

microSCOOP

Un regard sur les laboratoires en Centre Limousin Poitou-Charentes

Hors série #21 - octobre 2021

Énergie

L'hydrogène

Biologie

Une histoire de flair !

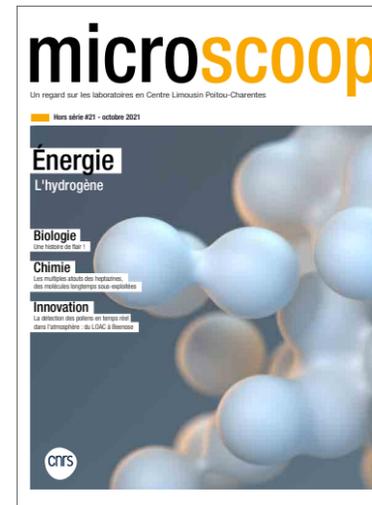
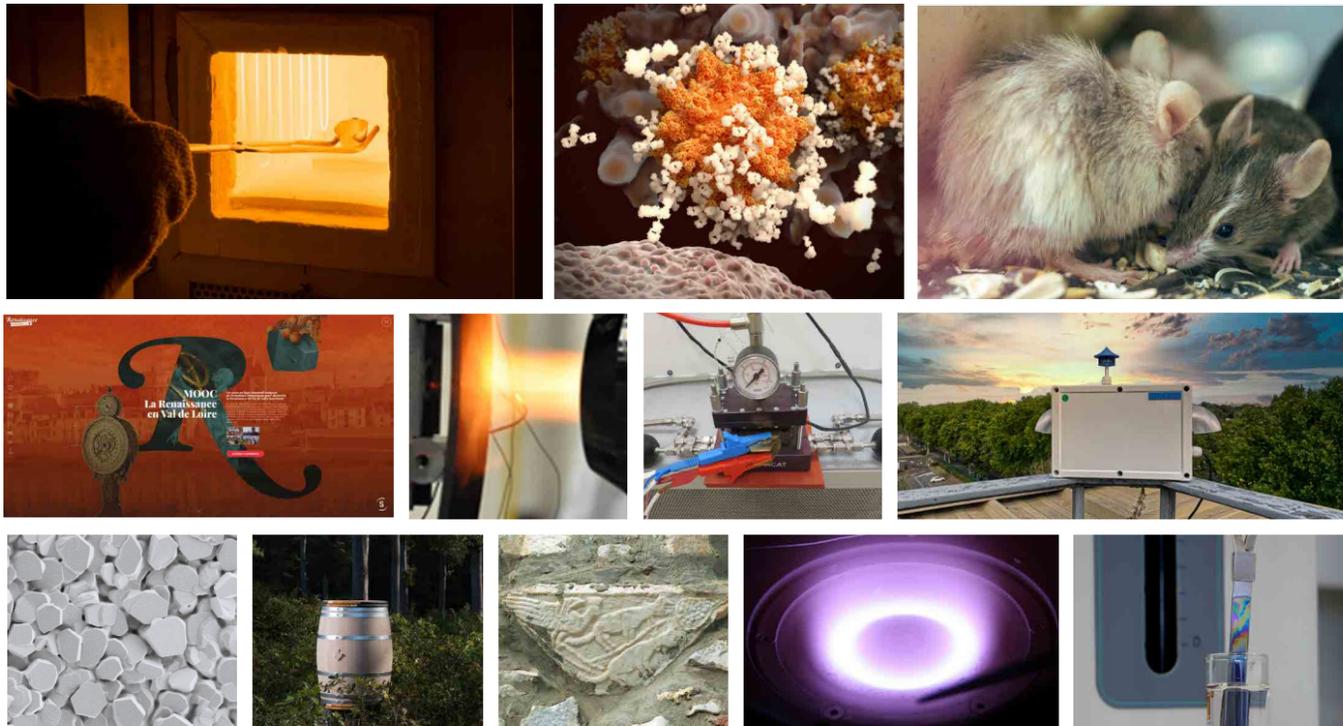
Chimie

Les multiples atouts des heptazines,
des molécules longtemps sous-exploitées

Innovation

La détection des pollens en temps réel
dans l'atmosphère : du LOAC à Beenose

cnrs



ISSN 1291-8083

Photo couverture : Hydrogène, modélisation 3D
© Istock

4 Biologie

- Une histoire de flair !

6 Chimie

- Chêne sessile et chêne pédonculé, une nouvelle approche pour les reconnaître ?
- Vers un nouvel antiviral puissant contre les virus à ADN
- Vers une nouvelle génération de cosmétiques à libération stimulée
- Les multiples atouts des heptazines, des molécules longtemps sous-exploitées

14 Énergie : L'hydrogène

- La chimie de l'hydrogène : une longue histoire
- Des phénomènes physiques à comprendre et maîtriser
- L'hydrogène au pays des plasmas
- De la production d'hydrogène au moteur à hydrogène
- La maîtrise de l'hydrogène progresse aussi en région

22 Formation

- Explorer toutes les facettes de la Renaissance en Val de Loire

24 Histoire

- Pornographie française (animalière) dans la Grèce médiévale

26 Matériaux

- MAT pour matériaux, EX pour extrêmes !

28 Société

- L'Intelligence Artificielle, un enjeu pour réduire les coûts énergétiques des Data Centers

30 Innovation

- La détection des pollens en temps réel dans l'atmosphère : du LOAC à Beenose

Éditorial

La rentrée rime avec une reprise des opérations à destination du grand public ! À partir du 1^{er} octobre, les laboratoires seront présents sur les différents sites de la circonscription pour la Fête de la Science. Ce rendez-vous célèbre cette année sa 30^{ème} édition avec pour thème « l'émotion de la découverte » ! Peut-être plus que les années précédentes, ce rendez-vous est essentiel pour expliquer la démarche scientifique aux visiteurs des villages des sciences, aux publics des conférences ou des visites de laboratoires. D'autres moments sont aussi très privilégiés, comme les Visites Insolites du CNRS début octobre, L'année de la Biologie ou Étonnante chimie sur l'année scolaire 2021/2022.

Microscoop est à la disposition des laboratoires pour présenter leurs travaux à un large lectorat. Imprimés à 3 000 exemplaires, ce numéro (comme les précédents) est remis aux laboratoires pour être distribué à l'occasion de leurs événements labellisés Fête de la Science. Il est le souvenir que le public rapporte de la visite d'un laboratoire de recherche ou de la rencontre de chercheuses et de chercheurs.

Dans ce Microscoop hors-série Fête de la Science, il était important de pouvoir évoquer la thématique hydrogène sur laquelle travaillent, depuis de nombreuses années, plusieurs laboratoires de la circonscription. Les recherches sont soutenues par différents dispositifs nationaux et régionaux qui laissent espérer d'importantes évolutions dans des modes de transport plus respectueux de l'environnement. Dix autres articles sont aussi le reflet des recherches menées en Centre Limousin Poitou-Charentes, impactant à plus ou moins courte échéance notre quotidien. Ces travaux scientifiques ont en commun de faire progresser les connaissances que ce soit en biologie, en chimie, en histoire, en physique ou en histoire. Microscoop met aussi en avant les relations entre la recherche et le monde de l'entreprise, un aspect assez méconnu du grand public. La présentation d'un détecteur de particules allergènes constitue un bel exemple de partenariat public/privé.

À toutes et tous, je souhaite une bonne lecture !



Ludovic Hamon
Délégué régional



10-31-3175 / Certifié PEFC / pefc-france.org



Imprimeur - Prévost Offset
Impression sur papier 100% recyclé Recyral Matt

Une histoire de flair !

Comment les animaux se reconnaissent-ils ? À première vue, toutes les souris se ressemblent. Et pourtant, chacune sait dire qui est l'autre d'un seul coup... de nez !



Savoir qui l'on a en face de soi est indispensable pour exprimer une réponse comportementale adéquate. Nous utilisons nos yeux pour reconnaître les gens qui nous entourent. Beaucoup de mammifères utilisent, eux, leur nez. Chaque animal produit une combinaison unique d'odeurs qui lui sert de « carte d'identité », indiquant son sexe, son âge, son statut physiologique etc... Lors d'une rencontre, un animal va déterminer ce que représente l'autre à partir de ses odeurs. Une menace ? Un potentiel partenaire sexuel ? Comment cette reconnaissance sociale se passe-t-elle ?

L'ORGANE VOMÉRONASAL, RADAR À PHÉROMONES

Cette « carte d'identité » olfactive est constituée de phéromones sécrétées dans les fluides biologiques. La particularité des phéromones est leur capacité à influencer la physiologie et le comportement de celui qui les perçoit.

Le système olfactif des mammifères comporte plusieurs organes sensoriels contenant des neurones olfactifs. Ce sont les seuls neurones en contact avec le monde chimique extérieur ! Les phéromones sont majoritairement détectées par un organe olfactif particulier, l'organe voméronasal (VNO). Véritable radar à phéromones, le VNO est localisé à la base du septum, dans la cavité nasale de la plupart de mammifères. Les neurones sensoriels du VNO captent les phéromones grâce à des récepteurs spécialisés appartenant à la superfamille des récepteurs couplés aux protéines G (GPCRs). Il existe plusieurs centaines de récepteurs voméronasaux (VRs), chacun spécifiquement dédié à une odeur. Les VRs sont classés en 2 groupes, les V1Rs et les V2Rs, en fonction du type de protéine G qu'ils utilisent, respectivement $G\alpha i2$ et $G\alpha o$.

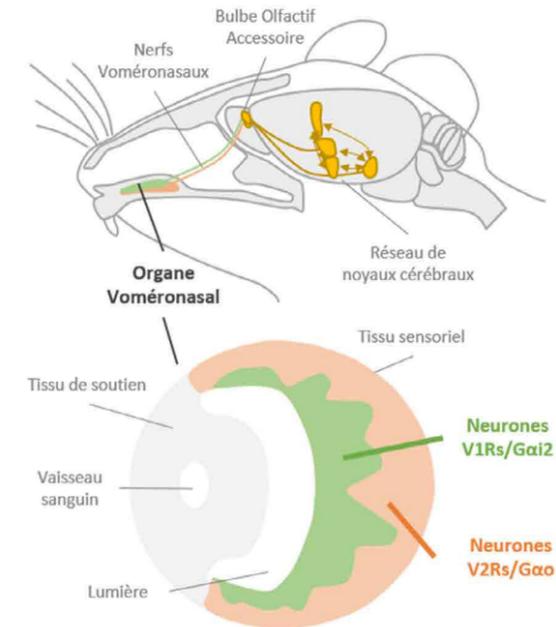
LA GOUVERNANCE DES ODEURS

Les études d'ablation chirurgicale et génétique du VNO ont montré l'importance de la détection des phéromones par le VNO dans le contrôle des comportements sociaux. Par exemple, les souris sont de farouches adversaires quand il faut défendre leur territoire. Une souris sans VNO, elle, n'est pas capable de détecter une menace. Elle est douce comme un agneau !

Des phéromones initiatrices de comportements sociaux ont été isolées. Par exemple, les MUPs (Major Urinary Proteins), des protéines sécrétées par les souris mâles dans leurs urines, induisent une réponse agressive. Les phéromones peuvent aussi inhiber certains comportements. C'est le cas de la protéine ESP22 (Exocrine-gland Secreting Peptide 22), sécrétée dans les larmes des souris juvéniles, c'est-à-dire sexuellement immatures. Elle est aussi détectée par le VNO, et va réprimer le comportement sexuel des souris adultes envers les juvéniles.

DES CIRCUITS CÉRÉBRAUX ANCRÉS, MAIS PLASTIQUES

Chez les mammifères, les informations phéromonales sont intégrées à d'autres informations sensorielles internes et externes pour produire un comportement adapté. Les neurones sensoriels du VNO envoient leurs informations dans le bulbe olfactif accessoire via des prolongements nerveux qui traversent la cavité nasale. De là, les informations sont expédiées dans un véritable réseau cérébral interconnecté. Les différents noyaux cérébraux (groupement de neurones associés à une même fonction) de ces réseaux commencent à être connus.



Haut : trajet de l'information olfactive de l'organe voméronasal jusqu'aux noyaux cérébraux. Bas : schéma de l'organisation de l'organe voméronasal

Certains noyaux sont engagés dans plusieurs comportements sociaux. C'est le cas de l'amygdale médiane (un noyau du système limbique) qui est impliquée dans le comportement sexuel, l'agression ou encore le comportement parental. Deux phénomènes l'expliquent. Premièrement, un noyau n'est pas homogène, tous les neurones qui le composent ne sont pas identiques. Il existe des sous-populations de neurones au sein des noyaux, chacune participant à la régulation d'un comportement particulier. Deuxièmement, le cerveau est une structure plastique. Une même stimulation olfactive sera interprétée différemment en fonction du statut de l'animal (âge, expérience, sexe...) et induira différentes réponses comportementales. Par exemple, pour une femelle, un mâle est un potentiel partenaire sexuel. Son cerveau lui dit. Par contre, une femelle qui vient d'avoir des petits va attaquer un mâle qu'elle ne connaît pas, car son cerveau lui dit qu'il est une menace pour sa progéniture.

"... déterminer ce que « sentent » les neurones $G\alpha i2$."

DE LA PHÉROMONE À LA RÉACTION : DISSECTION

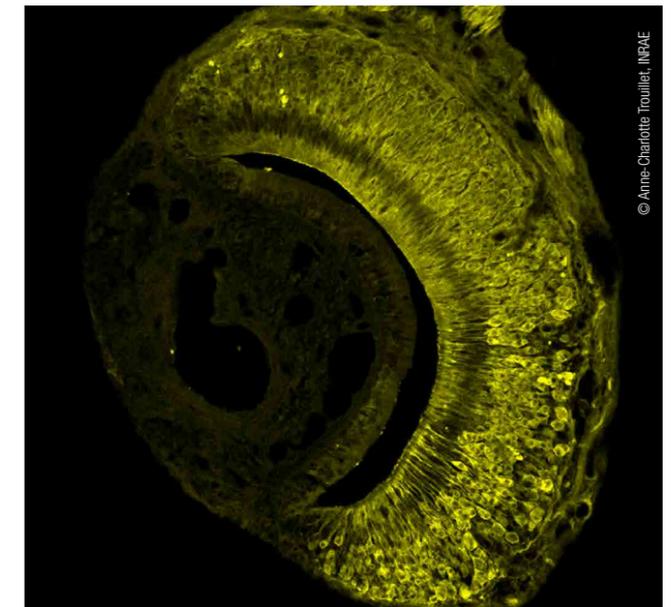
Comment étudier plus finement les circuits nerveux qui contrôlent les comportements sociaux ? La multitude de phéromones et récepteurs associés rend la tâche compliquée. L'idée des chercheurs de l'Unité Physiologie de la Reproduction et des Comportements (UMR 7247 - CNRS/INRAE/IFCE/Université de Tours) a été d'invalider chez la souris le gène codant pour la protéine $G\alpha i2$, une sous-unité caractéristique des récepteurs voméronasaux de type V1Rs. Résultat : tous les neurones olfactifs utilisant un des plus de 200 V1Rs, c'est-à-dire la moitié des neurones olfactifs du VNO, deviennent non fonctionnels.

Première étape, déterminer ce que « sentent » les neurones $G\alpha i2$. L'imagerie calcique permet de voir l'activation d'un neurone instantanément après sa stimulation par une molécule olfactive. Grâce à cette technique, les chercheurs ont déterminé que les neurones $G\alpha i2$ détectent les petites molécules organiques comme les dérivés hormonaux présents dans les urines.

Deuxième étape, cibler les comportements que contrôlent les neurones $G\alpha i2$. Pour cela, ils ont comparé le comportement de souris avec et sans neurones $G\alpha i2$ fonctionnels lors de diverses conditions. Plusieurs comportements étaient impactés : l'agression chez le mâle, le comportement sexuel chez la femelle et le comportement parental chez les deux sexes.

Dernière étape, disséquer les circuits cérébraux modulés par les neurones $G\alpha i2$. Les chercheurs ont étudié, dans les noyaux cérébraux connus, quelles populations de neurones étaient activées suite aux différents tests de comportement. Ainsi, ils ont découvert que dans l'amygdale médiane, la réponse agressive chez le mâle est due à l'activation de neurones différents en fonction de la stimulation. Un même type de comportement peut donc découler de l'activation de différents acteurs d'un réseau. Leurs études ont aussi montré que les odeurs de mâles activent plus de neurones de l'hypothalamus chez la femelle sexuellement expérimentée que chez la femelle naïve. Pour une même stimulation, l'expérience de l'animal modifie donc comment le réseau cérébral qui interprète cette stimulation est activé.

Ces études sur l'olfaction sont de puissants outils pour la compréhension des schémas nerveux qui soutiennent les comportements sociaux. Nos comportements humains ne sont pas autant stéréotypés que ceux des rongeurs. Mais nous sommes face à la même problématique qu'eux : intégrer les informations sensorielles qui nous parviennent et adapter nos comportements à la situation. Comprendre ces circuits cérébraux est nécessaire pour le développement de nouvelles approches thérapeutiques des troubles du comportement.



Observation au microscope confocal d'un organe voméronasal de souris et mise en évidence des neurones olfactifs par immunomarquage de l'Olfactory marker Protein (OMP).

Anne-Charlotte TROUILLET < PRC
anne-charlotte.trouillet@inrae.fr

Pablo CHAMERO < PRC
pablo.chamero-benito@inrae.fr

<https://www6.val-de-loire.inrae.fr/prc-neuroendo-comp>

Chêne sessile et chêne pédonculé, une nouvelle approche pour les reconnaître ?

Le bois de Chêne jusqu'au XIX^{ème} siècle, était la principale essence utilisée en Europe dans la construction navale et la construction des charpentes. C'est aujourd'hui encore une essence très prisée, notamment pour la fabrication des tonneaux dans lesquels les vins et spiritueux sont vieillies.

