



Société Chimique de France  
Section régionale Bourgogne Franche-Comté



## PROGRAMME

**Séminaire Analyse Thermique des Polymères**

**29 mars 2023**

**&**

**17<sup>e</sup> Journée Université–Industrie  
de la Société Chimique de France  
sur les thèmes Matériaux & Energies**

**30 mars 2023**

Université de Bourgogne – ESIREM

Amphithéâtre A. Steinbrunn

9 avenue A. Savary

21000 DIJON

Waters™



**ESIREM**  
ÉCOLE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS  
NUMÉRIQUE ET MATÉRIAUX



**mub**  
Institut de Chimie  
Moléculaire  
UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE



UNIVERSITÉ DE  
FRANCHE-COMTÉ

de

UBFC  
UNIVERSITÉ  
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



## **Comité d'organisation**

### **Bureau de la section régionale Bourgogne Franche-Comté de la SCF**

Dr Julien Boudon (ICB, président)  
Pr Michael Knorr (UTINAM, vice-président)  
Dr Stéphane Brandès (ICMUB, secrétaire)  
Dr Michel Meyer (ICMUB, trésorier)

### **Avec l'aimable participation de**

Dr Claire-Hélène Brachais (ESIREM, ICB)  
Dr Laurie André (ICMUB)  
Marie-Laure Léonard (ESIREM)  
Hannah Grandjean (ESIREM)

### **et en partenariat avec Waters - TA Instruments France**

Frédéric Hoppenot  
Christophe Soares

# Séminaire Analyse Thermique des Polymères

29 mars 2023

13h30 – 14h00	Accueil des participants/enregistrement
14h00 – 14h20	Mots de bienvenue & présentation de l'ESIREM
14h20 – 14h40	<i>Techniques avancées d'analyse thermique par modulation de la température en DSC et ATG</i> <b>Frédéric HOPPENOT</b> - TA Instruments, Guyancourt
14h40 – 15h00	<i>Elaboration &amp; caractérisation de fibres optiques composites verres-polymères</i> <b>Dr Clément STRUTYNSKI</b> - Laboratoire ICB (UMR 6303), Dijon
15h00 – 15h20	<i>Deux exemples d'analyses et de caractérisation des matériaux polymères dans le domaine de l'expertise industrielle</i> <b>Pr Jean-Pierre COUVERCELLE</b> - ESIREM, Dijon
15h20 – 15h40	<i>Présentation de la plateforme PACSMUB</i> <i>Identification et quantification dans le domaine des polymères par les outils « classiques » de chimie moléculaire</i> <b>Dr Michel PICQUET</b> – Laboratoire ICMUB (UMR 6302), Dijon
15h40 – 16h00	<i>Présentation de la plateforme DIVVA</i> <i>Exemples de caractérisation de matrices biosourcées</i> <b>Dr Adrien LERBRET</b> - UMR PAM (Institut Agro-Dijon & uB), Dijon
16h00 – 16h20	Pause café offerte par TA Instruments
16h20 – 17h30	<i>Ateliers de démonstration d'analyses thermiques DSC &amp; TGA (sur inscription)</i> <b>Frédéric HOPPENOT</b> et <b>Christophe SOARES</b> , TA Instruments, Guyancourt
17h30 – 18h00	Moment de convivialité autour de produits régionaux

