et al. [10].

As detailed previously, although the whole reaction results in heat production, the cathodic half-reaction is endothermic and the anodic one is exothermic. Thereby, this analysis is in contradiction with the assumption commonly found in the literature of an exothermic cathodic reaction (and isothermal anodic half-reaction). In the same way, water desorption heat sink is partly counterbalanced by the water sorption heat source. However, one can imagine that in the case of large water flux through the membrane, water sorption/desorption would result in a large heat sink at one electrode and a large heat source at the other one.

5. Conclusions

The global heat flux generated by a fuel cell is directly dependent on its electrical performances and is therefore easy to estimate. However, an accurate review of all heat sources within the MEA put forward some difficulties in estimating local heat sources/sinks, which results in bold assumptions commonly encountered in the literature.

First, because of a lack of pertinent thermodynamical study on both half-reactions, most of the authors assume that the anodic half-reaction is isothermal and that consequently, the entropy of water formation reaction is fully attributed to the oxygen reduction, leading to an exothermic half-reaction ($\Delta S_{rev}^{tot} = -163.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). The analysis presented in this paper rather suggests that the oxygen reduction reaction is endothermic ($\Delta S_{rev}^c = +62.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), whereas the hydrogen oxidation reaction is highly exothermic ($\Delta S_{rev}^a = -226 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). As a consequence, thermal gradients in the different layers of the MEA (membrane, GDL, etc.) are probably larger than routinely thought.

The thermal description also necessitates to take account of water sorption/desorption phenomena at the electrodes: heat sinks or sources can appear, depending on the direction and intensity of the water flux through the membrane.

Finally, the water phase change can result in local heat sources/sinks in the GDL also. Since the water saturation pressure is a function of temperature (Eq. (33)), water phase change is governed by both thermal and water distributions in the GDL. A fully coupled model of heat and mass transfers is thus needed to identify the place of water condensation and evaporation.

As a conclusion, it seems that most of the thermal transfer studies tend to oversimplify the models. The global heat source is generally well identified, but badly apportioned. As a consequence, heat sinks are almost always neglected and thermal gradients, in particular in the membrane, may be larger than expected.

References

- [1] D. Hyun, J. Kim, Study of external humidification method in proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources* 126 (2004) 98–103.
- [2] W.-M. Yan, F. Chen, H.-Y. Wu, C.-Y. Soong, H.-S. Chu, Analysis of thermal and water management with temperature-dependent diffusion effects in membrane of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 129 (2004) 127–137.
- [3] H. Wu, P. Berg, X. Li, Non-isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells, *J. Power Sources* 165 (2007) 232–243.
- [4] A. Faghri, Z. Guo, Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling, *Int. J. Heat Mass Transfer* 48 (2005) 3891–3920.
- [5] C.-Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4727–47666.
- [6] T.F. Fuller, J. Newman, Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1218–1225.
- [7] J. Ramousse, J. Deseure, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillot, Modeling of heat, mass and charge transfers in a PEMFC single cell, *J. Power Sources* 145 (2005) 416–427.