Le fût de chêne n'est pas un simple contenant, il transmet de nombreux composés aux vins qu'il contient et en modifie les propriétés sensorielles. Aujourd'hui, il n'est plus employé pour le transport des boissons mais est devenu un outil essentiel pour l'élevage des vins et spiritueux qui bénéficient d'une complexité et d'une originalité qui leur sont propres, grâce à l'élevage sous bois.

DEUX ESPÈCES PROCHES MORPHOLOGIQUEMENT...

Deux espèces de chênes sont dominantes dans les forêts françaises: les chênes pédonculés (*Quercus robur* L.) et les chênes sessiles (*Quercus petraea* Liebl.) couvrant environ 16.8 million d'hectares. Elles jouent par conséquent un rôle très important dans l'économie du bois. Pour les distinguer en forêt il faut s'appuyer sur leurs caractéristiques morphologiques notamment sur les feuilles ou les glands qui ont une forme et une répartition différentes d'une espèce à l'autre. Ces différences ne sont pas toujours évidentes à visualiser même pour des forestiers aguerris d'autant plus qu'il existe de nombreux hybrides. De plus, ces caractères morphologiques ne sont pas utilisables sur les grumes de chêne utilisées par les tonneliers qui s'approvisionnent en bord de route sur des arbres abattus.

MAIS DIFFÉRENTES DE PAR LEUR COMPOSITION CHIMIQUE

Traditionnellement le chêne sessile reconnu plus riche en composés aromatiques est privilégié pour le vieillissement des vins, alors que le chêne pédonculé quant à lui plus riche en tannins est davantage utilisé pour le vieillissement des spiritueux. Toutefois, plusieurs facteurs, tels que l'origine géographique, les conditions écologiques durant la croissance etc,

engendrent une grande variabilité de cette composition moléculaire. Ainsi les connaissances acquises avec l'expérience, telles que la forêt d'origine des arbres, le grain ou la largeur de cernes, ne peuvent pas non plus être utilisées avec certitude pour identifier l'espèce.

"... la reconnaissance d'espèces à la fois pour la filière forêt et pour l'industrie du bois."

À ce jour, l'analyse génétique de l'ADN reste la seule méthode fiable pour la différenciation des espèces de chêne, mais elle nécessite l'utilisation de tissus frais comme les feuilles ou le cambium ce qui n'est pas toujours simple à mettre en œuvre et la comparaison des analyses des échantillons prélevés à des bases de données. C'est pourquoi, l'Institut de Chimie Organique et Analytique (ICOA - UMR 7311 CNRS/Université d'Orléans) s'est attaché au développement d'une méthode d'analyse chimique par Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (UHPLC-HRMS) dans le but de trouver des molécules spécifiques de chaque espèce et ainsi de différencier sans ambiguïté ces deux espèces de chêne. Cette méthode directement applicable sur des échantillons de bois fraîchement abattus ou stockés sur les parcs à grume de tonnellerie simplifierait la reconnaissance d'espèces à la fois pour la filière forêt et pour l'industrie du bois.

LES DIFFÉRENTES ÉTAPES

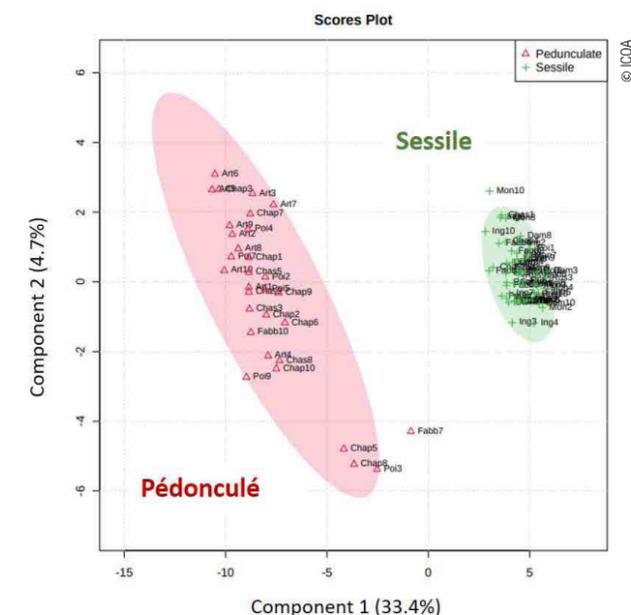
Des échantillons de chêne sessile, pédonculé et de chêne hybride ont été prélevés dans dix forêts de la région Centre-Val de Loire au moment des coupes annuelles effectuées par l'ONF et le CNPF gestionnaires des

chênaies publiques et privées de la région. À partir de ces rondelles de bois, l'aubier et le bois de cœur ont été séparés, séchés et broyés au centre INRAE Val de Loire à Orléans. Pour élargir l'échantillonnage, un second prélèvement a été effectué en merranderie* par la Tonnellerie Radoux sur des arbres déjà abattus disponibles sur le parc à grume et provenant de sept autres forêts françaises. Au total près de 200 échantillons de bois ont été récoltés. Une analyse génétique ADN a été réalisée au laboratoire BioForA (Biologie intégrée pour la valorisation de la diversité des Arbres et de la Forêt – UMR 0588 INRAE/ONF) dans le but d'attribuer à chaque échantillon son espèce.

Chaque échantillon a ensuite été extrait aux ultra-sons à l'ICOA avec des solvants capables d'extraire une majorité des familles moléculaires présentes dans le bois. Une analyse non-ciblée permettant de prendre en compte un maximum de composés sans se focaliser sur certains en particulier a été développée par UHPLC-HRMS. Afin d'intégrer les profils chromatographiques pour pouvoir comparer les différents échantillons, une méthode de pré-traitement des données a ensuite été mise au point. Finalement des analyses statistiques non supervisées et supervisées ont été réalisées pour étudier la séparation des échantillons en groupe d'espèces et d'identifier les marqueurs moléculaires de ces espèces.

AUBIER/BOIS DE CŒUR : QUELLE PARTIE POUR LA DISCRIMINATION D'ESPÈCE ?

Après comparaison des profils par analyse statistique, il a été montré que l'aubier, la partie la plus externe et jeune du tronc ne discriminait pas les échantillons en fonction de leur espèce. En revanche, les extraits de bois de cœur, partie plus âgée et plus complexe du tronc contenant davantage de molécules

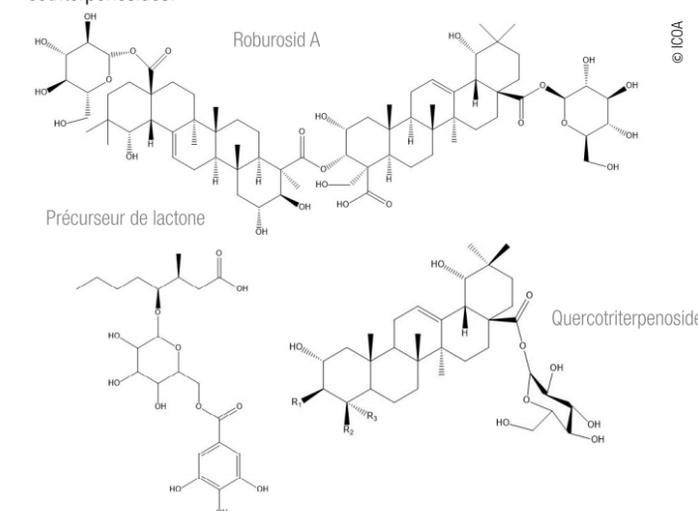


discriminent, quant à eux, les chênes sessiles des chênes pédonculés. La Partial Least Square Discriminant Analysis (PLS-DA) présentée montre d'une part une séparation significative des deux groupes et d'autre part les variables (molécules) qui engendrent cette séparation. Ainsi, il est possible d'identifier ces composés discriminants.

IDENTIFICATION DES MARQUEURS MOLÉCULAIRES D'ESPÈCES DE CHÊNE

L'interprétation des spectres de masse, des schémas de fragmentation ainsi que la comparaison à des bases de données et à des données de la littéra-

ture ont permis aux chimistes d'identifier les structures des molécules discriminantes. Pour le chêne pédonculé ce sont majoritairement des composés terpéniques simples ou dimères telles que le roburosid A. Pour le chêne sessile les marqueurs sont moins nombreux et ont été identifiés comme étant des précurseurs de lactones et des triterpènes liés à des sucres appelés quercotriterpenosides.



QUEL IMPACT SUR LE VIEILLISSEMENT DU VIN ?

Afin d'étudier l'impact de l'espèce de chêne sur le vieillissement des vins de Val-de-Loire, plusieurs cépages ont été étudiés, deux rouges (cot et cabernet) et un blanc (chenin). Les vins ont été vieillies pendant 4 mois en présence de chêne sessile d'un côté et de chêne pédonculé de l'autre. Les premières analyses des vins boisés, montrent bien des différences en fonction de l'espèce utilisée, avec notamment une plus forte concentration de whisky-lactones lors d'un boisage par le chêne sessile. Ces résultats sont appuyés par l'analyse sensorielle où l'on détecte pour ces mêmes vins un goût noix de coco, caractéristique de ces composés, plus prononcé.

Chêne & vin est un projet de recherche (APR-IR) financé par la région Centre-Val de Loire. Il a pour but la valorisation des forêts de chênes de la région et l'amélioration de la qualité et donc la commercialisation des vins du Val de Loire en faisant interagir de nombreux partenaires :

- Des acteurs de la filière forestière (ONF, Fibois, CNPF) gestionnaires des forêts privées et publiques de la région ayant la connaissance des espèces de chênes présentes sur le territoire, de leur répartition,
- Des acteurs de la filière viticole la Tonnellerie Radoux, et l'IFV d'Amboise ayant la connaissance des cépages du Val de Loire et des produits et méthode d'œnologie
- Des laboratoires académiques ICOA et BioForA pour le développement des méthodes de discrimination des espèces de chêne et d'analyse des vins.

Émilie DESTANDAU < ICOA
emilie.destandau@univ-orleans.fr

Gaëlle BUCHE < ICOA
gaelle.buche@univ-orleans.fr

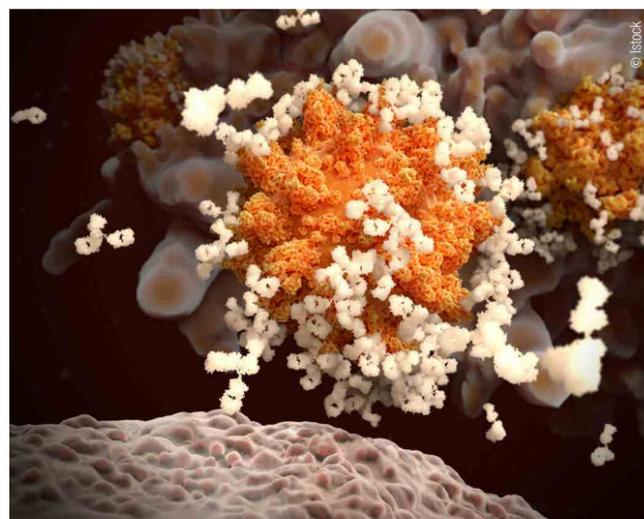
<http://www.icoa.fr>

* La merranderie est l'activité qui consiste à produire des merrains, c'est-à-dire des lattes rectangulaires issues du fendage du bois pour fabriquer des tonneaux.



Vers un nouvel antiviral puissant contre les virus à ADN

De récents travaux menés par des chercheurs de l'Institut de Chimie Organique et Analytique (UMR 7311 CNRS/Université d'Orléans) ont abouti à la découverte d'un nouveau médicament potentiel dans la lutte contre un large spectre de virus à ADN.



Opsonisation des anticorps des coronavirus SRAS-CoV-2. Les virus enduits ne peuvent pas pénétrer dans leurs cellules cibles et sont engloutis et détruits par un macrophage.

Cette molécule, le LAVR-289, de la famille des analogues nucléotidiques est actuellement en étude préclinique et bénéficie d'un programme de maturation RAPID de la DGA/AID et de la Société NéoVirTech. Possédant des activités remarquables, plus efficace que des molécules de référence suivant la pathologie, elle permet une approche duale intéressant autant le domaine militaire (bioterrorisme) que civil et vétérinaire.

Les récentes pandémies liées à la (ré)émergence de virus à ADN ou ARN (en fonction de leurs acides nucléiques génomiques) nous rappellent combien nos sociétés sont vulnérables face à ces pathogènes (grippe espagnole et de Hong-Kong, virus du chikungunya, virus Ebola, virus Zika, virus de la Dengue, coronavirus 1 et 2 du syndrome respiratoire aigu sévère SARS et SARS-CoV-2). Beaucoup sont d'origine zoonotique et représentent des menaces importantes pour la santé publique en raison de l'absence de traitements disponibles.

Pour faire face à ces menaces virales, de nombreux scientifiques luttent pour la recherche et le développement de vaccins et de médicaments antiviraux. En 2020, le prix Nobel de physiologie ou de médecine a d'ailleurs été attribué aux trois virologues Harvey J. Alter, Michael Houghton et Charles M. Rice découvreurs du virus de l'hépatite C (un virus à ARN). Étape majeure dans la lutte actuelle contre les maladies virales, ces travaux ont permis non seulement la mise au point de tests sanguins ultra-sensibles pour la détection du virus (éliminant ainsi les hépatites C post-transfusionnelles) mais aussi le développement rapide de médicaments antiviraux dirigés contre l'hépatite C dont le Sofosbuvir, inhibiteur nucléotidique de la réplication du virus de l'hépatite C.

50 MÉDICAMENTS MAIS PAS DE VACCIN

La lutte contre ces pathogènes peut passer par une approche vaccinale, dont on a pu voir l'efficacité dans le cadre du SARS-CoV-2 (nouveaux vaccins à ARN messenger) mais l'absence actuelle de vaccins pour l'hépatite C (HCV), le VIH et bien d'autres virus nécessite toujours l'élaboration de molécules

médicaments. Le développement de molécules antivirales pouvant cibler de nombreux virus sont répertoriés en deux catégories principales : la famille des médicaments ciblant la machinerie de la cellule hôte essentielle à l'infection et à la réplication du virus, et la famille des médicaments ciblant directement les virus. Parmi les molécules ciblant directement les virus, les analogues de nucléosides (qui sont des molécules apparentées par leur structure à un nucléoside normal des acides nucléiques) constituent une classe essentielle d'antiviraux à large spectre avec plus de 50 médicaments actuellement sur le marché. La recherche sur les nucléosides antiviraux a débuté dans les années 1960-1970 avec la découverte de plusieurs médicaments contre les virus à herpès (Acyclovir, Ganciclovir, ...). Elle a démontré son énorme potentiel dans les années 1980-1990 avec la découverte de molécules actives contre le VIH, virus responsable du SIDA, telles que l'Abacavir, l'AZT et autres médicaments. Depuis lors ses applications ont été étendues à d'autres pathogènes viraux. Par exemple le Remdesivir est l'un des actifs contre certaines formes du Covid-19 dans les cas de patients développant une pneumonie et recevant une oxygénothérapie.

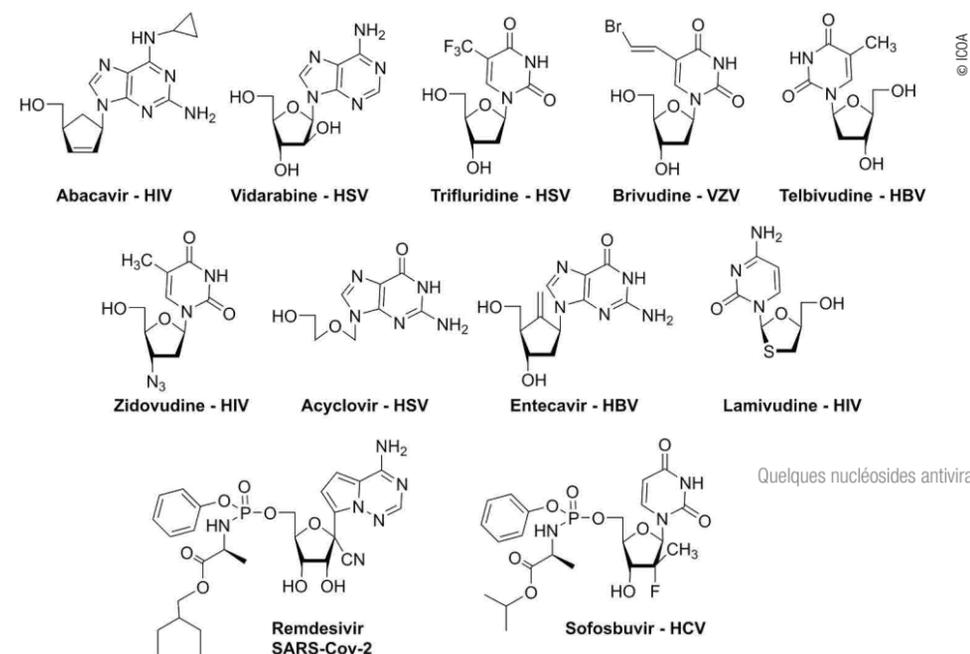
TRAVERSER LA PAROI CELLULAIRE : UN DÉFI

La conception de nouveaux nucléosides antiviraux visant plusieurs virus, passe tout d'abord par une connaissance de leurs mécanismes d'action mais aussi des étapes limitantes dont leurs transformations en molécules actives par voies enzymatiques (métabolisation), qu'il faudra alors contourner. Par exemple, de nombreux analogues nucléosidiques antiviraux à action directe, ciblent généralement une enzyme virale responsable de la réplication du génome viral (polymérase). Aujourd'hui, la plupart des nucléosides visant une activité sur les polymérases virales sont plus efficaces si elles sont sous la forme d'un nucléoside portant un groupement phosphate (nucléotide) qui sera métabolisé par voie enzymatique par la suite en sa forme active (avec trois phosphates) pour inhiber la réplication du virus. Cependant, l'entrée de ces molécules dans la cellule afin de libérer leur efficacité reste une étape limitante des nucléotides qui a conduit à la conception de prodrogues nucléotidiques. Ces formes prodrogues de médicament vont porter des groupements chimiques biolabiles, qui leur permettront de traverser la paroi cellulaire. Puis ils seront clivés à l'intérieur de la cellule par voie enzymatique, pour que le nucléotide puisse agir sur la réplication du virus.