# 17<sup>e</sup> Journée Université–Industrie

30 mars 2023

8h30 – 9h00	Accueil des participants/enregistrement
9h00 – 9h20	Mots de bienvenue & présentation de la SCF
9h20 – 10h00	<i>Caractérisation des batteries, des éléments la composant aux cellules complètes, par calorimétrie et analyse thermique</i> <b>M. Frédéric HOPPENOT</b> - TA Instruments, Guyancourt
10h00 – 10h20 (visio)	<i>CSP-Boost : la R&amp;D dans le solaire à concentration pour accélérer la décarbonation industrielle</i> <b>Mme Anastasiya BADZIAKA</b> - Sté CSP-BOOST, Odeillo – Font-Romeu
10h20 – 10h50	Pause café
10h50 – 11h30	<i>Développement de matériaux conducteurs : étude physico-chimique et caractérisation électrique</i> <b>Dr Florian JURIN</b> - Institut UTINAM (UMR 6213), Besançon
11h30 – 11h50 (visio)	<i>Utilisation de pérovskites pour la production de CO et H<sub>2</sub> à l'aide d'énergie solaire à concentration</i> <b>Dr Anita HAEUSSLER</b> - PROMES-CNRS (UPR 8521), Odeillo – Font-Romeu
11h50 – 12h30	<i>Biogaz : Technologies de valorisation pour maximiser le remplacement des énergies fossiles</i> <b>M. Nicolas BREZIAT</b> - Sté SUBLIME Energie, Paris
12h30 – 14h00	Déjeuner
14h00 – 14h40	<i>Utilisation des matériaux dans le stockage de l'hydrogène – Exemple du stockage sous pression et solide</i> <b>M. Guillaume CHABAUD</b> - Sté MAHYTEC, Dole
14h40 – 15h00	<i>Polymères conducteurs – Matériaux prometteurs alternatifs pour la production et le stockage d'énergie</i> <b>Dr Ileana PAVEL</b> - Institut UTINAM (UMR 6213), Besançon
15h00 – 15h40	<i>Caractérisation et modélisation des résines époxydes pour l'optimisation des procédés de fabrications des réservoirs hydrogènes</i> <b>Dr Mathieu CHIRAT</b> - Sté Forvia, Bavans
15h40 – 16h10	Pause café
16h10 – 16h30 (visio)	<i>Synthèse hydrothermale et caractérisation électrochimique de BaZrO<sub>3</sub> dopé à l'yttrium, un matériau d'électrolyte pour les piles à combustible à céramique protonique (PCFC)</i> <b>Dr Mélanie FRANÇOIS</b> - Laboratoire ICB (UMR 6303), Dijon
16h30 – 17h10	<i>Utilisation de la biomasse et de déchets industriels pour la préparation de matériaux fonctionnels</i> <b>Dr Jérôme HUSSON</b> - Institut UTINAM (UMR 6213), Besançon
17h10 – 17h20	Allocutions finales

# **Séminaire Analyse Thermique des Polymères**

**Mercredi 29 mars 2023**





## Techniques avancées d'analyse thermique par modulation de la température en DSC et ATG

Frédéric Hoppenot,<sup>1</sup> Leonard C. Thomas,<sup>2</sup> Mike Reading<sup>3</sup>

<sup>1</sup> TA Instruments France, 5 rue Jacques Monod, 78280 Guyancourt, France

<sup>2</sup> TA Instruments USA, 159 Lukens Dr, New Castle, DE 19720, États-Unis

<sup>3</sup> University of Huddersfield, Department of Applied chemistry, Royaume Uni  
frederic\_hoppenot@waters.com

Les techniques d'analyse thermique sont utilisées de manière étendue pour caractériser les matériaux aujourd'hui dans tous les domaines. Nous pouvons en trouver des applications dans les polymères, la pharmaceutiques, les composites, l'agro-alimentaire, les cosmétiques ...

Parmi ces techniques d'analyse thermique nous retrouvons l'analyse calorimétrique différentielle (ACD ou DSC en anglais), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermomécanique (ATM), l'analyse mécanique dynamique (AMD) qui sont utilisées avec des rampes de températures linéaires.

Il est apparu dans les années 90 à la suite de travaux de Mike Reading la possibilité de modulations sinusoïdales sur certaines de ces techniques sur les instruments de la société TA qui a décidé de les appliquer en ATG, DSC et ATM.

Cette présentation montrera comment ces techniques d'analyse thermique par modulation de température ont permis d'améliorer les caractérisations en DSC par une séparation de phénomènes pouvant se superposer et en ATG pour des études cinétiques facilitées en une seule expérience au lieu de plusieurs.

*Mots clés : analyse calorimétrique différentielle, calorimétrie, analyse thermogravimétrique, modulation de température, cinétique, polymères*

- 1 ASTM E1641-18, *Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- 2 ASTM E698-18, *Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- 3 J. H. Flynn, L. A. Wall, *Polymer Lett.* **1966**, 4, 323-328.
- 4 D.J. Toop, *IEEE Trans. Elec. Insul.* **1971**, E1-6, 2.
- 5 M. Reading, *Modulated Temperature Scanning Calorimetry – Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterization* paru dans *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*; Ed. J. Simon, Springer, 2006, vol. 6.