- [8] A. Rowe, X. Li, Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 102 (2001) 82–96.
- [9] N. Djilali, D. Lu, Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells, *Int. J. Therm. Sci.* 41 (2002) 29–40.
- [10] H. Ju, H. Meng, C.-Y. Wang, A single-phase, non isothermal model for PEM fuel cells, *Int. J. Heat Mass Transfer* 48 (2005) 1303–1315.
- [11] G.F. Naterer, C.D. Tokarz, J. Avsec, Fuel cell entropy production with ohmic heating and diffusive polarization, *Int. J. Heat Mass Transfer* 49 (2006) 2673–2683.
- [12] S. Kjelstrup, A. Rosjorde, Local and total entropy production and heat and water fluxes in a one-dimensional polymer electrolyte fuel cell, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9020–9033.
- [13] M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4619–4628.
- [14] X. Zhu, H. Zhang, Y. Zhang, Y. Liang, X. Wang, B. Yi, An ultrathin self-humidified membrane for PEM fuel cell application: fabrication, characterization and experimental analysis, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 14240–14248.
- [15] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, H. Wang, PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C, *J. Power Sources* 163 (2006) 532–537.
- [16] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley Editions, New York, 2000.
- [17] M. Khandelwal, M.M. Mench, Direct measurement of through-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials, *J. Power Sources* 161 (2006) 1106–1115.
- [18] W. Neubrand, *Modellbildung und Simulation von Elektromembranverfahren*, PhD Thesis, 1999.
- [19] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2334–2342.
- [20] P. Costamagna, Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 67–74.
- [21] F. Meier, G. Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEMFC fuel cells, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1731–1742.
- [22] A.A. Kulikovskiy, Quasi-3D modeling of water transport in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1432–A1439.
- [23] A.L. Rockwood, Absolute half-cell entropy, *Phys. Rev. A* 36 (1987) 1525–1526.
- [24] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von, Spakovskiy, A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport, *J. Power Sources* 128 (2004) 173–184.
- [25] M. Lampinen, M. Fomino, Analysis of free energy and entropy changes for half-cell reactions, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3537–3546.
- [26] N.R. Elezovic, B.M. Babic, N.V. Krstajic, L.M. Gajic-Krstajic, Lj.M. Vracar, Specificity of the UPD of H to the structure of highly dispersed Pt on carbon support, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2006) 1991–1998.
- [27] B.E. Conway, D.P. Wilkinson, Non-isothermal cell potentials and evaluation of entropies of ions and of activation for single electrode processes in non-aqueous media, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 997–1013.
- [28] J.O'M. Bockris, B.E. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 3, Butterworth Editions, London, 1964.
- [29] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 7th edition, Oxford University Press, 2002.
- [30] S. Kjelstrup, A. Rosjorde, Local Entropy Production, Heat and Water Fluxes Out of a One-dimensional Polymer Electrolyte Fuel Cell, ECOS, Copenhagen, Denmark, 2003.
- [31] T.E. Springer, I.D. Raistrick, Electrical impedance of a wall for the flooded-agglomerate model of porous gas diffusion electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1594–1603.
- [32] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 475 (1999) 107–123.
- [33] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburzev, O.A. Velev, S. Srinivasan, An evaluation of the macro-homogenous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs, *Electrochim. Acta* 43–24 (1998) 3767–3772.
- [34] Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand, Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions, *J. Electroanal. Chem.* 527 (2002) 143–155.
- [35] P.J. Reucroft, D. Rivin, N.S. Schneider, Thermodynamics of Nafion™–vapor interactions. I. Water vapor, *Polymer* 43 (2002) 5157–5161.
- [36] T. Watari, H. Wang, K. Kuwahara, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes, *J. Membr. Sci.* 219 (2003) 137–147.
- [37] D.J. Burnett, A.R. Garcia, F. Thielmann, Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus, *J. Power Sources* 160 (2006) 426–430.
- [38] K. Mizoguchi, K. Terada, Y. Naito, Y. Kamiya, Gas transport in Nafion membrane, *Polym. Prep.* 49 (2000) 3517–3518.
- [39] M. Escoubes, M. Pineri, *Perfluorinated Ionomer Membranes*, ACS Symposium Series No. 180, Washington, DC, USA, 1982.
- [40] D.R. Morris, X. Sun, Water sorption and transport properties of Nafion 117, *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993) 1445–1452.
- [41] K. Okamoto, Sorption and diffusion of water vapor in polyimide films, in: M.K. Ghosh, K.L. Mittal (Eds.), *Polyimides Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, USA, 1996, pp. 265–278.
- [42] J. Ramousse, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet, Thermal Fields and Saturation Discussion in a PEMFC Single Cell, HFC, Vancouver, Canada, 2007.
- [43] A.Z. Weber, J. Newman, Coupled thermal and water management in polymer–electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2205–A2214.
- [44] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, Investigation on the Origin of Diffusion Impedance in The Porous Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Via Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), FDFC08, Nancy, France, 2008.