"... des activités antivirales... remarquables contre plusieurs virus..."

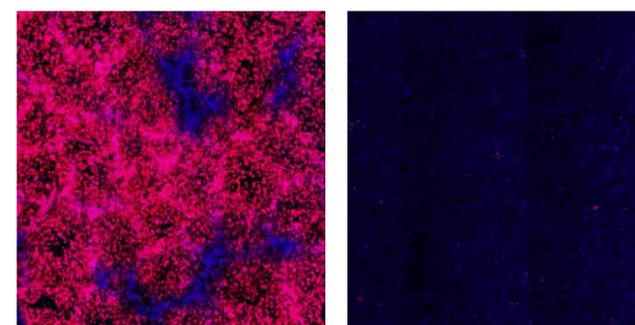
DES INNOVATIONS À PLUSIEURS NIVEAUX

Des innovations à plusieurs niveaux sont nécessaires pour accroître la découverte de nouveaux analogues de nucléosides. C'est dans ce cadre que des chercheurs de l'ICOA en collaboration avec la Société NéoVirTech en lien avec le NIH/NIAID* et la SUNY Upstate Medical University (Syracuse, NY - USA), ont récemment développé une nouvelle famille unique d'acyclonucléosides phosphonates**, dont le composé LAVR-289 qui possède des activités antivirales *in vitro* (sur des cellules) et *in vivo* (sur des souris) remarquables contre plusieurs virus, alors que la majorité des nucléosides inhibiteurs de réplication virales sont actifs à des concentrations bien supé-



rieurs. La combinaison entre ce composé et le letermovir est très intéressante pour de futurs traitements. Il est important de noter que, même si des études sur les souches virales résistantes sont bien sûr nécessaires, les nucléosides présentent, par rapport aux autres antiviraux, la barrière génétique de résistance la plus élevée.

Afin de démontrer que le LAVR-289 a le potentiel pour devenir une nouvelle thérapie antivirale française, première/meilleure de sa catégorie, ciblant les virus à ADNdb (ADN double brin) dont le cytomegalovirus Humain, les chimistes ont également évalué sa capacité à inhiber la propagation d'autres virus à herpès comme le VZV (virus responsable du zona) habituellement traité par le cidofovir, un autre antiviral de la famille des analogues nucléotidiques. L'expérimentation a été faite dans des cultures de peau humaine et *in vivo*, sur des modèles de souris humanisées, en collaboration avec le NIH/NIAID. La plus forte dose de LAVR-289 testée, 26 mg/kg/jour, soit l'équivalent molaire du Cidofovir 10 mg/kg/jour, a empêché la propagation du VZV lorsqu'elle était administrée au moment de l'infection par le virus, le jour 0, et trois jours après l'infection.



Sans traitement 48h

Avec traitement LAVR-289 48h

Vincent ROY < ICOA
vincent.roy@univ-orleans.fr
Patrick FAVETTA < ICOA
patrick.favetta@univ-orleans.fr
Luigi A. AGROFOGLIO < ICOA
luigi.agrofoglio@univ-orleans.fr
<http://www.icoa.fr>

* The National Institute of Allergy and Infectious Diseases (NIAID) – Bethesda USA
** (E)-4-phosphono-but-2-en-1-yl

Vers une nouvelle génération de cosmétiques à libération stimulée

L'utilisation de matériaux intelligents pour créer une nouvelle génération de cosmétiques à libération dite stimulée mobilisent plusieurs laboratoires. A terme, le consommateur pourra gérer et déclencher de manière active ou inconsciente, la libération d'un actif cosmétique.



Technique du dip coating.

L'équipe Nanomédicaments et Nanosondes (NMNS – EA 6295 Université de Tours) a pour spécialité la préparation de nanosystèmes, c'est à dire des assemblages moléculaires de taille nanométrique. Elle a travaillé au développement de nanovecteurs polymères sensibles à la température, notamment en ciblant le soin du cheveu. Ce polymère, grâce à une modification chimique, se lie fortement à la kératine du cheveu. Ainsi, en l'utilisant dans un produit cosmétique, le consommateur pourra déclencher le relargage des actifs cosmétiques au moyen d'une source de chaleur, par exemple un fer à lisser ou un sèche-cheveux. Il reste à étudier leur incorporation dans un spray capillaire et la possibilité de réactiver le système par une nouvelle application de la source de chaleur. Ces nanovecteurs pourront encapsuler des actifs cosmétiques de coloration capillaire ou de soin tels que ceux développés par le partenaire industriel Bioeurope.

Une recherche a également été menée pour développer des nanovecteurs ciblant notamment les peaux agressées par les UV. Un polymère sensible au niveau de stress de la peau a été mis au point. Dans ce cas c'est au moment où la peau subit une certaine dose d'UV que l'actif cosmétique (ici, antioxydant) est libéré.

DES MOLÉCULES BIOSOURCÉES

Les nanosystèmes développés par l'équipe NMNS ne peuvent pas être appliqués directement sur le cheveu ou la peau, ils doivent être mis en forme dans une formule cosmétique filmogène qui facilite l'application sur la peau ou les cheveux, et permet aux systèmes de rester en place jusqu'à la libération de l'actif. Deux équipes orléanaises ont été impliquées. L'Institut de Chimie Organique et Analytique (ICOA - UMR7311 CNRS/Université d'Orléans), expert dans la transformation par voie chimique de molécules biosourcées, a eu pour objectif de préparer des molécules clés (synthons) utilisées dans la préparation d'oligomères et de polymères filmogènes innovants d'origine naturelle. Avec la spectrométrie de masse MALDI-TOF une nouvelle famille d'oligomères particulièrement intéressante, car soluble dans l'eau et filmogène a été identifiée. Des études sont encore menées afin de les utiliser pour véhiculer des actifs cosmétiques ou des nanovecteurs stimuli-sensibles.

Le laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN - UMR7374 CNRS/Université d'Orléans) possédant une expertise dans la formulation et la caractérisation de films polymères et de films nanostructurés, a caractérisé les propriétés des formulations filmo-

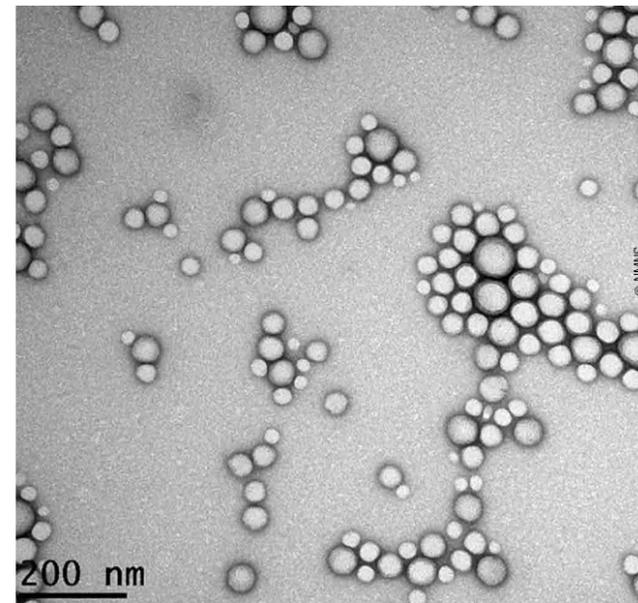


Image en microscopie électronique de nanomicelles sensibles à la température.

gènes contenant des nanosystèmes stimuli sensibles développés par l'équipe NMNS. Les filmogènes utilisés sont d'ores et déjà autorisés dans les produits cosmétiques. L'objectif principal était par conséquent d'étudier leur capacité à la libération stimulée des actifs cosmétiques.

UNE APPROCHE INNOVANTE DE CARACTÉRISATION

Les films ont été réalisés par la technique du Dip coating pour en maîtriser l'épaisseur et la rugosité, et faciliter ensuite l'étude du relargage des actifs cosmétiques. Des méthodes de caractérisation spécifiques ont dû être mises au point pour analyser ces nouveaux systèmes nanocomposites. Ainsi, les chercheurs ont eu recours à un ellipsomètre extrêmement précis et sensible qui a contribué à déterminer l'ensemble des propriétés des films telles que l'épaisseur, la concentration et la répartition des nanosystèmes. Cet équipement permet de suivre la modulation de la vitesse d'érosion des films et la mise en évidence de la conservation de l'effet stimulant.

"...la chaleur d'un sèche-cheveux... favorise la pénétration profonde d'un colorant encapsulé."

Une collaboration étroite entre l'équipe NMNS et le laboratoire ICMN a aidé au développement d'une approche innovante de caractérisation par imagerie Raman qui permet de manière non destructive de vérifier l'homogénéité de la répartition des nanovecteurs ou de quantifier l'actif cosmétique directement dans les films. Notamment, cette technique s'est révélée très intéressante pour étudier les films chargés en nanovecteurs de Delipido®, un actif amincissant développé par le partenaire industriel Bioeurope.

UNE ÉVALUATION BIOLOGIQUE DES SYSTÈMES

La toxicité des nanovecteurs a été examinée sur cellules humaines par l'équipe NMNS avant d'engager des études plus poussées sur des modèles de cheveux ou de peau. Des nanovecteurs thermosensibles chargés en marqueur fluorescent réagissant à une source de chaleur ont été préparés au laboratoire pour réaliser des essais sur le cheveu

humain et vérifier la libération contrôlée par des méthodes d'imagerie de fluorescence. Il a été démontré que la chaleur d'un sèche-cheveux ou d'une lampe chauffante infrarouge favorise la pénétration profonde d'un colorant encapsulé. En parallèle, des protocoles de suivi de la diffusion des actifs cosmétiques dans divers modèles de peau, dont un modèle innovant développé par Transderma Systems, ont été mis en place pour tester à la fois les nanovecteurs et les produits finis chargés en nanovecteurs. Des méthodes spécifiques d'étude de l'influence du stimulus sur la pénétration des actifs par imagerie Raman sont en cours de développement par le tandem NMNS-Transderma systems pour confirmer que la libération stimulée a bien lieu au sein du tissu.

DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION DES MÉTHODES D'ANALYSE ET DE TRAITEMENT DE DONNÉES

Les données collectées par imagerie Raman sont très complexes. Les expertises de l'équipe IBrain (Imagerie et Cerveau - U1253 INSERM/Université de Tours/CHRU Hôpitaux de Tours) spécialisée dans l'analyse d'images, les transforment en données visuelles qui permettront aux fabricants de produits cosmétiques, de comprendre et d'analyser les résultats enregistrés. L'outil fournit des informations sur la quantité d'actif présent dans la peau et sur sa distribution.

Une méthode mathématique de traitement de données spectrales a été établie. Sa validation se poursuit actuellement afin de proposer un traitement automatisé des images Raman. Une fois mis en place, il pourra être transféré au secteur industriel via une interface logicielle dédiée qui reste encore à développer.

Les domaines du test et de l'objectivation sont très concurrentiels avec l'apparition de nouveaux acteurs s'appuyant sur des technologies de plus en plus pointues. En intégrant les avancées mises en avant par le projet MISTIC, les partenaires industriels pourront conforter leur position d'acteurs innovants sur le marché des cosmétiques, et poursuivre les tests internes pour diversifier leurs utilisations et améliorer encore les outils d'analyse. Des retombées à court et moyen terme sont envisagées, notamment grâce au travail effectué sur l'utilisation de la technologie Raman pour visualiser la pénétration d'ingrédients au niveau cutané.

Équipe COSMÉTOSCIENCES < COSMÉTOSCIENCES
cosmetosciences@univ-orleans.fr

Émilie MUNNIER < NMNS
emilie.munnier@univ-tours.fr

<http://cosmetosciences.org>

<http://nmns.univ-tours.fr>

Cosmetosciences, financé par la région Centre-Val de Loire, valorise les partenariats entre académiques et industriels de la filière cosmétique. Le projet MISTIC (pour Matériaux Intelligents pour la libération STimulée de bioactifs Cosmétiques), soutenu par Cosmetosciences, a réuni 4 équipes de recherche : deux équipes tourangelles, Nanomédicaments et Nanosondes et IBrain, ainsi que deux laboratoires orléanais, l'Institut de Chimie Organique et Analytique et le laboratoire Interface, Confinement, Matériaux et Nanostructures. Ce projet a été mené en partenariat avec deux industriels : Transderma Systems à Tours (37) et BioEurope à Anet (28).

Les multiples atouts des heptazines, des molécules longtemps sous-exploitées

La synthèse des heptazines étant complexe, ces molécules, pourtant très prometteuses, ont pendant longtemps été sous-utilisées. De récents travaux ont conduit à l'obtention d'un dérivé, ouvrant la voie à de nouvelles applications en photocatalyse, en optoélectronique ou dans le développement de matériaux hybrides.

Les ancêtres des heptazines ne datent pas d'hier. La première synthèse (ou fabrication par transformation chimique) d'une molécule de cette famille remonte à 1830, mais le nom d'heptazines n'est apparu qu'en 1960. Très peu développées jusqu'au début des années 2000, les heptazines (ou tris-triazines) sont une famille de composés chimiques possédant comme structure commune trois noyaux aromatiques¹ triazines² fusionnés. Elles constituent aujourd'hui une branche émergente de la chimie moléculaire des composés photoactifs et électroactifs.

"... adaptées pour l'optique et l'électronique avec un fort potentiel applicatif."

Les heptazines diffèrent entre elles uniquement par les groupements d'atomes présents aux "sommets" du triangle formé par leur arrangement moléculaire. Elles possèdent des propriétés particulières : elles sont en général faiblement solubles voire insolubles. Toutefois, le noyau heptazinique proprement dit (le cœur tricyclique de la molécule) possède une haute stabilité thermique (500°C) et chimique (par contre les substituants peuvent occasionnellement se révéler labiles).

Ces propriétés confèrent aux heptazines la caractéristique d'être particulièrement adaptées pour l'optique et l'électronique avec un fort potentiel applicatif. Les propriétés des heptazines sont actuellement explorées au laboratoire PPSM³ et à l'Institut de recherche XLIM⁴, en optoélectronique, une discipline qui a trait la réalisation et l'étude de composants mettant en jeu l'interaction entre la lumière et les électrons dans la matière.

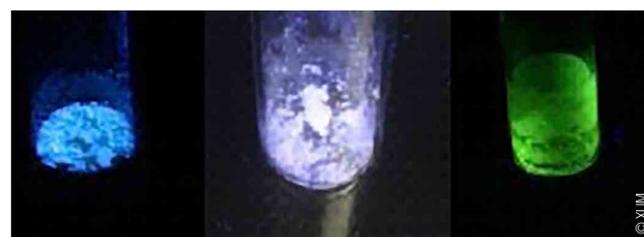
La photocatalyse est également étudiée par XLIM en collaboration avec le laboratoire ICSN⁵ et constitue aussi un point crucial. Elle entre en jeu dans la décomposition et la dégradation de polluants sous l'action de rayons lumineux à la surface d'un catalyseur. Les photocatalyseurs efficaces en oxydation actuellement utilisés sont majoritairement organométalliques (ils possèdent une liaison métal-carbone), ils peuvent être toxiques et sont toujours coûteux. À contrario, les heptazines sont des photooxydants suffisamment performants pour développer de nouvelles plateformes de catalyse efficaces, sans métaux et bien moins dangereuses.

LE DÉFI RELEVÉ DE LA SYNTHÈSE

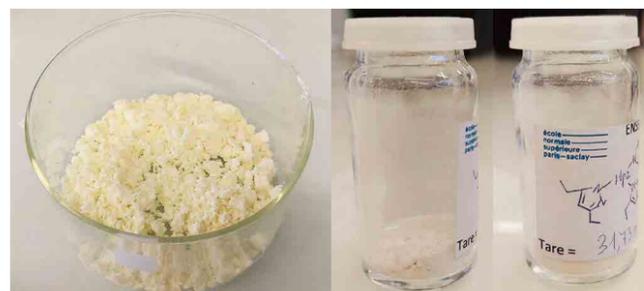
Utilisées déjà dans quelques rares applications industrielles ou dans les matériaux (sous forme solide) en tant que retardateurs de feu (sous forme de poudre), les heptazines ont longtemps été peu exploitées au niveau des recherches fondamentales. Le principal point de blocage restait la synthèse et en particulier le fait que le seul dérivé exploitable fût la trichloroheptazine, dérivé très difficile à synthétiser et compliqué à mettre en œuvre. En effet, obtenir la trichloroheptazine reste un véritable challenge. Pour cela, il faut chauffer à 140 °C du cyamelurate de potassium dans du pentachlorure de phosphore (PCl₅), ou dans un mélange de PCl₅ et de trichlorure de phosphore (PCl₃). Ce sont des réactifs extrêmement agressifs et toxiques. En outre, la réaction produit de l'acide chlorhydrique (HCl) gazeux et des traces de chlore.

Pour effectuer cette synthèse dans de bonnes conditions de sécurité, il faut disposer d'un équipement dédié, coûteux et que peu de laboratoires de recherche en chimie organique sont en capacité de financer. Par ailleurs, la trichloroheptazine, très réactive, s'hydrolyse rapidement dès qu'elle est en solution et pour finir n'est pas très soluble.