## Elaboration & caractérisation de fibres optiques composites verres-polymères

Clément Strutynski, Raphaël Voivenel, Marianne Evrard, Frédéric Désévéday, Gregory Gadret, Jean-Charles Jules, Claire-Hélène Brachais, Frédéric Smektala

*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne-Franche-Comté, 9 Avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex  
clement.strutynski@u-bourgogne.fr*

Beaucoup d'efforts sont déployés aujourd'hui pour développer des composants photoniques multifonctionnels à forte valeur ajoutée et dont la fabrication nécessite des procédés avancés de mise en forme de la matière. L'étirage de fibres composites ou multi-matériaux fait partie de ces procédés. Il consiste en l'élaboration d'une préforme qui est ensuite étirée sous forme de fibre par chauffage local. La préforme peut être composée de plusieurs matériaux (verres, polymères, métaux, semi-conducteurs, etc.) qui, après fibrage, apportent à la fibre hybride finale une propriété unique, c'est-à-dire une fonctionnalité (optique, électronique, mécanique, etc.). L'intérêt du procédé de fibrage provient du fait que le profil macroscopique composite de la préforme de départ sera reproduit homothétiquement au sein de la fibre après étirage. Dans ce contexte, il est intéressant d'identifier les associations de matériaux adaptées à la production d'architectures de fibres toujours plus originales et capables de relever les défis technologiques actuels. Les combinaisons verre/polymère sont particulièrement prometteuses pour la fabrication de fibres optiques fonctionnelles. Cependant, ces deux classes de matériaux possèdent des propriétés très différentes et leurs caractéristiques thermiques et rhéologiques doivent être parfaitement connues afin de pouvoir les associer pour le fibrage.

Nous présentons ici un procédé inédit de cofibrage de verres et de polymères. Il est notamment démontré que les exigences classiques de compatibilité de température de transition vitreuse pour des telles associations peuvent être dépassées grâce à notre méthode. Nous montrons par ailleurs qu'en contrôlant les paramètres d'étirage des fibres, il est possible de contrôler la cinétique de cristallisation de certains polymères. En exploitant le procédé, des fibres en PEEK avec une faible cristallinité et transmettant la lumière sur de courtes distances ont été fabriquées.



## Deux exemples d'analyses et de caractérisation des matériaux polymères dans le domaine de l'expertise industrielle

Jean-Pierre Couvercelle,<sup>1,a</sup> Jean-Marc Dachicourt,<sup>1,b</sup> Hugo Boudot,<sup>1,b</sup>  
Emmanuel Redon,<sup>1,c</sup> Marie-Laure Léonard<sup>1,d</sup>

<sup>1</sup> *Pôle Prestations Industrielles de l'ESIREM, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex*

<sup>a</sup> *Responsable.* <sup>b</sup> *Ingénieurs de recherche.* <sup>c</sup> *Maître de Conférences à l'ESIREM.*  
<sup>d</sup> *Technicienne*

*Tél. 03 80 39 68 31 ou 06 70 47 41 03  
esirem-prestations@u-bourgogne.fr*

Le pôle prestations industrielles de l'ESIREM a pour objectifs de réaliser des essais d'identification, de caractérisation et de contrôle des matériaux aux différents stades de la production ou du recyclage. La plupart de ces essais sont réalisés dans un cadre normatif et ne nécessitent généralement pas un haut degré scientifique. Aujourd'hui cette activité est essentiellement orientée vers les polymères (thermoplastiques, composites, élastomères, matériaux chargés) et les métaux. Une part significative de celle-ci est une activité de sous-traitant en raison de la spécificité des matériels et des essais.

L'autre activité du pôle consiste en des missions d'expertises sur des problématiques très diverses (exemples : recherche de non-conformité dans des formulations ou des compounds, perte ou défauts de propriétés des pièces, défauts d'aspect, altération du fonctionnement ou bris de composants, identification du produit d'un concurrent ou déformulation d'un mélange ou caractérisation du produit de son sous-traitant...)