En 2018-2019, les travaux menés au PPSM ont conduit à la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse efficace aboutissant à un précurseur inédit - la tris-(diéthylpyrazolyl)-s-heptazine ou TDPH, sans les risques de dangerosité. En chimie, un précurseur est un composé qui, impliqué dans une réaction, va produire un ou plusieurs autres composés. Ici, ce précurseur TDPH permet d'éviter le passage quasi-obligé par la trichloroheptazine et les inconvénients afférents à sa synthèse. La TDPH comporte plusieurs avantages : contrairement à d'autres molécules, et en particulier la trichloroheptazine déjà mentionnée, celle-ci est soluble et on la produit simplement en soumettant les molécules à une contrainte mécanique (la mécanochimie) à partir de précurseurs ne nécessitant aucune étape de purification (qui serait de toute façon quasi-impossible). Mis à part un broyeur rotatoire à billes, elle ne nécessite pas d'équipement spécial.



Fluorescences des heptazines



Tris-(hydrazino)-s-heptazine (à gauche) et TDPH (à droite).

La TDPH est une vraie découverte ouvrant la voie à la synthèse de nombreuses familles d'heptazines substituées et devrait stimuler les chimistes à créer de nouveaux dérivés pour augmenter le potentiel d'oxydation de ces molécules, et en explorer les nouvelles propriétés.

UN FORT POTENTIEL APPLICATIF

Les polymères d'heptazines (c'est-à-dire les grandes molécules constituées d'un nombre important d'unités de répétition) ont déjà montré des possibilités intéressantes pour la réduction de l'eau (acidifiée) en hydrogène. Toute-



Étude au microscope en salle blanche du laboratoire XLIM.

fois, les monomères (les molécules simples, bien définies et présentant un seul cœur heptazine) sont actuellement plus prometteurs pour la photooxydation que pour la photoréduction. Cependant, la structure électronique tout à fait particulière des heptazines devrait permettre à terme de rendre les heptazines monomériques également actives en photoréduction (réactions dépendant de la lumière). Contrairement aux polymères précédemment étudiés et presque toujours mal définis, les monomères répondent à une structure moléculaire précise et peuvent fonctionner en phase homogène. Par ailleurs, il est toujours possible de les greffer sur une matrice dispersante (par exemple la silice) ce qui amplifie d'autant leur potentiel.

Des travaux sont actuellement menés entre l'Institut de recherche XLIM et l'IRCER⁶ dans le cadre du LABEX Σ-LIM et de sa feuille de route « Faire plus avec moins d'énergie ». L'objectif est de concevoir des matériaux performants en termes d'isolation, d'éco-compatibilité et d'empreinte énergétique et d'intégrer des dispositifs à fonctionnalités multiples dans des bâtiments ou des véhicules durables et écologiques.

Dans le domaine des molécules hybrides innovantes, potentiellement pour la production d'hydrogène, une collaboration avec le laboratoire Peirene (Université de Limoges), développe de nouveaux systèmes photo-électro-catalytiques. Ils sont basés sur le couplage des heptazines avec des molécules naturellement fluorescentes : les porphyrines. Ces évolutions hautement innovantes ont le potentiel pour améliorer la compréhension de ces systèmes. Enfin, des travaux sur les couches injectrices d'électrons (c'est-à-dire facilitant le passage des électrons, les acteurs principaux du courant électrique) sont menés à XLIM.

La chimie des heptazines s'est considérablement réinventée ces dernières années et se hisse progressivement en bonne position dans les recherches sur les molécules organiques hétérocycliques aromatiques actives, c'est-à-dire les cycles de type benzénique et homologues incluant des atomes d'azote ou de soufre, et dotées de propriétés particulières. Sur la voie de la maturité, les heptazines pourraient bien permettre de nouvelles avancées fondamentales et technologiques dans de nombreux domaines très étudiés actuellement tels que la photocatalyse déjà évoquée, mais aussi les dispositifs d'électronique organique, de nouveaux fluorophores (substances chimiques capable d'émettre de la lumière de fluorescence après excitation) à long temps de vie, etc. . .

Pierre AUDEBERT < PPSM/XLIM
pierre.audebert@xlim.fr

Bernard RATIER < XLIM
bernard.ratier@xlim.fr

<https://www.xlim.fr/>

¹ Un noyau aromatique est un composé chimique présentant un ou plusieurs cycles, c'est-à-dire que les atomes sont arrangés de façon à former une structure cyclique plane.

² Une triazine est un composé chimique aromatique, constitué d'un cycle à six atomes alternant trois atomes de carbone et trois d'azote.

³ Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (CNRS / ENS Paris-Saclay)

⁴ Institut de recherche XLIM (CNRS / Université de Limoges / Université de Poitiers)

⁵ Institut de Chimie des Substances Naturelles (CNRS / Université Paris-Saclay)

⁶ Institut de Recherche sur les Céramiques (CNRS / Université de Limoges)

L'hydrogène

La filière hydrogène est en pleine expansion. Elle répond à l'enjeu d'atteindre la neutralité carbone que s'est fixée la France. Le CNRS, avec sa Fédération de recherche hydrogène FRH2, en est l'un des acteurs principaux. FRH2 réunit 28 laboratoires à la pointe du domaine, dont quatre sont à Orléans, Limoges et Poitiers. Les challenges sont nombreux en production et en stockage, pour des applications mobiles ou stationnaires.

La forte croissance de la demande en énergie à travers le monde a des conséquences certaines sur l'environnement et le climat. Notre société nécessite une transformation impliquant une transition énergétique basée sur l'utilisation de ressources renouvelables pour atteindre la neutralité carbone d'ici 2050. Dans cette dynamique, l'Union Européenne à travers le Green Deal, et la France avec le plan de relance proposent de favoriser l'utilisation d'électricité renouvelable produite à partir du vent et du soleil comme sources primaires. Or, celles-ci produisent de l'énergie électrique par intermittence qui nécessite d'être stockée pour une utilisation ultérieure. L'hydrogène moléculaire (H_2) apparaît une solution adaptée au stockage de cette énergie pour alimenter ensuite une pile à combustible et produire l'énergie électrique et la chaleur nécessaire.

La chimie de l'hydrogène : une longue histoire

Depuis le milieu des années 70, des chimistes poitevins rassemblés depuis 2012 dans l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP, UMR 7285 CNRS/Université de Poitiers) sont impliqués dans des thématiques de recherche en catalyse et en électrocatalyse liées à l'hydrogène. C'est ainsi qu'au niveau international, les chercheurs de l'IC2MP bénéficient de compétences reconnues dans le domaine des technologies de l'hydrogène telles que la production, le stockage et l'utilisation, en s'appuyant sur une offre de formation par la recherche forte aux niveaux master et doctorat.

Des chimistes de l'IC2MP s'attachent aussi à développer des matériaux catalytiques pour la production d'hydrogène à partir du gaz naturel, de

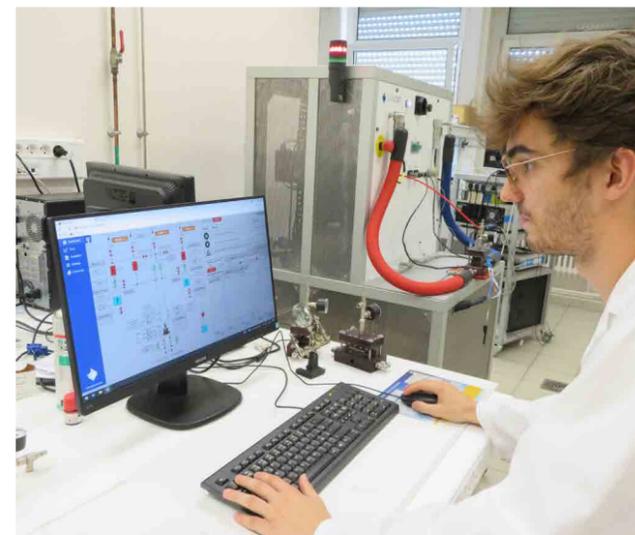
La molécule d'hydrogène est aujourd'hui au cœur des stratégies mondiales énergétiques. Elle devient un vecteur majeur de la transition énergétique : elle est non polluante et non toxique. Sa combustion avec l'oxygène de l'air au sein d'une pile à combustible ne génère que de l'eau. Sa densité d'énergie de 33 kWh/kg est 4 fois supérieure à celle du gaz naturel et 3 fois à celle de l'essence. Il suffit théoriquement de 2 kg d'hydrogène pour alimenter en électricité une famille moyenne de 4 personnes pendant un an.

Bien que certaines technologies liées à l'hydrogène soient déjà avancées, il reste néanmoins plusieurs verrous scientifiques à lever pour concrétiser le rêve d'une neutralité carbone.

l'éthanol et des biogaz. Le développement de procédés de purification permet l'utilisation de l'hydrogène ainsi produit dans une pile à combustible.

PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR ÉLECTROLYSE DE L'EAU

L'énergie électrique fournie par les énergies renouvelables intermittentes produites à partir du vent et du soleil comme sources primaires peut directement alimenter le réseau de distribution d'énergie électrique ou être stockée dans des batteries. Cependant, la capacité de stockage des batteries n'est pas seulement limitée en masse et en volume, mais aussi temporellement. Pour un stockage à long terme, saisonnier par exemple, l'hydrogène est la meilleure approche.



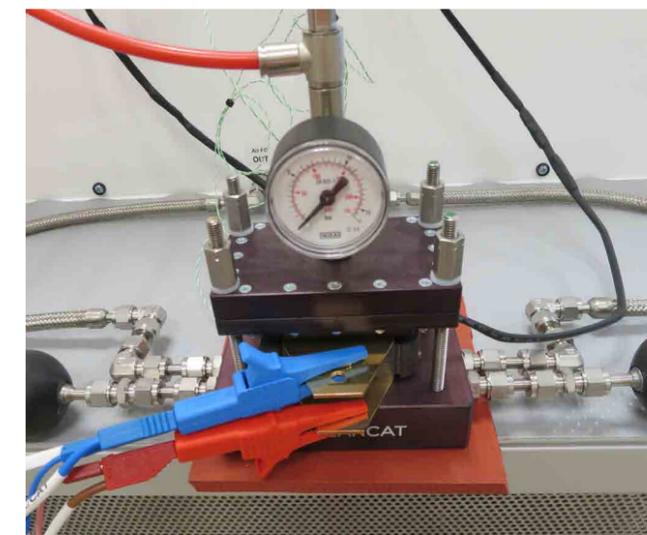
Banc de test.

L'électrolyse de l'eau est une méthode électrochimique qui permet de produire de l'hydrogène de haute pureté. L'énergie électrique provenant des énergies renouvelables intermittentes est utilisée pour réaliser la réaction de décomposition de l'eau entraînant la production d'hydrogène et d'oxygène ($H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$). Cette réaction paraît simple de prime abord, mais plusieurs défis restent à relever, en particulier en ce qui concerne les matériaux d'anode où se produit la réaction de dégagement d'oxygène. La tension électrique minimale à appliquer à la cellule d'électrolyse pour que cette réaction se produise à 25 °C est de 1,23 V. Mais dans la réalité, des surtensions élevées apparaissent au niveau des électrodes qui obligent à augmenter la tension à appliquer à la cellule pour initier la réaction d'électrolyse de l'eau. Cet apport supplémentaire d'énergie électrique entraîne une augmentation des coûts de fonctionnement. Pour obtenir des tensions aux bornes de l'électrolyseur permettant la production d'hydrogène à un coût acceptable, le développement de matériaux actifs et stables dans les conditions agressives d'utilisation est nécessaire.

Au cours de ces 20 dernières années, le CNRS a fortement soutenu les recherches à travers des groupes de recherche successifs (PACS, PACTE, ACTHYF et HySPaC) devenus maintenant Fédération de Recherche sur l'Hydrogène (FRH2) mais aussi le programme interdisciplinaire énergie ou des appels à Projets Exploratoires Premier Soutien (PEPS) de la cellule Énergie.

La FRH2 regroupe 28 laboratoires reconnus nationalement et internationalement pour leurs activités couvrant tous les aspects scientifiques et technologiques des matériaux aux systèmes, pour les prochaines générations de systèmes (piles, électrolyseurs, dispositifs de stockage) et au sein de laquelle deux laboratoires poitevins (Prime et IC2MP), un laboratoire orléanais (GREMI) et un laboratoire limougeaud (IRCER) sont fortement impliqués. FRH2 est organisé en quatre axes scientifiques (production, stockage, mobilité et applications stationnaires) et deux axes transversaux (plateformes technologiques et formation). L'IC2MP est un acteur historique des groupes successifs de recherche CNRS sur l'hydrogène (GDR). Il a donc naturellement pris la responsabilité de l'animation de l'axe « applications stationnaires » de la FRH2 du CNRS. Sa notoriété dans les domaines des piles à combustible et des électrolyseurs basses températures a conduit le laboratoire à être impliqué dans la proposition de projets prioritaires ciblés issus du PEPR (Programme et Equipement Prioritaire de Recherche) Hydrogène et à collaborer avec des industriels (Air Liquide, Naval Group, Orano, etc.).

<https://frh2.cnrs.fr/>
<https://www.celluleenergie.cnrs.fr/>



Pile à combustible.

"... répondre à la nécessité de baisse drastique des coûts liés aux électrodes."

Des chercheurs de l'IC2MP ont élaboré dans le cadre des projets ANR Airelles et Aitoiles, des matériaux d'électrodes à base d'oxyde de ruthénium et/ou d'iridium permettant la réalisation d'un électrolyseur à membrane échangeuse de proton de 25 cm² qui a fonctionné pendant plus de 1000 heures à 1 A.cm⁻² et une tension de 1,9 V, soit environ 12 L d'hydrogène produit par heure. Cependant, le ruthénium et l'iridium font parties des métaux stratégiques, critiques, rares et chers, dont la diminution, voire l'élimination complète dans les systèmes doivent être envisagées pour l'avenir. Pour cette raison, l'IC2MP développe depuis bientôt une dizaine d'années, des oxydes nanostructurés de métaux de transition non-critiques (nickel, cobalt, fer, etc.) de taille et de morphologie contrôlées, enrichis ou non par des atomes d'azote, de phosphore ou de soufre pour répondre à la nécessité de baisse drastique des coûts liés aux électrodes.

PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR ÉLECTRO-CONVERSION DE COMPOSÉS BIOSOURCÉS

Les tensions de cellule élevées pour l'électrolyse de l'eau (et donc la consommation énergétique) sont imposées par la thermodynamique. Or, cette même thermodynamique nous indique que l'oxydation de composés organiques oxygénés biosourcés comme, par exemple l'éthanol, le glycérol et des sucres, à l'anode d'un électrolyseur doit conduire à des tensions de cellule beaucoup plus faibles (très inférieures à 1,0 V) que celles pour l'électrolyse de l'eau. Les coûts énergétiques de production d'hydrogène à la cathode de ces systèmes sont donc réduits par rapport à ceux engendrés par l'électrolyse de l'eau. Des chercheurs de l'IC2MP ont développé, dans le cadre de projets* des catalyseurs actifs, sélectifs et stables capables d'effectuer la conversion électrochimique de ces composés au sein de cellules d'électrolyse avec production d'hydrogène à la cathode et cogénération sélective de composés oxydés à grande valeur ajoutée à l'anode pour des tensions de cellule inférieures à 0,8 V. La reconnaissance internationale de ces travaux pionniers a fait de l'institut un centre majeur dans le domaine de l'électroconversion de la biomasse pour la production d'hydrogène et de produits à hautes valeurs ajoutées.

UTILISATION DE L'HYDROGÈNE DANS LA PILE À COMBUSTIBLE

L'hydrogène et l'électricité ont des propriétés complémentaires car le premier est un "vecteur de stockage" et le second un "vecteur de flux". La pile à combustible convertit l'énergie de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en énergie électrique et en chaleur. Le platine est le catalyseur généralement utilisé comme matériau d'électrodes. Les travaux réalisés ces trente dernières années ont permis de diviser par 1000 la teneur en platine (du mg à quelques µg), diminuant ainsi les coûts, tout en améliorant de façon significative l'activité électrocatalytique.

Aujourd'hui, plus de 90% de l'hydrogène est produit à partir du gaz naturel, de l'éthanol ou du biogaz. Cette opération de chimie se nomme « reformage ». L'hydrogène obtenu contient cependant des impuretés comme le monoxyde de carbone, le gaz carbonique. Pour répondre à cette problématique, des scientifiques de l'IC2MP développent des nanomatériaux d'anode tolérants à ces impuretés. Au

niveau de la cathode, des catalyseurs sans métaux nobles, dopés ou non avec des hétéroatomes (azote, soufre, phosphore), composites et/ou de morphologie 2D, 3D sont aussi expérimentés pour constituer les catalyseurs de seconde voire troisième générations. Tous ces développements technologiques participent à la mise en place d'une filière hydrogène française innovante, compétitive et agile au service de la transition énergétique.

Teko NAPPORN < IC2MP
teko.napporn@univ-poitiers.fr

Christophe COUTANCEAU < IC2MP
Christophe.coutanceau@univ-poitiers.fr
<https://ic2mp.labo.univ-poitiers.fr>

* Projets ANR (EcoPlan et Gluconic) et internationaux (NiElectroCan, National Science and Engineering Research Council of Canada)

Des phénomènes physiques à comprendre et maîtriser



Exemple d'un assemblage membrane-électrode de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) avec deux couches de diffusion et une plaque d'alimentation en gaz.

Le premier ensemble de travaux de recherche sur l'hydrogène à l'Institut Pprime¹ (Pôle Poitevin de Recherche pour l'Ingénieur en Mécanique, Matériaux et Énergétique, UPR 3346 CNRS) a commencé dès 2006 sur l'étude des piles à combustible, système convertissant l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène en électricité et chaleur. Ils se sont poursuivis sur la compréhension fine des phénomènes multi-physiques se déroulant au sein de ces systèmes par l'étude des transferts couplés de charge, de masse et de chaleur. Ces recherches ont amélioré les performances et la durabilité des piles à combustible, verrous encore existants pour la commercialisation à grande échelle de ces systèmes.

OPTIMISER LE FONCTIONNEMENT DES PILES À COMBUSTIBLE

Pour les applications liées au transport, le coût des technologies piles à combustible doit encore être divisé par 1,5, la durabilité augmentée d'un facteur 2 et l'efficacité atteindre 65%. Pour ce faire, l'objectif est le développement de nouvelles technologies de piles à combustible avec des températures de fonctionnement plus élevées (95°C et 110°C contre 80°C actuellement), l'utilisation de catalyseurs sans métaux nobles pour remplacer le platine et d'un nouvel électrolyte polymère moins coûteux et plus « vert » que les membranes fluorées

utilisées actuellement. L'optimisation des performances électriques et de la durabilité à travers le pronostic de la durée de vie de systèmes sous contraintes d'usages, et la valorisation des flux énergétiques (électriques, thermiques, fluidiques) sont aussi étudiées.

Les études menées cherchent, aussi bien à l'échelle de l'électrode qu'à l'échelle du système, à comprendre les phénomènes physiques tels que la double couche électrique, lieu de séparation des charges, les transferts se déroulant aux électrodes, lieu des demi-réactions chimiques, ou encore l'impact des écoulements et de la compression mécanique sur le courant électrique, le transport d'eau et l'évacuation de la chaleur.

Pour cela, différentes méthodologies à la fois électrochimique (courbe de polarisation, spectroscopie d'impédance), physique (microscopies, micro-tomographie aux rayons X) et métrologique (capteurs souples, bruits électrochimiques), en parallèle d'approches analytiques et de modélisation par identification de paramètres permettent le diagnostic interne et l'amélioration des systèmes piles à combustible.

"... stocker des quantités suffisantes de gaz dans le volume réduit..."

Ces activités sont en lien fort avec l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP - UMR 7285 CNRS/Université de Poitiers) développant, d'une part la synthèse de catalyseurs et matériaux plus économes en atome et énergie, permettant le développement d'une chimie plus durable et, d'autre part, la production d'hydrogène « vert » ou décarboné via l'électrolyse de l'eau et la valorisation de la biomasse.

STOCKER L'HYDROGÈNE GAZEUX SOUS FORTE PRESSION

Le deuxième ensemble d'activités, initié au début des années 2000, vise à développer des moyens de stockage à fortes capacités massiques et volumiques combinant haute efficacité énergétique, sûreté et prix compétitif. Pour les véhicules à pile à combustible, le stockage de l'hydrogène gazeux sous forte pression (350 bar ou 700 bar) représente un bon compromis entre masse volumique, température de stockage et débit disponible pour les différents régimes de fonctionnement du moteur. Il n'est toutefois pas simple de stocker des quantités suffisantes

de gaz dans le volume réduit requis pour les réservoirs embarqués. Pour y répondre, la technologie d'enroulement filamenteire de matériaux composites carbone-époxy autour d'une couche d'étanchéité thermoplastique (appelée liner) est aujourd'hui privilégiée. Les travaux poursuivis s'intéressent à la résistance à l'éclatement de tels réservoirs et aux modes d'endommagement pouvant apparaître dans la paroi composite, à leur tolérance aux dommages produits par impact, à leur tenue au feu et aux conditions de décollements possibles du liner dans certaines conditions de vidange du réservoir.

Prime étudie également l'endommagement qui peut apparaître au sein de joints d'étanchéité caoutchoucs exposés à l'hydrogène sous pression, lorsque le gaz préalablement absorbé s'expande au sein du matériau, créant des cavités et des fissures. Un phénomène analogue peut affecter les constituants thermoplastiques des réservoirs ou des stations de remplissage. Ces diverses formes d'endommagement peuvent dégrader deux fonctions très importantes des composants : leur tenue mécanique et leur perméabilité à l'hydrogène.

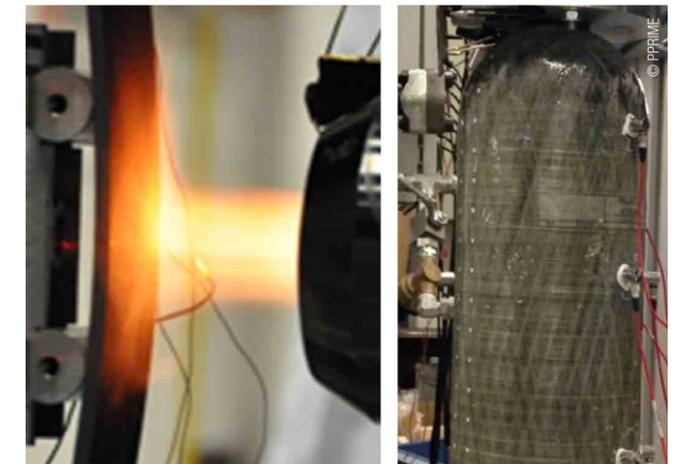
ÉPROUVER LES MATÉRIAUX

Les recherches conduites visent, sous des aspects à la fois fondamentaux et plus appliqués, à caractériser, comprendre et modéliser la façon dont se couplent le comportement mécanique des matériaux constitutifs, les variations de température (induites par les variations de pression et par les conditions de stockage du réservoir) et la diffusion de l'hydrogène. Des moyens d'essais développés au laboratoire depuis 15 ans, peu répandus en raison de la délicate mise en œuvre de ce gaz, permettent de mener une grande diversité d'essais mécaniques : sous pression d'hydrogène jusqu'à 400 bar sur des éprouvettes et de petites structures comme des assemblages liner-composite, sous pression interne d'eau jusqu'à 1200 bar sur de petits réservoirs complets. Des essais sous cône calorimètre, un banc d'agression thermique sous panneau radiant et des moyens d'observations originaux comme le suivi de l'endommagement par tomographie in-situ sous pression d'hydrogène, ont également été développés. En parallèle, des modèles thermo-diffuso-mécaniques fortement couplés sont formulés et implémentés dans des codes de calculs par éléments finis pour simuler la réponse de structures complètes. Ils fournissent des solutions pour optimiser l'architecture des réservoirs par exemple.

L'hydrogène au pays des plasmas...



Plasma magnétron utilisé pour produire des nanomatériaux.



Expériences sur réservoir bobiné pour le stockage hyperbare d'hydrogène gazeux. Banc d'agression thermique pour l'étude de la tenue au feu (à gauche) et essai multi-instrumenté de résistance à la pression interne (à droite).

Autour de l'hydrogène, l'Institut Pprime traite une diversité de questions qui va au-delà du périmètre thématique de la Fédération FRH2. S'agissant des interactions matériau-hydrogène, l'effet de la fragilisation par l'hydrogène des aciers est un thème historique, en particulier au cours de chargements de fatigue. Cette problématique est centrale pour le transport de l'hydrogène dans les pipe-lines et pour le stockage d'hydrogène dans les réseaux de gaz existants. Des études très récentes, en collaboration avec l'IC2MP, s'intéressent également à la synthèse et à la fonctionnalisation de nouveaux matériaux pour le stockage. Enfin, l'Institut Pprime travaille de longue date sur différents aspects de la combustion de l'hydrogène, notamment sur la maîtrise de l'inflammation et de la stabilité de la combustion et sur la transition combustion-détonation.

Anthony THOMAS < PPRIME
anthony.thomas@univ-poitiers.fr

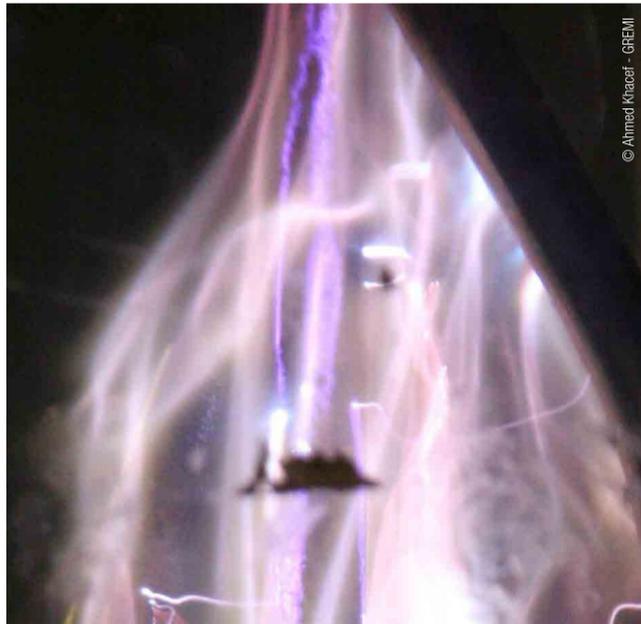
Sylvie CASTAGNET < PPRIME
sylvie.castagnet@ensma.fr

<https://pprime.fr>

¹ en partenariat avec l'Université de Poitiers et l'ISAE-ENSMA.

L'hydrogène sera dans les années à venir un vecteur énergétique permettant de se déplacer, mais aussi de se chauffer ou même de valoriser nos déchets en les transformant en produits à forte valeur ajoutée. Dans ce cadre, les recherches sur des convertisseurs électrochimiques (de type piles à combustible) permettant de produire ou convertir l'hydrogène se développent de manière importante partout dans le monde.

Les recherches sur l'hydrogène ont commencé au Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI, UMR 7344 - CNRS / Université d'Orléans) il y a 20 ans avec le développement de sources plasmas pour la synthèse d'électrodes de pile à combustible de type PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell, en collaboration avec le CEA Le Ripault puis avec l'Institut de Chimie des Milieux et



© Ahmed Khacef - GREMI

Plasma triarc.

Matériaux de Poitiers (IC2MP - UMR 7285 CNRS/Université de Poitiers). Ces travaux ont eu un écho à Canberra en Australie où une thèse sur ce sujet a été menée en coopération avec le GREMI. Depuis, les partenariats se sont multipliés avec des acteurs locaux comme les sociétés PowiDian ou OTIS ou le CRESITT Industrie (Centre de Ressources Technologiques), avec le soutien de l'ANR, l'Europe, la Région Centre-Val de Loire ou Orléans Métropole. À chaque fois, le cœur des activités du GREMI fut de concevoir des technologies plasmas pour synthétiser des matériaux à l'échelle nanométrique possédant des propriétés catalytiques pour les piles basse température PEMFC afin d'améliorer leur efficacité et diminuer leur coût en matières premières. En 2008, le CEA le Ripault a sollicité le GREMI pour synthétiser des couches minces servant de couches barrières ou d'électrolyte dans les piles à combustible haute température à oxyde solide (SOFC), ou plus récemment dans les électrolyseurs haute température (EHT).

En parallèle de ces activités visant à synthétiser des matériaux innovants pour la conversion d'hydrogène, le GREMI a aussi élaboré des sources plasma de type arc glissant (Glidarc), tournant (Rotarc) ou stationnaire (Statarc) dans les années 2007-2010 capables de produire un gaz de synthèse (syngas) riche en hydrogène à partir de méthane (procédé de vaporeformage assisté par plasma).

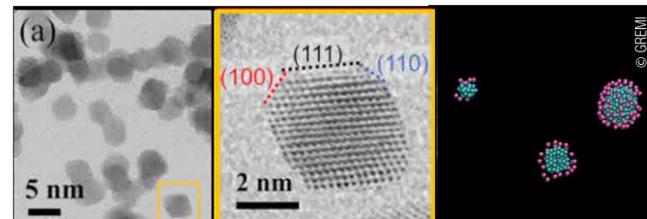
LES NANOPARTICULES À PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES

Au GREMI, l'idée est d'extraire, diriger, assembler des atomes à l'aide de plasmas pour faire croître des nanomatériaux. Différentes technologies plasmas sont ainsi développées, chacune d'elles ayant pour point commun le vide ! En effet, un contrôle précis des propriétés de ces nanomatériaux nécessite l'emploi d'une pression de travail faible, de l'ordre de 10^{-7} mbar, soit la pression de l'exosphère terrestre (la couche la plus externe de l'atmosphère). Chacune de ces technologies plasmas doit à la fois permettre de contrôler finement l'arrangement des atomes constituant ces nanomatériaux afin d'optimiser leurs propriétés, et être compatible avec un futur transfert industriel. Les deux dernières sources plasma issues du laboratoire tentent de répondre à ce double défi. La première, en partenariat avec le laboratoire Interfaces, Confine-

ment, Matériaux et Nanostructures (ICMN - UMR 7374 CNRS/Université d'Orléans), permet la formation d'un jet de nanoparticules (NPs) imprimables sur n'importe quel support. Ces NPs peuvent être constituées d'une seule famille d'atomes, par exemple le platine, couramment utilisé en tant que catalyseur de réactions chimiques dans les piles à combustible. Mais elles peuvent aussi réunir plusieurs familles combinant ainsi les propriétés de chacun des atomes dans un même nanomatériau aux multiples fonctions. En collaboration avec l'IC2MP, le GREMI a ainsi pu obtenir des NPs multimétalliques constituées de platine Pt, de cuivre Cu et de bismuth Bi. La seconde source piège ces nanomatériaux dans un liquide évitant ainsi leur dispersion à l'air et permet la fabrication directe d'encres catalytiques pouvant ensuite être imprimées.

"... produire de l'hydrogène décarboné / vert en grande quantité, sans émission de gaz à effet de serre..."

Pour préparer la prochaine génération de véhicules automobiles électriques à hydrogène équipés de pile à combustible de type PEMFC, la question de la substitution des matières premières critiques telles que les métaux du groupe du platine (PGM) est cruciale. En effet, 30% du coût de la PEMFC provient de l'utilisation de Pt comme catalyseur. Mais ces métaux ne sont disponibles que dans des zones extrêmement restreintes de la planète (Afrique du Sud et Russie principalement). Les progrès réalisés dans la réduction de la teneur en Pt, en remplaçant par exemple une partie du Pt par du Bi ou du Cu, n'apparaissent pas comme une avancée suffisante pour réduire la dépendance à l'égard de métaux critiques et stratégiques. C'est pour apporter une réponse à cette problématique que le GREMI pilote depuis 2021 un projet* visant la synthèse de catalyseurs non-platinoïdes de type oxydes et oxyures de métaux peu onéreux (titane ou zirconium).



Images de nanoparticules de platine obtenues au microscope électronique à transmission haute résolution (HRTEM). À droite, nanoparticules de platine et bismuth obtenu par simulation (dynamique moléculaire)

DES COUCHES MINCES NANOSTRUCTURÉES

Pour pouvoir substituer une société « hydrogène » à celle de l'« oil and gas », le principal défi sera sans doute de produire de l'hydrogène décarboné / vert en grande quantité, sans émission de gaz à effet de serre à un coût raisonnable. Le vaporeformage à partir de combustibles fossiles est malheureusement le procédé de production d'hydrogène le plus répandu car de loin le plus économique. Deux principales voies de remplacement de ce procédé sont activement explorées : la conversion de la biomasse (ensemble des matières organiques végétales et animales) qui lors de sa décomposition par combustion, fermentation, catalyse ou gazéification permet de produire de l'hydrogène à partir du syngas et l'électrolyse de l'eau qui décompose l'eau (H_2O) en dioxygène et dihydrogène gazeux grâce à un courant électrique.

Le GREMI travaille avec le CEA le Ripault sur le développement de couches minces texturées éventuellement par laser qui seront insérées dans des électrolyseurs haute température afin d'augmenter leur performance et durabilité. Plus récemment, l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE UPR 0321 CNRS) qui travaille sur la réactivité hydrothermale de l'aluminium pour produire de l'hydrogène a sollicité le GREMI pour développer des nanomatériaux innovants à base d'aluminium rendant la production d'hydrogène plus efficace et plus sûre. En effet, si cette voie de génération de l'hydrogène est prometteuse, elle souffre cependant d'un inconvénient majeur qui est l'utilisation, la manipulation de NPs pouvant représenter un danger pour la santé. Une façon de remédier à ce problème est d'utiliser des surfaces d'aluminium nanoporeuses, stables et inoffensives, qui présenteraient la même réactivité. Ces travaux notamment financés par la région Centre-Val de Loire ont commencé en 2021.

De la production d'hydrogène au moteur à hydrogène

Les procédés de conversion électrochimique d'hydrogène décarbonés peuvent fonctionner selon deux modes, dans des dispositifs pouvant être utilisés de façon réversible : premièrement, en produisant de l'électricité à partir de la combustion chimique de l'hydrogène et de l'oxygène de l'air, correspondant à un fonctionnement en mode « pile à combustible », deuxièmement, en générant et stockant de l'énergie électrique (photovoltaïque, nucléaire, etc.) via la formation d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau, consistant en un fonctionnement en mode « électrolyseur ».

Ces systèmes réversibles ont montré notamment leur intérêt et faisabilité pour gérer les fluctuations de puissance du réseau électrique à Ajaccio, en Corse, en intégrant une chaîne de stockage de l'hydrogène, produit via l'énergie solaire (panneaux photovoltaïques), réutilisable à la demande.

Selon les applications visées, deux technologies sont aujourd'hui activement développées dans le domaine des piles à combustible et électrolyseurs : d'une part, les systèmes fonctionnant à basse température (25-120°C, avec les PEMFC : Piles à Combustible à Membrane Electrolyte Polymère en français) pour les applications mobiles (transport, générateur portable) et d'autre part les systèmes fonctionnant à haute température (500-800°C, exemple des SOFC : Piles à Combustible à Oxyde Solide) pour les applications stationnaires à forte puissance (bâtiment, industrie).

Ces dispositifs sont composés de deux électrodes (anode et cathode), sièges de réactions d'oxydo-réduction entre les gaz utilisés (oxygène O_2 et hydrogène H_2), et d'une partie centrale étanche au gaz et isolante électrique, appelée électrolyte. L'électrolyte, conditionne les performances et la température de fonctionnement du dispositif. Il est le siège de la migration de l'oxygène à l'échelle atomique, préalablement transformé à la cathode en ions O^{2-} et transporté à l'anode pour produire de l'eau et de l'électricité, via une réaction très exothermique (libérant de la chaleur également réutilisable).