Cette activité fait bien souvent appel à des notions de sciences des matériaux et peut engager un vaste panel de techniques expérimentales. Les contraintes budgétaires et les délais de réponses nécessitent d'optimiser et de rationaliser les essais.

Au cours de cette exposé nous présenterons quelques aspects d'expertises qui nous ont été confiés :

- Le cas des composites qui est un domaine majeur par exemple dans le secteur de l'automobile.

Les défaillances au niveau du composant électrique lors de son usage.



## Présentation de la plateforme PACSMUB

### Identification et quantification dans le domaine des polymères par les outils « classiques » de chimie moléculaire

Michel Picquet,<sup>1</sup> Quentin Bonnin,<sup>1</sup> Myriam Heydel,<sup>1</sup> Sophie Mauffrey,<sup>2</sup>  
Marie-José Penouilh,<sup>1</sup> Tiffanie Régnier,<sup>2</sup> Christine Stern<sup>1</sup>

<sup>1</sup> PACSMUB – ICMUB (UMR 6302 CNRS – Université de Bourgogne),  
9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex

<sup>2</sup> SATT SAYENS, Maison Régionale de l'Innovation, 64 A rue Sully, 21000 Dijon  
[Michel.Picquet@u-bourgogne.fr](mailto:Michel.Picquet@u-bourgogne.fr)

La Plateforme d'Analyses Chimiques et de Synthèse Moléculaire de l'Université de Bourgogne (PACSMUB), adossée à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB, UMR 6302 CNRS – Université de Bourgogne), est spécialisée dans la caractérisation et la détermination structurale d'édifices moléculaires. Cette plateforme répond aux demandes analytiques de l'ICMUB mais aussi à celles de l'enseignement et aux demandes de prestations des secteurs privés ou publics, périmètre pour lequel elle est labélisée ISO9001 depuis 2010.

Du fait des activités de son laboratoire d'adossement, PACSMUB opère un parc d'équipements conséquent (env. 8 M€ en valeur d'achat) principalement dédié à l'analyse « moléculaire » au sens « petite molécule », au travers de techniques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la spectrométrie de masse (résolution standard et haute résolution), la diffraction des rayons X (sur monocristaux ou sur poudre), l'analyse élémentaire (CHNS/O, ICP-AES, ICP-MS, SAA), les chromatographies (Chromatographie Liquide Ionique, HPLC, GC-FID, GC-MS...) ou encore les techniques électroniques et vibrationnelles (UV-Vis, spectrofluorimétrie, IRTF, RAMAN). Au travers de quelques exemples concrets, nous montrerons toutefois comment certaines de ces techniques peuvent être également mises à contribution pour la détection, la caractérisation, voire la quantification de matériaux polymères ou d'impuretés dans ceux-ci.



*Les auteurs remercient le Conseil Régional Bourgogne – Franche-Comté, le ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, l'Université de Bourgogne, le CNRS et la SATT SAYENS pour leur soutien financier.*



## Présentation de la plateforme DIVVA

### Exemples de caractérisation de matrices biosourcées

Adrien Lerbret

Université de Bourgogne Franche-Comté, Institut Agro Dijon, UMR PAM,  
1 Esplanade Erasme, 21000 Dijon  
adrien.lerbret@u-bourgogne.fr

La plateforme DIVVA (Développement Innovation Vigne Vin Aliments) est une plateforme technologique pluridisciplinaire qui dispose d'une expertise unique en métabolomique pour l'identification d'empreintes moléculaires complexes, et en caractérisation physico-chimique de matrices alimentaires, pharmaceutiques, et d'emballages, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

Dans cette présentation, je décrirai succinctement la plateforme et ses principaux outils de caractérisation, puis montrerai des exemples de caractérisation de trois matrices biosourcées : (i) des hydrogels à base de pectine,<sup>1-3</sup> (ii) des films d'emballage biodégradables à base d'acide polylactique (PLA),<sup>4-5</sup> et (iii) des céréales de petit-déjeuner modèles à base d'amidon.<sup>6</sup>