LE CHALLENGE DES PROCÉDÉS HAUTES TEMPÉRATURES

Bien que les technologies fonctionnant à basses températures aient aujourd'hui un bon degré de maturité pour être industrialisées (véhicules à hydrogène), les systèmes fonctionnant à haute température

L'histoire de l'hydrogène dans le monde des plasmas à Orléans a fêté ses 20 ans l'année dernière et les deux communautés plasmas & hydrogène vous donnent rendez-vous dans 20 ans dans la future société hydrogène et faible carbone.

Amaël CAILLARD < GREMI
amael.caillard@univ-orleans.fr

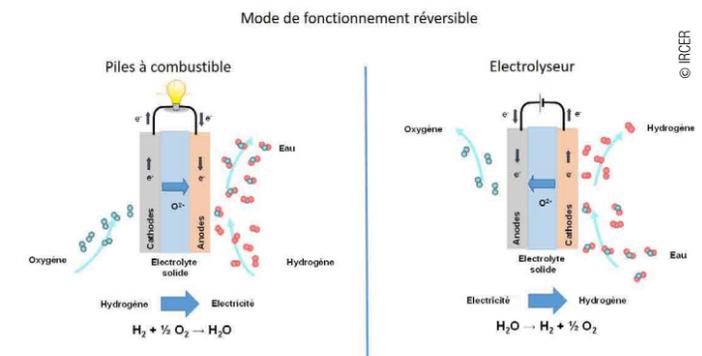
Pascal BRAULT < GREMI
pascal.brault@univ-orleans.fr

Anne-Lise THOMANN < GREMI
anne-lise.thomann@univ-orleans.fr

Ahmed KHACEF < GREMI
ahmed.khacef@univ-orleans.fr

<https://www.univ-orleans.fr/fr/gremi>

* Projet ANR InnOxicat (Innovative Oxide Catalysts for next PEMFC generation)



Principe de fonctionnement d'une pile à combustible et d'un électrolyseur.

(900°C dans le cas de la SOFC) nécessitent encore une amélioration de leurs performances et de leur durabilité pour être économiquement viables. Ces hautes températures sont nécessaires pour assurer une conduction optimale des ions au travers du matériau d'électrolyte céramique solide (cas de la zircone yttrée usuellement employée), contrairement au PEMFC où l'utilisation de membranes polymères, en milieu liquide, facilite les échanges d'espèces ioniques. Ainsi, les travaux de recherche menés depuis plus de 20 ans à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR 7315 CNRS / Université de Limoges) visent à développer de nouveaux matériaux d'électrolytes céramiques solides plus performants dans leur capacité à conduire les ions O^{2-} , afin de réduire les températures de fonctionnement de ces dispositifs.

"... d'excellentes propriétés de conduction ... et une bonne stabilité chimique..."

Parmi les différents matériaux envisagés comme matériau d'électrolyte, les silicates de lanthane de la famille des apatites présentent d'excellentes propriétés de conduction des ions O^{2-} et une bonne stabilité chimique. Initialement étudiée pour l'élaboration de prothèses osseuses, cette famille de matériau présente de nombreuses possibilités en terme de compositions chimiques, dont certaines (comme les oxyapatites sili-

catées) possèdent des propriétés exceptionnelles de conduction, à des températures intermédiaires (autour de 600°C), potentiellement exploitables dans les applications SOFC.

DE NOUVEAUX MATÉRIEAUX D'ÉLECTROLYTES CÉRAMIQUES

En effet, l'empilement des atomes dans ce matériau constitue une maille cristalline de forme hexagonale. Cette maille a la particularité de former de grands canaux de conduction pour les ions O^{2-} , orientés le long d'un axe de l'hexagone. La quantité d'oxygène dans ces canaux et les éléments chimiques environnants peuvent être ajustés afin d'optimiser les performances électrochimiques de ce matériau. La quantité d'ions O^{2-} dans la composition chimique va dépendre de la proportion de réactifs utilisés (La_2O_3 : oxyde de lanthane et SiO_2 : silice) lors de la synthèse chimique et élaboration de ces matériaux. Les travaux menés à l'IRCER confirment que les composés avec le plus d'oxygène présentent des valeurs de conductivités ioniques bien supérieures à celles de la zircone yttrée ou la cérine gadolinée, utilisées jusqu'alors, et ceci à des températures intermédiaires.

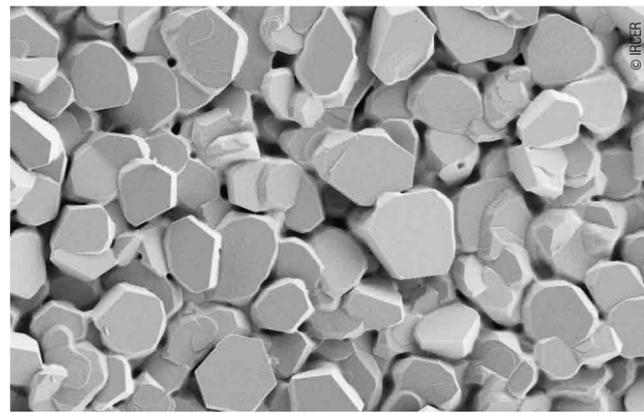
Les procédés de mise en forme sont également un paramètre clé dans l'optimisation de ces matériaux car ils peuvent grandement influencer l'orientation des cristaux (au niveau des grains de la poudre), ce qui aura des conséquences à l'échelle des canaux de conduction (à l'échelle atomique) dans le déplacement des ions O^{2-} . En effet, la croissance maîtrisée de gros grains hexagonaux, propices à la conduction des ions permet d'augmenter d'un ordre de grandeur les performances d'un même composé chimique. Ces travaux, sur l'optimisation de la microstructure de ces matériaux, sont menés en collaboration avec le Nitech Institute de Nagoya au Japon.

Deux voies sont en cours d'étude. La première consiste à empiler des couches fines de réactifs, adaptés à la synthèse de l'apatite et à faire croître par l'action de fortes températures (1600°C) des cristaux orientés d'apatite aux interfaces de réactifs. La seconde correspond à l'élaboration et l'empilement des couches constituées de particules modèles/texturées d'apatite de forme hexagonale et de faire réagir et croître ces cristaux dans la direction des chemins de conduction.

La maîtrise de l'hydrogène progresse aussi en région

Les sujets hydrogènes sont vastes, stimulant des recherches nationales ou européennes et aussi régionales. À Tours, le laboratoire GREMAN, groupe de recherche en matériaux, microélectronique acoustique et nanotechnologies (UMR 7347 - CNRS/Université de Tours/Insa Centre-Val de Loire) collabore à trois projets inscrits dans le programme de développement de la filière hydrogène renouvelable en Centre-Val de Loire. Ses travaux contribuent au développement de l'hydrogène comme une alternative dans la lutte contre le changement climatique. Ils ne sont pas redondants avec les travaux d'autres laboratoires mais complémentaires. L'approche scientifique est par nature multiple.

Nous ne savons pas stocker l'électricité. La transformer sous forme d'hydrogène permet ce stockage. Comme déjà indiqué, il faut pour cela effectuer une électrolyse de l'eau : le courant électrique sépare les molécules d'hydrogène et d'oxygène de l'eau. L'hydrogène produit à partir d'eau et d'électricité issue d'énergies renouvelables représente



Microcristaux orientés d'apatite obtenus par frittage réactif à haute température.

Les procédés de synthèse et de mise en forme étant des points forts au cœur des thématiques développées par l'IRCER, ces couches peuvent être élaborées par coulage en bande, co-pressage ou encore par d'autres voies originales comme l'électrophorèse. Ces récents travaux ont permis ainsi d'entrevoir un abaissement important de la température de fonctionnement des piles à combustible de type SOFC, en deçà de 800°C.

L'ensemble de ces travaux de recherche, menés depuis plus de 10 ans à l'IRCER sur la synthèse et la mise en forme de nouveaux matériaux céramiques pour la production d'hydrogène et la fabrication de piles à combustible de type SOFC, ont contribué à débloquent certains verrous technologiques. Les récents travaux de recherche dans ce domaine sont appelés à jouer un rôle essentiel dans le développement de nouveaux vecteurs énergétiques, comme l'hydrogène, dans une logique de développement durable.

Pierre-Marie GEFFROY < IRCER
pierre-marie.geffroy@unilim.fr

Émilie BECHADE < IRCER
emilie.bechade@unilim.fr

<https://www.ircer.fr/>

une alternative d'avenir, car moins émettrice de gaz à effet de serre à l'origine du réchauffement climatique.

En combinant dans des piles à combustible de l'hydrogène à de l'oxygène de l'air, on obtient du courant. Cette pile produit alors massivement de l'électricité et génère en même temps de la chaleur. Ses champs d'application sont nombreux pour l'industrie et l'habitat : bien évidemment les voitures électriques, les bus, mais également les ordinateurs, les téléphones, les lecteurs DVD... la production stationnaire d'électricité, ainsi que la défense et l'espace.

AMÉLIORER LES PERFORMANCES DE PILES

Le GREMAN, en collaboration avec le CEA*, étudie les composants en céramique qui constituent les piles à combustible de type SOFC** ainsi que les systèmes de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Ces composants céramiques fonctionnent à très haute température

(800 °C) et vieillissent prématurément. Tout le travail consiste à trouver des solutions pour retarder cette usure avec des matériaux plus durables qui ne soient pas plus coûteux.

PERFECTIONNER LES RÉSERVOIRS

Le véhicule à hydrogène doit surmonter de nombreux défis pour compléter l'offre de mobilité actuelle de véhicules à essence et électriques classiques : diminution des coûts de fabrication, développement du réseau de distribution, solutions technico-économiques pour la mobilité lourde (poids lourds, trains) ... L'objectif est d'arriver à proposer des véhicules avec des caractéristiques au moins équivalentes en termes de coût, d'autonomie, de temps de recharge...

"... compact, léger, avec un coût de fabrication raisonnable."

Le réservoir à essence constitue aujourd'hui la référence : celui à hydrogène doit fournir une autonomie *a minima* identique et présenter le meilleur ratio quantité d'hydrogène embarqué / poids du réservoir. Idéalement le réservoir de stockage à hydrogène doit être compact, léger, avec un coût de fabrication raisonnable.

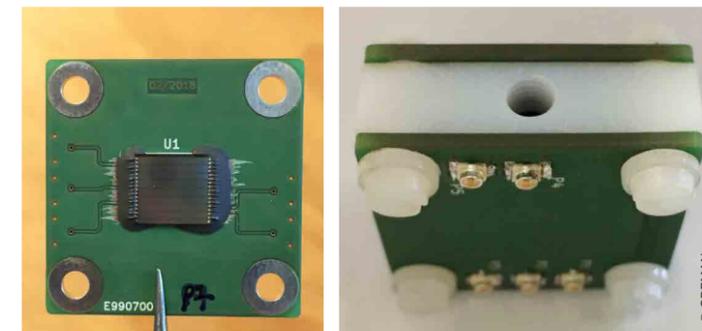
Ce réservoir sous haute pression (700 bars) est constitué :

- d'une enveloppe composite extérieure,
- d'une vessie d'étanchéité interne, appelée *liner*, en polymère polyéthylène (plastique rigide) qui assure l'imperméabilité au gaz H_2 : l'hydrogène étant la plus petite molécule de gaz, l'étanchéité doit être parfaite,
- de 2 embases métalliques pour raccorder le réservoir.

Le GREMAN, avec le CEA***, cherche à améliorer et surveiller la résistance du liner. Pour cela, ils étudient de nouveaux matériaux polymères selon deux critères majeurs :

- l'étanchéité : la première propriété recherchée pour le développement du liner des réservoirs de stockage à hydrogène est l'imperméabilité au gaz hydrogène. Cette propriété a été largement étudiée dans des projets antérieurs et fait toujours l'objet d'attention et d'études afin d'améliorer les performances et la sécurité du réservoir.
- la température : Le liner est en effet soumis à des échauffements importants lors du remplissage du réservoir. On cherche à élargir la plage de température à laquelle le matériau du liner reste efficace jusque +120°C.

Un point essentiel : afin de surveiller la résistance et le vieillissement du liner sans avoir à démonter ou casser le réservoir, les chercheurs



Exemples de capteur utilisé pour la détection d'hydrogène, réalisé au GREMAN. Ce dispositif permet de détecter la présence d'hydrogène, même à une concentration inférieure à 1% (dimensions : 3x3 cm)

du GREMAN développent également des capteurs à ultrasons utilisés depuis l'extérieur du réservoir pour suivre à distance ses évolutions.

UN RISQUE D'EXPLOITATION POUR LE STOCKAGE DE DÉCHETS

La production d'électricité d'origine nucléaire génère des déchets radioactifs. Les plus dangereux d'entre eux ne peuvent pas être stockés en surface ou à faible profondeur en raison de leur niveau de radioactivité élevé et de leur durée de vie longue. Ils seront donc enfouis à environ 500 m de profondeur pour les isoler de l'Homme et de l'environnement.

Or, de l'hydrogène se forme dans les zones de stockage profond produit par la corrosion de certains éléments métalliques présents dans les déchets et les éléments d'ouvrage (conteneurs, armatures métalliques des structures en béton armé ...). A partir d'une certaine concentration comprise entre 4 et 75% dans l'air, la présence d'hydrogène peut présenter un risque d'explosion, à condition toutefois qu'il y ait un élément déclencheur appelé énergie d'activation (ultrasons, électricité statique, choc...). Il convient donc d'assurer, en continu, le suivi de la teneur en hydrogène.

Afin d'éviter l'accumulation d'hydrogène, les galeries de stockage seront surveillées et ventilées. Mais pour aller plus loin dans la sécurisation, le laboratoire GREMAN et ses partenaires**** ont créé et optimisé des capteurs d'hydrogène pour détecter toute anomalie. Ils utilisent des composants technologiques miniatures (souvent inférieurs au millimètre), sensibles notamment aux variations des propriétés physiques des gaz. Couplés à de l'électronique miniature (similaire à celle des ordinateurs et des téléphones portables), ils préviennent de la présence d'hydrogène.

Ce dispositif servira dans d'autres domaines où des fuites d'hydrogène sont à craindre : activités de production, stockage et transport d'hydrogène, piles à combustibles à hydrogène pour l'alimentation des véhicules électriques... A terme, ces technologies pourraient aussi s'étendre à d'autres gaz et avoir des applications médicales comme le diagnostic de certaines maladies par analyse de la composition chimique de l'haleine.

Tous ces projets, encore en cours, contribuent à sécuriser et perfectionner des dispositifs liés à l'hydrogène. Pour cela, les chercheurs découvrent, innovent, et font également preuve de créativité en détournant et en adaptant des technologies existantes.

Cécile AUTRET < GREMAN
autret@univ-tours.fr

Jean-François MICHAUD < GREMAN
jean-francois.michaud@univ-tours.fr

Séverine BOUCAUD < GREMAN
severine.boucaud@univ-tours.fr

<https://greman.univ-tours.fr/>

*projet MELUSINE

**SOFC : solide oxide fuel cell = pile à combustible à oxyde solide, encore appelée 'tout solide'

*** projet Calhypso

**** CRHEA à Nice, IMS à Bordeaux, LAAS à Toulouse, Andra pour le projet H2MEMS

Explorer toutes les facettes de la Renaissance en Val de Loire



Conçu par le Centre d'études supérieures de la Renaissance (CESR - UMR 7323 CNRS/Université de Tours), en collaboration avec le programme ARD Intelligence des Patrimoines, le MOOC - massive open online course - *La Renaissance en Val de Loire* est un projet collectif et collaboratif au sein duquel chercheurs, ingénieurs, acteurs du patrimoine et du tourisme se sont associés pour produire un dispositif de formation innovant et interactif, destiné à l'apprentissage et à la valorisation de l'histoire et des patrimoines de la région Centre-Val de Loire.

UN VOYAGE SUR LES PAS DES ENSEIGNANTS-CHERCHEURS, PARTIS À LA (RE)DÉCOUVERTE DU TERRITOIRE LIGÉRIEN

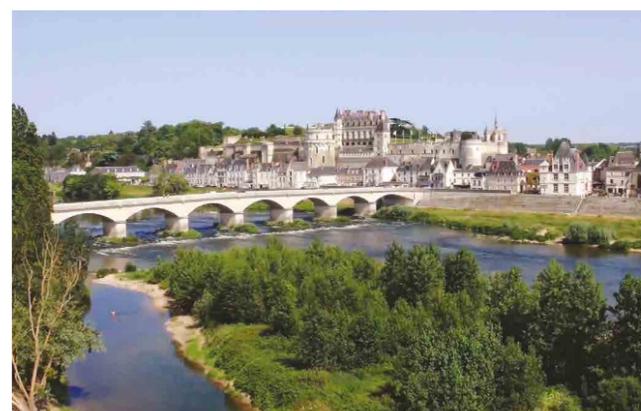
L'apprenant compose son propre parcours d'apprentissage, en évoluant librement et de manière ludique grâce à un ensemble varié de ressources transmédia à haute valeur scientifique et pédagogique : galerie de portraits et cartographie interactives, iconographies, vidéos, objets 3D, documents numériques en libre accès, sites web, bases de données, etc.

RENDRE ACCESSIBLES LES DONNÉES DE LA RECHERCHE INTERDISCIPLINAIRE

Le MOOC exploite les ressources variées produites dans le cadre des projets scientifiques du Centre d'études supérieures de la Renaissance afin d'illustrer la pluridisciplinarité de la recherche sur les patrimoines en Région. C'est également un moment privilégié de rencontre avec les acteurs de la fabrique et de la diffusion des savoirs scientifiques sur la Renaissance en Val de Loire.