- 1 A. Maire du Poset, A. Lerbret, A. Zitolo, F. Cousin, A. Assifaoui, *Carbohydr. Polym.* **2018**, *188*, 276-283.
- 2 A. Maire du Poset, A. Lerbret, F. Boué, A. Zitolo, A. Assifaoui, F. Cousin, *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 2864-2872.
- 3 P. R Bodart, P. Fouilloux, A. Rachocki, A. Lerbret, T. Karbowski, A. Assifaoui, *Carbohydr. Polym.* **2022**, *298*, 120093.
- 4 J. R. Rocca-Smith, O. Whyte, C.-H. Brachais, D. Champion, F. Piasente, E. Marcuzzo, A. Sensidoni, F. Debeaufort, T. Karbowski, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2751-2762.
- 5 J. R. Rocca-Smith, R. Pasquarelli, A. Lagorce-Tachon, J. Rousseau, S. Fontaine, V. Aguié-Béghin, F. Debeaufort, T. Karbowski, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 3759-3771.
- 6 S. Masavang, G. Roudaut, D. Champion, *J. Food Eng.* **2019**, *245*, 43-52.



# **17<sup>e</sup> Journée Université–Industrie**

**Matériaux & Energies**

**Jeudi 30 mars 2023**





## Caractérisation des batteries, des éléments la composant aux cellules complètes, par calorimétrie et analyse thermique

Frédéric Hoppenot,<sup>1</sup> Bharath Rajaram,<sup>2</sup> L. E. Downie<sup>3</sup>

<sup>1</sup> TA Instruments France, 5 rue Jacques Monod, 78280 Guyancourt, France

<sup>2</sup> TA Instruments USA, 159 Lukens Dr, New Castle, DE 19720, États-Unis

<sup>3</sup> Department of Physics and Atmospheric Science, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia B3H 4R2, Canada  
frederic\_hoppenot@waters.com

Nous sommes aujourd'hui face à un défi planétaire concernant la gestion de nos ressources en énergie. Pour pallier à l'utilisation des énergies fossiles qui ne sont pas inépuisables et produisent des gaz à effet de serre, les gouvernements ont décidé d'orienter les fabricants et consommateurs vers des produits fonctionnant à l'électricité tout spécialement dans le monde de l'automobile.

Ainsi la recherche sur les batteries devient primordiale pour alimenter ces véhicules électriques et satisfaire aux demandes des consommateurs en termes de performances, poids, durée de vie, coût, sécurité ....

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD ou DSC en anglais), l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermomécanique et la calorimétrie isotherme sont des techniques bien établies qui fournissent des informations qualitative et quantitative nombreuses sur les propriétés des matériaux.

Les différentes utilisations de la modulation en température, que ce soit en DSC, ATG et/ou TMA nous permettent d'étudier de manière encore plus fine les caractéristiques des produits qui composent une batterie.

Cette présentation montrera comment ces techniques d'analyse thermique et de calorimétrie isotherme permettent de caractériser au mieux les batteries, des premiers éléments la constituant jusqu'aux cellules complètes afin de répondre aux différents enjeux des batteries. Nous étudierons comment peut être caractérisée chaque partie de la batterie et les enjeux de chacun des constituants afin d'optimiser celles-ci en termes de coût, performances et stabilité.

*Mots clés : analyse calorimétrique différentielle, calorimétrie, batteries, polymères, environnement, analyse thermogravimétrique*

- 1 L. E. Downie, K. J. Nelson, R. Petibon, V. L. Chevrier, J. R. Dahn, *ECS Electrochem. Lett.* **2013**, 2, A106-A109.
- 2 W. Lu, I. Belharouak, D. Vissers, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A2147-A2151.
- 3 V. L. Chevrier, Z. Yan, S. L. Glazier, M. N. Obrovac, L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* **2021**, 168, 030504.
- 4 H. Lau, J. Browne, *Thermal Analysis of a Battery Separator*, TA Instruments, TA457, New Castle DE, 2022.
- 5 M. Reading, *Modulated Temperature Scanning Calorimetry – Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterization* paru dans *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*; Ed. J. Simon, Springer, 2006, vol. 6.



## CSP-Boost : la R&D dans le solaire à concentration pour accélérer la décarbonation industrielle

Anastasiya Badziaka, Benjamin Grange

SAS CSP-Boost, 9 rue des Ecureuils, 66120 Font-Romeu  
a.badziaka@cspboost.fr

L'empreinte carbone industrielle est actuellement très importante avec notamment les industries lourdes qui sont les plus grandes émettrices de CO<sub>2</sub> (23 % des émissions mondiales). Il est important de noter qu'environ 70 % de l'énergie qui est consommée dans l'industrie l'est sous forme de chaleur produite à l'aide des énergies non renouvelables (charbon, gaz, pétrole, énergie fossile) que ce soit pour la production d'électricité, la production de chaleur ou froid industriel ou pour tout autre procédé industriel de fabrication / production utilisant la combustion (p.ex., dans les secteurs métallurgique, chimique, de transport, etc.).

Sur le fond de la sévérité législative environnementale croissante au niveau national et européen (les taxes « carbone », les PNAQ, SEQUE-UE, l'objectif neutralité carbone vers 2050), les grands secteurs industriels énergivores ont établi une feuille de route de réduction de leurs émissions de gaz à effet de serre (la Stratégie Nationale Bas-Carbone, SNCB) où la décarbonation totale de l'énergie utilisée figure comme un des quatre objectifs majeurs à atteindre d'ici 2050.

Le recours des industriels à la technologie du solaire à concentration (en anglais : *Concentrated Solar Power, CSP*) dans leurs procédés de production d'énergie permettrait de réussir ces objectifs à travers les services de R&D et les solutions innovantes et durables de décarbonation concrets. La technologie du solaire à concentration consiste à produire de la chaleur en concentrant l'énergie solaire en un point focal à l'aide de systèmes optiques concentrateurs couplés à des systèmes récepteurs. Elle permet de convertir la puissance rayonnée en puissance thermique avec des rendements supérieurs à 70 %. Différentes applications correspondant à différentes gammes de température sont envisagées :

- la production de chaleur industrielle pour des basses températures (de 200 à 400 °C),
- la production d'électricité (250 à 1000 °C),
- la production de vecteurs énergétiques, comme l'hydrogène ou le gaz de synthèse, par voie thermochimique pour des hautes et très hautes températures (850 à 1500 °C), et
- les tests / recyclage des matériaux (200 à 3000 °C).

Avec une expérience de 15 ans dans le domaine des services R&D technologique utilisant le solaire à concentration, CSP-Boost est la première entreprise française spécialisée dans la décarbonation des industries énergivores à travers le CSP. L'entreprise accompagne ses clients en leur proposant des solutions de décarbonation innovantes et durables développées sur mesure avec la double expertise complémentaire, notamment, dans :

- les études de faisabilité, le dimensionnement et la simulation des solutions CSP pour la production d'énergie et la production / le recyclage des matériaux, et
- l'accompagnement en recherche de financement, gestion et valorisation de l'impact des projets collaboratifs R&D&I européens afin de multiplier les opportunités de développement des solutions CSP innovantes à partir de la phase de l'idée (TRL 0) (en anglais : *Technology Readiness Level, TRL*) jusqu'à leur commercialisation (TRL 8-9).