VALORISER LES PATRIMOINES RÉGIONAUX

Tourné sur le mode du documentaire, le MOOC fait la part belle à l'image. Il met en valeur les nombreux objets et sites patrimoniaux de la Région Centre-Val de Loire étudiés par les chercheurs du CESR, et parfois méconnus du grand public.



Vue sur la Loire, la ville et le château royal d'Amboise.

10 MODULES THÉMATIQUES POUR EXPLORER

LA RENAISSANCE EN VAL DE LOIRE sous toutes ses facettes, de l'histoire des châteaux aux pratiques de santé, en passant par la musique, la gastronomie ou encore les arts et les techniques :

- L'État, la cour & les pouvoirs : la cour et la monarchie - fonctionnement, évolutions, contestations
- Les châteaux : l'essor d'une nouvelle architecture castrale
- Les techniques : une inventivité technologique florissante
- La santé : comprendre l'évolution de la médecine et des soins
- Le livre & sa matérialité : évolution des usages & révolution technologique
- Les arts de l'image : le Val de Loire, un foyer artistique à la Renaissance
- La musique : musique profane et religieuse, une nouvelle émergence musicale
- Les paysages : une nouvelle perception des paysages du Val de Loire
- La gastronomie & les banquets : la gastronomie à la Renaissance, entre continuité médiévale et nouvelles pratiques alimentaires
- Les villes & les sociétés urbaines : villes royales en Val de Loire, essor et transformation à la Renaissance.

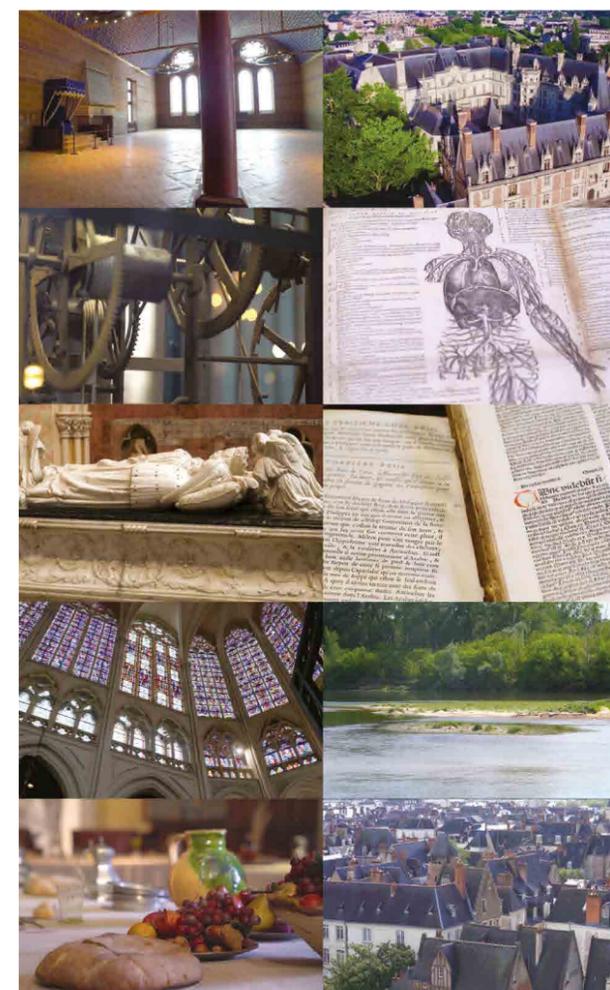
ENRICHIR L'OFFRE DE FORMATION

En lien étroit avec les parcours de Master de l'École supérieure en Intelligence des Patrimoines, portée par l'UFR CESR, le MOOC *La Renaissance en Val de Loire* intègre l'offre de formation du Centre. Il propose un parcours pédagogique inédit qui, en apportant des éléments de compréhension de la période renaissante à partir de l'exemple du Val de Loire, peut constituer une introduction (de niveau L3) au parcours « Culture et Patrimoines de la Renaissance ».

RETROUVEZ LE MOOC EN LIGNE

- sur l'atelier virtuel Renaissance Transmédia Lab, développé par le programme ARD Intelligence des Patrimoines pour rendre accessibles les dernières recherches et innovations scientifiques sur la Renaissance à travers des expériences interactives originales. Le projet MOOC s'inscrit dans cette volonté du programme d'offrir au public un nouveau regard sur la Renaissance et sur le travail des chercheurs du CESR. Il est ainsi présenté dans une version interactive, aux côtés de projets de recherche et de médiation originaux.

- sur la plateforme FUN – France université numérique – une session de 10 semaines, du 4 octobre au 12 décembre 2021. Spécialement adaptée pour FUN, cette version du MOOC se compose de courtes vidéos sous-titrées, accompagnées de quiz pour tester ses connaissances sur la Renaissance et d'un forum pour échanger avec les enseignants-chercheurs référents.



Pornographie française (animalière) dans la Grèce médiévale

Deux chapiteaux dans deux églises grecques médiévales montrent que l'occupation franco-italienne de la Grèce continentale après la Quatrième Croisade (1204) a déclenché toute une série de modes culturelles, chevaleresques aussi bien que pornographiques.



Vue extérieure de l'église de la Transfiguration du Sauveur à Nomitsi, Grèce.

Les Français ont touché terre dans le Péloponnèse en 1204. Geoffroi de Villehardouin, neveu du chroniqueur homonyme, voulut rejoindre les croisés à Constantinople, mais les vents le portèrent à Méthone. La conquête française du Péloponnèse commença avec lui et dura un demi-siècle, mais les Byzantins mirent de nouveau le pied dans la péninsule en 1262. Débute alors une période de confrontations et d'alliances volatiles. Byzantins et Français (ou Italiens) partagent la péninsule. Certains Grecs orthodoxes – tel le despote Manuel Cantacuzène (1349-1380) – font alliance avec les seigneurs catholiques de la région. Tout prend fin en 1432 : Centurione Zaccaria, dernier prince d'Achaïe, dépourvu de ses droits par les Byzantins, meurt dans un château d'Arcadie. Glarentza, centre économique de l'ancienne principauté, avait été déjà rasée par Constantin XI Paléologue. Des monuments entiers disparaissent. Églises et monastères de rite occidental devinrent des ruines.

L'empreinte culturelle franco-italienne ne survécut que dans les aires périphériques, rurales, où la mémoire collective était oublieuse. Nul ne

s'étonnera de la retrouver dans deux églises de la campagne profonde, à Nomitsi et à Charia, dans le Magne sauvage et culturellement reculé.

DEUX ÉGLISES, PLUSIEURS DATATIONS

La recherche avait daté ces églises et leurs sculptures du XI^e siècle (église de la Transfiguration à Nomitsi) et XII^e siècle (Saint-Nicolas à Charia), mais le seul point d'appui de cette chronologie était le style plus ou moins rudimentaire des artistes médiévaux. La quête des formes est partie du présupposé que les sculptures plus anciennes de la région seraient plus belles et donc plus proches du temps de la 'Renaissance macédonienne' (IX^e-X^e siècles).

Cependant, les peintures tardives des deux églises, la présence des inscriptions en vers grecs 'politiques' (de quinze syllabes) et l'emploi de mots vernaculaires (langue grecque démotique) témoignent d'une datation tardive, vers le XIV^e siècle. Les aspects formels s'expliquent par la continuité d'un style local. Quant à la thématique (histoires animalières), elle est également plus attendue vers la fin du Moyen Âge.



Le premier chapiteau historié de l'église de Charia : le Coq, le Loup et le Renard.



Le chapiteau historié de l'église de Nomitsi : le Coq, le Loup et le Renard.

LES CHAPITEAUX COMPORTANT UNE HISTOIRE DU ROMAN DE RENART

Les chapiteaux de Charia et de Nomitsi présentent plus ou moins la même scène : un coq assis sur une charrue guide deux canidés (sans doute un renard et un loup). Ils sont en train de labourer la terre. Sur le chapiteau de Nomitsi, les sillons sont symbolisés par l'aspect brut de l'arrière-plan. Sur celui de Charia, un sac de semences joue le rôle d'un complément d'information. Les deux images sont surprenantes et n'ont aucune correspondance dans l'art de la région.

La seule histoire qui coïncide aux scènes sculptées à Nomitsi et Charia est celle des animaux qui sèment du blé dans la XXII^e branche du *Roman de Renart* (1205-1250). Le Renard ('goupil' en ancien français), le Loup, le Coq et le Cerf (personnage absent des scènes du Magne) y font des provisions de nourriture pour affronter l'hiver, mais Renard surprend ses compagnons en train de dévaster la récolte et décide de se venger. Il va à la cour du roi Lion et convainc ce dernier de tuer le Cerf, le Loup et le Coq pour utiliser des parties de leurs corps dans la fabrication d'un énorme organe génital féminin (artificiel) capable de satisfaire l'appétit sexuel du Lion. Le texte ancien français porte le titre : *C'est la branche come Renart parfist le con*.

"... La seule surprise... de retrouver une scène paillardes dans deux églises grecques..."

LES FABLES PORNOGRAPHIQUES : ÉCHOS DU ROMAN DE RENART

Les historiens n'ont aucune raison de douter que les 'simples gens' de tous les pays et de toutes les époques, y compris ceux de la France et du Péloponnèse médiéval, partageaient ce goût pour le genre grivois. Les facéties et les *marginalia* impudiques des manuscrits ne font que reprendre les sujets obscènes de certaines décorations d'église. La seule surprise est de retrouver une scène paillardes dans deux églises grecques dont la décoration n'était pas censée contenir des allusions pornographiques. Cependant, la littérature grecque démotique de la fin du Moyen Âge connaît des poèmes similaires, en vers de quinze syllabes.



Le deuxième chapiteau historié de Charia : le Coq et le Renard-abbé.

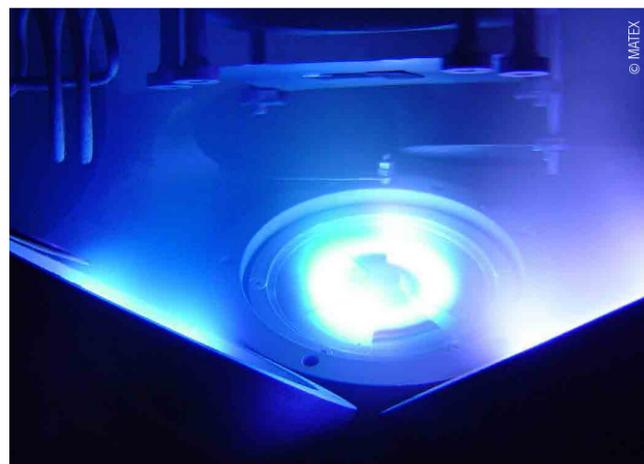
Dans le *Martyrologe du vénérable Âne*, le protagoniste fait des miracles avec son organe sexuel lorsqu'il se défend contre le Loup et le Renard, pèlerins sur le même bateau. Il est donc raisonnable d'imaginer que les scènes de Nomitsi et Charia étaient inspirées d'une version grecque de cette 'branche' du *Roman de Renart*, surtout quand l'on sait qu'un autre chapiteau de la même église de Charia porte une inscription qui utilise le même mètre, vocabulaire et style littéraire que le *Martyrologe* parodique déjà mentionné. Cette inscription accompagne une scène où le Renard se fait passer pour un abbé afin d'attraper le Coq. C'est une parodie religieuse qui trouve ses origines dans le *Roman de Renart* ou dans l'*Ysengrinus* latin du XII^e siècle. Elle a fait une longue carrière dans la littérature médiévale. Les paysans grecs ont simplement imité les grivoiseries des occidentaux.

Vladimir Agrigoroaei < CESCUM
vladimir.agrigoroaei@gmail.com

<https://cescum.labo.univ-poitiers.fr/>

MAT pour matériaux, EX pour extrêmes !

Mais que se cache-t-il derrière les multimatériaux en conditions extrêmes ? Une filière scientifique se met en place pour apporter une expertise aux industriels confrontés à de nouvelles exigences de performance et d'innovation.



Réacteur de dépôt par pulvérisation plasma magnétron en fonctionnement équipé de trois cibles pour l'élaboration de multicouches ou d'alliages.

Pour répondre aux exigences toujours accrues de performances, de rentabilité, de connectivité, de durabilité, les industriels de nombreux secteurs développent des solutions associant différents matériaux que l'on peut réunir sous le terme « multimatériaux ». Cette approche présente l'avantage de coupler les propriétés de leurs éléments constitutifs, de concevoir des matériaux multifonctionnels afin de répondre à plusieurs sollicitations, d'évoluer selon l'environnement et de s'adapter. L'assemblage de plusieurs types de matériaux permet également de développer de nouvelles fonctionnalités et/ou d'élargir les domaines d'utilisation usuelle. Sur ce dernier aspect, le besoin continu de repousser les limites de leur fonctionnement fait de l'étude du comportement en conditions extrêmes, au-delà des limites conventionnelles, un passage obligé pour leur développement futur.

EXTRÊMES PARCE QU'EXCEPTIONNELLES

L'étude de ces matériaux dans des conditions exceptionnelles de pression, température, irradiation ou encore réactifs à l'état gazeux ou liquides, parfois hautement corrosifs... est primordiale. Elle est couplée à l'analyse de leur comportement sous sollicitation thermiques, chimiques, mécaniques, électriques pour de nombreux secteurs d'application. L'élaboration et la mise en forme, le contrôle pointu de leurs propriétés, (que ce soit en fonctionnement courant ou en condition d'usage), leur durabilité sous conditions sévères présentent de nombreux verrous qui restent encore à lever.

C'est d'ailleurs un enjeu majeur pour les industries de la chimie, de l'énergie, des transports, du nucléaire, de la transformation des matériaux ou de la valorisation des déchets. Les progrès recherchés dans les métaux, alliages, ciments, verres, céramiques, carbonés, composites donneront une nette valeur ajoutée à ces produits pour l'avenir.

La maîtrise de la composition et de la microstructure de ces matériaux est fondamentale. Leur conception nécessite une connaissance approfondie de l'ensemble des phénomènes multi-physiques et chimiques mis en jeu et de leurs échelles de temps.

MULTI PARCE QUE COMPLÉMENTAIRES

Pour élaborer des multimatériaux, une solution consiste à revêtir des matériaux massifs peu coûteux avec plusieurs autres matériaux complé-

mentaires. Ces revêtements multi-composants, multiphasiques ou multicouches peuvent être obtenus par des méthodes d'assemblage (pressage, moulage, frittage etc.) ou de revêtement (dépôt chimique ou physique en phase vapeur, dépôts électrochimiques, dépôt sol gel etc.).

Ce type de revêtements multi-composants est confronté à des problématiques fortes aux interfaces, d'interdiffusion, d'adhérence, d'assemblage, d'hétérogénéité de comportement. Lors de leur élaboration, le contrôle de la chimie et de la morphologie de la surface du matériau support est essentiel. Il doit permettre une adaptation parfaite au revêtement afin d'assurer une adhésion optimale.

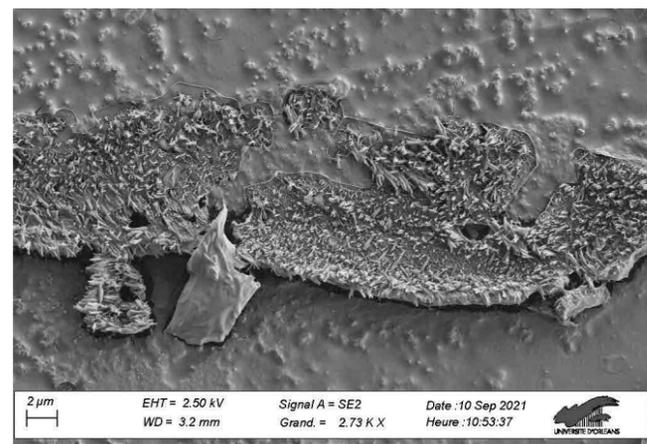
" ... pour produire
... des matériaux hybrides fonctionnels... "

À côté des céramiques et des métaux, les matériaux à base de carbone forment une vaste classe de matériaux industriels. En effet, le carbone est le constituant majoritaire des polymères (thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères). Il est l'unique constituant de matériaux dit carbonés (nanotubes, fullerènes, fibres...). L'association de ces différents constituants, pour produire les composites ou des matériaux hybrides fonctionnels est un vrai challenge, en raison des critères multiples à satisfaire en matière de fonctionnalités, de performances et pour répondre à des exigences accrues de coût, d'écoconception et de sécurité.

APPORTER UNE EXPERTISE AUX DÉFIS INDUSTRIELS

La connaissance des propriétés thermo-chimiques de ces milieux est déterminante dès que l'on s'intéresse au contrôle des procédés (mesure de la température, suivi de production...), au dimensionnement des protections de systèmes soumis à des conditions extrêmes (barrière thermique, bouclier radiatif...) et plus globalement à l'optimisation des installations fonctionnant à haute température (rendement énergétique, réduction des rejets de gaz à effet de serre...). Les domaines d'applications sont très pointus. Ils s'étendent de l'aérospatiale, à la défense jusqu'aux secteurs de production de métaux ou de matériaux pour les véhicules thermiques.

Le but est de rendre compte par un diagnostic complet en utilisant les techniques et les expertises disponibles au niveau des différents laboratoires, des différentes évolutions liées à ces conditions extrêmes.



Polymère traité par plasma



Opération de trempage de poudre céramique (1500°C).

Le programme Ambition Recherche & Développement en région Centre-Val de Loire positionne au niveau national et international des pôles de recherche d'excellence, porteurs de développement socio-économique régional.