## Développement de matériaux conducteurs : étude physico-chimique et caractérisation électrique

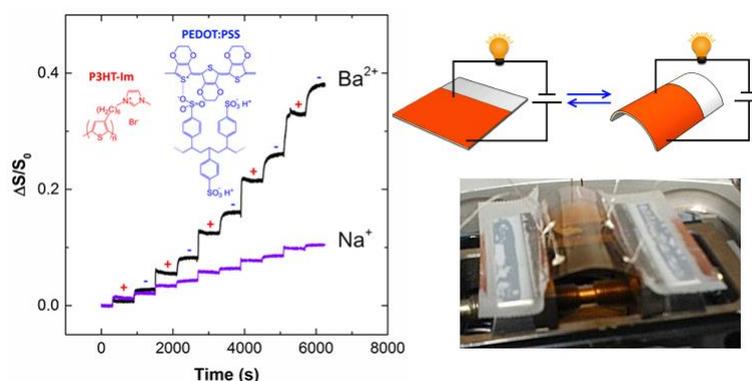
Florian Jurin<sup>1</sup>, Cédric Buron<sup>1</sup>, Eleonora Frau<sup>2</sup>, Silvia Schintke<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut UTINAM, UMR 6213 CNRS-UBFC, Université Bourgogne Franche-Comté (UBFC), 25030 Besançon Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratory of Applied NanoSciences (COMATEC-LANS), Department of Industrial Technologies, HEIG-VD, University of Applied Sciences Western Switzerland (HES-SO), 1401 Yverdon-les-Bains, Suisse  
florian.jurin@univ-fcomte.fr

Le domaine de l'électronique organique connaît un véritable essor depuis une vingtaine d'année et devient aujourd'hui une branche complémentaire de l'électronique à côté de l'électronique traditionnelle basée sur la technologie du silicium. L'utilisation de dispersions aqueuses de polymères conjugués a notamment fait l'objet d'une attention considérable menant au développement de films conducteurs flexibles, transparents et biocompatibles, qui peuvent être utiles pour un large éventail d'applications dans les domaines de l'énergie, des capteurs ou en biomédicale. Les opportunités offertes par l'électronique organique notamment en termes de substrats utilisables et de possibilités de mises en œuvre ont permis une évolution rapide du secteur.<sup>1</sup>

Après une brève introduction concernant l'électronique organique, la présentation s'orientera vers le développement de deux familles de matériaux conducteurs développés au sein de l'Institut UTINAM à savoir les films multicouches conducteurs et les hydrogels conducteurs. Dans les deux cas, une attention particulière sera portée sur l'influence des paramètres physico-chimiques inhérents à la préparation de ces matériaux et à leurs influences sur les propriétés conductrices finales. Les paramètres tels que la nature et la concentration en polymères permettant de faire évoluer la croissance de films multicouches<sup>2</sup> ainsi que l'évolution de la réponse électrique lors de sollicitations mécaniques sur des hydrogels seront abordés.



**Fig. 1.** Suivi de la croissance d'un film multicouche conducteur (P3HT-Im/PEDOT:PSS)<sub>n</sub> et mesure de l'évolution de la conductivité en fonction de la contrainte appliquée.<sup>3</sup>

Les auteurs remercient la région Bourgogne Franche-Comté et la Communauté du Savoir pour le soutien financier apporté aux projets HYDROCAP et NAPARDI.

1 D. Zhang, C. Jiang, J. Tong, X. Zong, W. Hu, *J. Electron. Mater.* **2018**, 47, 2263.

2 F. E. Jurin, C. C. Buron, N. Martin, C. Filiâtre, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 431, 64.

3 F. E. Jurin, C. C. Buron, S. Clément, A. Mehdi, L. Viau, B. Lakard, N. Martin, C. Filiâtre, *Org. Electron.* **2017**, 46, 263.



## Utilisation de pérovskites pour la production de CO et H<sub>2</sub> à l'aide d'énergie solaire à concentration

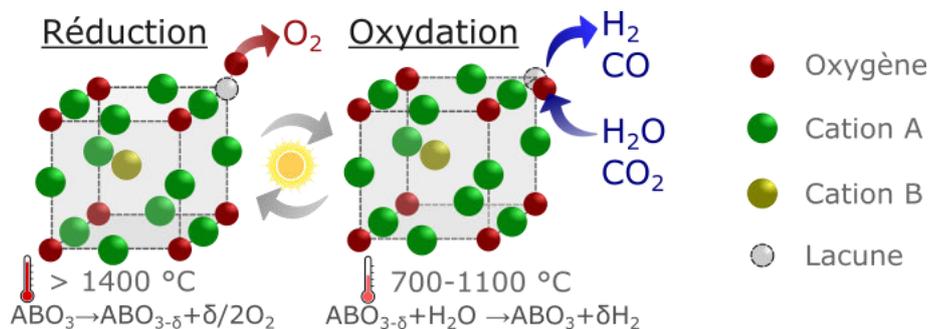
Anita Haeussler

Laboratoire PROMES, 7 rue du four solaire 66120 Font-Romeu  
 anita.haeussler@promes.cnrs.fr