L'ARD MATEX, Multimatériaux en Conditions Extrêmes structure une R&D régionale de référence avec

9 laboratoires sont associés :

CEMHTI, GREMAN, GREMI, ICARE, ICMN, ISTO, LaME, ISTO, PCM2E, PRISME

4 organismes : CNRS, Université d'Orléans, Université de Tours, INSA CVL

2 pôles de compétitivité : Polymeris, S2E2

1 cluster : Aerocentre

2 centres de ressources technologiques : CRESITT, CETIM

Et...

Orléans Val de Loire Technopole, Le Studium, Orléans Technopole, Bourges Plus

Les enjeux :

- renforcer les collaborations entre les entreprises régionales, nationales et internationales et les partenaires académiques en développant des procédés performants, répondant aux besoins dans le respect des enjeux de développement durable

- structurer un parc instrumental régional unique et assurer son développement adapté aux besoins des industriels et à la communauté scientifique nationale, internationale

- développer des formations spécifiques professionnelles et académiques du lycée à l'université et contribuer à l'essor d'un campus des métiers.

En plus des nombreux projets de recherche déjà validés par la région, un club des industriels, plusieurs actions vers l'international et un institut Carnot seront les nouveaux challenges que l'ensemble des partenaires se sont lancés pour les trois années à venir.

Catherine BESSADA < CEMHTI
catherine.bessada@cnrs-orleans.fr

Anne Lise THOMANN < GREMI
anne-lise.thomann@univ-orleans.fr

Caroline ANDREAZZA < ICMN
caroline.andreazza@univ-orleans.fr

Isabelle LAFFEZ < GREMAN
isabelle.laffez@univ-tours.fr

<https://www.cemhti.cnrs-orleans.fr>

<https://www.univ-orleans.fr/fr/gremi>

<http://www.icmn.cnrs-orleans.fr>

<https://gremian.univ-tours.fr>

L'Intelligence Artificielle, un enjeu pour réduire les coûts énergétiques des Data Centers

Une collaboration entre le laboratoire de Mathématiques et Applications (LMA - UMR 7348 CNRS/Université de Poitiers) et la société Orange étudie la mise en place d'algorithmes d'Intelligence Artificielle (IA) pour réduire les coûts énergétiques engendrés par les data centers. L'IA est une technique de plus en plus abordée pour résoudre de nombreux problèmes complexes, mais que font réellement ces algorithmes et comment fonctionnent-ils ?

Larousse définit l'intelligence artificielle comme l'« ensemble des théories et des techniques développant des programmes informatiques complexes capables de simuler certains traits de l'intelligence humaine » comme le raisonnement ou l'apprentissage.

Les data centers et sites télécoms, tout en étant un enjeu du 21^{ème} siècle, posent un problème environnemental considérable. Leur consommation d'énergie ne répond pas aux attentes environnementales actuelles. C'est là que, conjointement avec les avancées physiques et techniques, l'intelligence artificielle a un rôle à jouer. En effet, les données dont les mathématiciens disposent sur ces centres de stockage, permettent la mise en place d'algorithmes statistiques et probabilistes pour l'optimisation de l'efficacité énergétique de ces sites. Ces données sont issues de capteurs disposés dans les data centers et centres télécoms d'Orange afin d'en monitorer l'état. Cela permet de comprendre les phénomènes physiques qui s'y déroulent. Ainsi, les températures, hygrométries et puissances au niveau des différents équipements sont enregistrées. Ces informations sont sauvegardées dans des bases de données pour être exploitées par la suite par des algorithmes mathématiques.

UNE GESTION OPTIMUM DE L'ÉNERGIE

Le matériel informatique, d'une manière générale, produit beaucoup de chaleur avec ses serveurs, systèmes de stockages, commutateurs, routeurs ou même câbles d'interconnexion. Il a besoin de conditions environnementales particulières pour fonctionner sans dommages, ce qui entraîne une consommation d'énergie importante du système de conditionnement d'air. Pour fournir ces conditions sur de gros bâtiments tels que les data centers, les paramètres qui entrent en compte peuvent être nombreux et les techniques de l'IA peuvent être exploitées pour les optimiser.

"... des instructions pour déterminer...
la commande à fournir aux ventilateurs..."

L'idée est de piloter au mieux le système de conditionnement de l'air, en jouant par exemple sur la vitesse des ventilateurs du système de refroidissement d'une salle informatique. Cela passe par la mise en place d'algorithmes statistiques pour « apprendre » des règles efficaces. Ceux-ci sont construits sur les connaissances acquises, via un apprentissage à partir des



Data center

données mesurées. Les algorithmes vont définir des instructions pour déterminer par exemple la commande à fournir aux ventilateurs et les consignes de température des unités de traitement de l'air. Le but est de mettre au point un modèle mathématique capable de prendre des décisions, en utilisant les leviers d'actions pour réduire la consommation énergétique.

LES MATHÉMATIQUES AU CŒUR DU PROBLÈME

La problématique d'optimisation de la consommation énergétique sur la durée peut être découpée en un ensemble de sous problèmes. Chaque sous problème correspond aux choix à chaque laps de temps (on donne de nouvelles instructions toutes les 5 minutes) de la meilleure configuration pour le système. Ce problème peut se modéliser à l'aide des équations de Bellman :

$$V(x_0) = \max_{\{a_t\}_0} \sum_{t=0}^{\infty} \beta^t F(x_t, a_t)$$

Cette somme représente le gain énergétique, soit l'objectif au cours du temps. t est notre indicateur temporel, $t=0$ correspond à l'instant présent ainsi les instants suivants correspondent au futur. $\beta^t F(x_t, a_t)$ est l'expression mathématique du gain, la valeur du gain est grande quand la consommation d'énergie est faible et que les conditions du matériel sont respectées. \max signifie qu'on cherche à l'optimiser.

$$V(x_0) = \max_{\{a,x\}_t} \{F(x_0, a_0) + \beta V(T(x_0, a_0))\}$$

Cette équation a une vision différente sur l'objectif, elle représente le même problème mais l'aborde différemment : on va chercher à maximiser le gain de deux termes : $F(x_0, a_0)$ qui représente le gain direct et $\beta V(T(x_0, a_0))$ qui représente le gain dans le futur.

L'APPRENTISSAGE RENFORCÉ ET L'APPRENTISSAGE PROFOND

L'apprentissage renforcé est une technique d'intelligence artificielle permettant d'apprendre par l'expérience. Cette méthode confronte un modèle mathématique (comme un réseau de neurones) avec un environnement dans lequel il pourra apprendre de ses actions et de ses erreurs. L'environnement dans ce cas représente le site à optimiser ou une simulation de celui-ci. L'avantage de la simulation est qu'il n'y

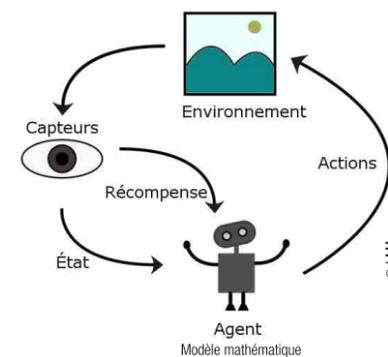
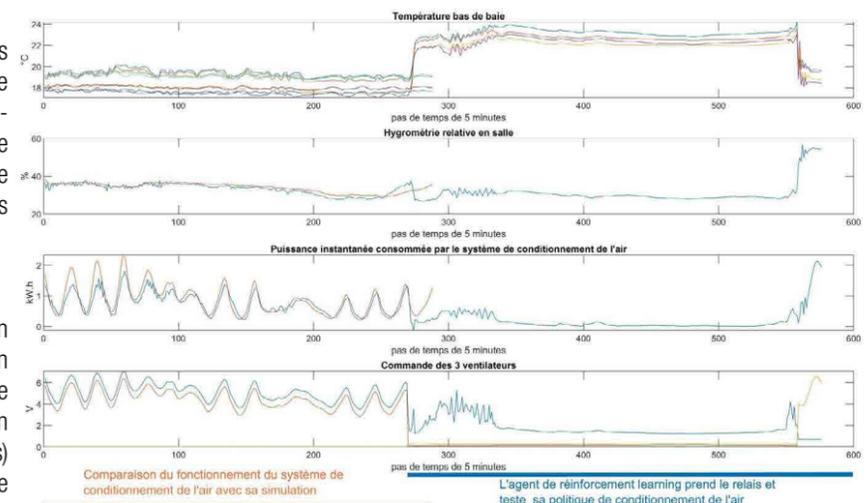


Schéma des interactions d'un agent d'apprentissage renforcé (ici un modèle mathématique) avec son environnement lors de son entraînement. Le modèle mathématique entreprend des actions qui vont modifier l'environnement. Ces modifications vont induire une récompense en fonction de leur efficacité, qui sera transmise au modèle mathématique.



Graphique représentant la simulation du contrôle de l'état d'un centre télécom d'Orange au cours du temps. Une intelligence artificielle entraînée via l'apprentissage renforcé prend le relais sur le contrôle, qui était assuré par un système classique basé sur la physique.

a pas de risque d'endommagement de l'environnement pendant l'apprentissage.

L'apprentissage profond correspond à l'utilisation de réseaux de neurones artificiels. Ce sont des modèles mathématiques inspirés des neurones biologiques. Ces modèles sont puissants mais nécessitent un apprentissage important donc beaucoup de données. Les apprentissages renforcé et profond s'utilisent conjointement pour répondre à des problèmes complexes d'optimisation, pour lesquels on dispose d'un volume conséquent de données. L'apprentissage profond permet de modéliser l'environnement, tandis que l'apprentissage renforcé permet de définir un modèle mathématique qui va agir de manière optimale sur cet environnement.

La mise en place de tels modèles est étudiée dans le cadre d'une collaboration entre Orange et le Laboratoire Mathématiques et Applications au travers d'une thèse. Ces recherches permettent d'étudier les barrières encore existantes à la mise en place de telles méthodes. Comme par exemple la maîtrise des effets de bords de ces solutions. Pouvoir faire confiance à des modèles mathématiques sur ces sujets est primordial. Cependant, il faut que cela soit justifié par une maîtrise des comportements de ces algorithmes. Ces modèles ont un intérêt dans les domaines industriels, comme par exemple pour réaliser les tâches complexes et contraignantes via des robots, ou encore dans le secteur de la finance ou de la conduite autonome.

Léo GRILL < ORANGE & LMA
leo.grill@orange.com

Yousri SLAOUI < LMA
Yousri.Slaoui@math.univ-poitiers.fr

David NORTERSHAUSER < ORANGE
david.nortershauser@orange.com

Stéphane LE MASSON < ORANGE
stephane.lemasson@orange.com

<http://rech-math.sp2mi.univ-poitiers.fr>

La détection des pollens en temps réel dans l'atmosphère : du LOAC à Beenose

Actuellement, 25% de la population est allergique aux pollens. Cette proportion devrait doubler d'ici 30 ans, induisant des coûts socio-économiques très élevés. Le dispositif de détection et d'identification mis au point par le LPC2E avec LifyAir apporte un nouveau souffle à tous les allergiques.



L'instrument Beenose de la société LIFY AIR pour la détection des pollens dans l'air ambiant.

La mesure la plus précise possible des particules fines en suspension est un enjeu majeur pour évaluer la qualité de l'air que nous respirons et les conséquences sanitaires qui en résultent. La majorité de ces particules est d'origine humaine (particules de pollutions issues des transports, des activités industrielles, agricoles et domestiques), les autres étant d'origines naturelles diverses. Parmi ces dernières, les pollens sont la composante principale pour des particules supérieures à environ 15 μm de diamètre avec une saisonnalité atteignant son paroxysme au printemps.

À ce jour, il n'existe pas de dispositif automatisé et à faible coût pour l'analyse en temps réel de la présence des pollens et pour l'identification des différents types de taxons. Le Réseau National de Surveillance Aérobiologique, système de référence actuel, fournit des résultats avec un décalage d'une semaine et de manière très parcellaire en termes de répartition spatiale et les stations de prélèvement sont opérées manuellement. Un réseau de mesures automatiques avec des stations à faible coût pouvant

être déployé sur l'ensemble du territoire serait nécessaire pour fournir des alertes polliniques dès l'apparition des pollens les plus allergisants afin de limiter l'ampleur des crises d'allergies, ou encore des asthmes induits. C'est avec cet objectif que la start-up LIFY-AIR a été créée. Elle a alors proposé une collaboration avec le Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E – UMR 7328 CNRS/Université d'Orléans) qui possède une expertise dans les méthodes optiques de détection des particules dans l'air ambiant.

L'IDENTIFICATION DES PARTICULES DANS L'AIR AMBIANT

L'étude des propriétés optiques des particules en suspension a débuté au LPC2E en 1993 avec l'expérience PROGRA2 (Propriétés Optiques des GRains Astronomiques et Atmosphériques). Son but était d'établir par approche statistique les grands principes en diffusion lumineuse pour des particules irrégulières en suspension de toutes formes, de toutes origines et de taille (de quelques μm à quelques centaines de μm). Cette expérience



L'instrument LOAC.

de laboratoire, toujours en activité, a permis de construire une large base de données pour des centaines d'échantillons. L'évolution des propriétés de diffusion lumineuse avec l'angle de diffusion (angle entre la direction d'éclairage et celle d'observation) diffère fortement en fonction de la taille, de la forme et de la nature des particules.

"...il est possible de déterminer la taille des particules..."

Utilisant ces principes, le LPC2E a conçu le mini-compteur d'aérosols LOAC (Light Optical Aerosols Counter). À partir de l'intensité de la lumière que diffuse une particule lorsqu'elle passe dans un faisceau laser et lorsqu'elle est observée à deux angles différents, il est possible de déterminer la taille des particules dans l'air ambiant (entre 0,2 et 100 μm) et de fournir une identification de leur typologie (particules carbonées, particules minérales, gouttelettes). Cette version d'origine du LOAC a été conçue et réalisée dans le cadre d'une collaboration avec les sociétés Environnement-SA (maintenant ENVEA) et MeteoModem, afin d'être commercialisée pour une production en série. En 10 ans, environ 200 instruments ont été produits, afin de participer à des campagnes de mesures de la qualité de l'air au sol et sous tous types de ballons atmosphériques. En particulier, le cycle saisonnier de la présence des pollens est clairement apparu dans les mesures de LOAC effectuées depuis des stations fixes, montrant que les connaissances socles de ce développement instrumental pourrait être utilisées pour le développement d'un appareil spécifique pour la détection des pollens.

UN NOUVEL INSTRUMENT POUR REPÉRER LES POLLENS

Les pollens sont parmi les plus grosses particules que l'on puisse trouver dans l'air ambiant, typiquement entre 10 et 100 μm . La première étape pour vérifier que le développement d'un instrument uniquement dédié à la détection optique des pollens était possible a été d'établir leur réponse optique particulière. C'est ici que l'instrument PROGRA2 est à nouveau entré en jeu pour obtenir les courbes de diffusion lumineuse des différentes familles de pollens et pour montrer qu'elles présentaient des différences notables. Ces études ont alors permis de concevoir un instrument, Beenose, avec 4 angles de mesures judicieusement choisis afin d'accéder à la concentration en pollens pour une vingtaine de gamme de taille différentes ainsi qu'à leur spéciation permettant en temps quasi-réel d'identifier l'origine des pollens. Les principes de mesure et d'analyse des données se basent sur les concepts développés pour le LOAC, mais aussi sur des techniques d'intelligence artificielle pour améliorer la précision d'identification des pollens.

Ce nouvel instrument Beenose a été réalisé entre 2019 et 2020 dans le cadre de la collaboration entre le LPC2E et la start-up LIFY-AIR, lauréate pour ce projet d'un financement du concours d'innovation I-Lab 2021 et d'une bourse de thèse CIFRE*.

UN RÉSEAU DE MESURES EN INSTALLATION

Plusieurs dizaines d'appareils sont déjà en fonctionnement sur différents sites en France ; en région Centre, une dizaine d'appareils ont été installés sur le territoire de l'agglomération de Blois depuis l'été 2020. Les premiers résultats montrent bien l'hétérogénéité de la concentration en pollens en fonction de l'emplacement de mesures. Ils confirment la nécessité d'un maillage spatial fin si l'on veut proprement cartographier les risques d'exposition des personnes allergiques en fonction de leurs lieux de vie. Une fois la phase d'apprentissage et de tests terminée, LIFY-AIR proposera aux municipalités mais aussi aux utilisateurs individuels des analyses et des alertes en temps réel. À terme, l'objectif sera également de fournir des prévisions du risque d'exposition aux pollens, à partir des milliers de capteurs qui seront progressivement déployés sur le territoire national puis dans d'autres pays.

Ce projet montre qu'à partir de travaux expérimentaux débutés en laboratoire il y a plus de 25 ans, une nouvelle filière d'instruments de mesures optiques des particules en suspension dans l'air a trouvé des applications sociétales innovantes réalisées dans le cadre de partenariats public / privé fructueux et constructifs.



Pollens de bouleau (taille d'un grain : environ 20 μm)

Jean-Baptiste RENARD < LPC2E
jean-baptiste.renard@cnrs-orleans.fr

Jérôme RICHARD < LIFY-AIR
jerome.richard@lifyair.com

Johann LAUTHIER < LIFY-AIR
johann.lauthier@lifyair.com

<https://www.lpc2e.cnrs.fr>

<http://loac.fr>

<https://www.lifyair.com>

* Conventions industrielles de formation par la recherche (CIFRE)


MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR,
DE LA RECHERCHE
ET DE L'INNOVATION

*Liberté
Égalité
Fraternité*

fête de la
Science 30 ans



**Wou
re
ka!**

émotion
de la découverte

France
métropolitaine
**1 > 11
oct.**

Outre-mer &
international
**5 > 22
nov.**

#FDS2021 fetedelascience.fr

Credit: Domènec MESTRE / Anonyme - Photographie / Adobe Stock / Getty Images

france•tv

arte



THE CONVERSATION



SCIENCES AVENIR
La Recherche

Youpi
7.41 COMPTES.fr



@strapi

OKAPI
Le monde d'après