La transition énergétique pour lutter contre le changement climatique impose de se détourner des énergies fossiles pour des énergies faiblement carbonées. Dans ce contexte, l'énergie solaire peut participer à la décarbonation du mixte énergétique, puisque son utilisation n'émet pas de gaz à effet de serre. De plus, c'est une source d'énergie abordable et inépuisable, réparti sur l'ensemble de la surface de globe. Elle possède un potentiel important, puisque la Terre reçoit en moyenne, chaque année,  $1.8 \cdot 10^{18}$  kWh, soit largement plus que la consommation énergétique mondiale annuelle.<sup>1,2</sup> Cependant, son intermittence et son caractère diffus sont de nouveaux challenges à relever afin de pouvoir l'intégrer à large échelle dans le mixte énergétique.

La technologie du solaire à concentration est l'un des éléments de réponse à ces problèmes. Celle-ci consiste à collecter le rayonnement solaire puis à le concentrer à l'aide de miroirs. Ainsi des concentrations allant jusqu'à 15 000 soleils peuvent être atteintes, conduisant à des températures jusqu'à 3 000°C.<sup>3</sup> La chaleur ainsi produite peut être utilisée comme source d'énergie pour des procédés variés (production d'électricité, conversion chimique, synthèse de nanomatériaux, etc..) ou être stockée. Ce dernier aspect permet de produire de l'électricité alors que la ressource solaire n'est plus disponible.

Le stockage de l'énergie sous forme de carburant permet une utilisation à la demande de l'énergie et son transport. Les cycles thermochimiques utilisent la chaleur issue du solaire à concentration pour convertir du CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O en CO ou H<sub>2</sub>. Le mélange H<sub>2</sub>/CO peut être valorisé via la production de carburants de synthèse, H<sub>2</sub> peut être utilisé directement. Les cycles utilisant des oxydes non-stœchiométriques se décomposent en deux étapes, comme représentés sur le Schéma 1. La première étape consiste en une réduction partielle de l'oxyde à haute température (>1 400°C), qui conduit à une production de O<sub>2</sub> ainsi qu'à la formation de lacunes d'oxygène. La seconde étape consiste à réoxyder le matériau par du CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O à plus basse température (700°C – 1 100 °C), produisant du CO ou du H<sub>2</sub>. Récemment, les pérovskites ont été étudiées comme matériaux catalyseurs dû à leurs propriétés intéressantes d'échange et de transport d'oxygène.<sup>4</sup>



**Schéma 1.** Schéma d'un cycle thermochimique utilisant des pérovskites (ABO<sub>3</sub>).

- 1 M. Thirugnanasambandam, S. Iniyar, R. Goic, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 312-322.
- 2 « World Energy Outlook 2022 », IEA, Paris, **2022**. Disponible sur: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>
- 3 M. Romero, J. González-Aguilar, *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* **2014**, *3*, 42-59.
- 4 S. Abanades, *Energies* **2022**, *15*, 19.



## Biogaz : Technologies de valorisation pour maximiser le remplacement des énergies fossiles

Nicolas Bréziat

*Co-fondateur et Directeur Général de SUBLIME Energie, MINES Paris PSL,  
60 boulevard Saint-Michel, 75006 Paris  
nicolas.breziat@sublime-energie.com*

Les quinze dernières années ont vu un essor important de la production d'énergies renouvelables en France. Leur impact sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre a néanmoins été négligeable puisqu'elles ont essentiellement remplacé une partie de la production d'électricité nucléaire, elle-même déjà décarbonée.

Réduire les émissions de gaz à effet de serre efficacement nous impose de réduire la consommation et de remplacer les carburants et les gaz fossiles, utilisés massivement en mobilité et pour le chauffage résidentiel ou industriel, par des solutions décarbonées.

A cette fin, le biogaz, un mélange de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>, issue aujourd'hui essentiellement de la méthanisation de déchets organiques, offre des perspectives particulièrement intéressantes, bien que peu médiatisées.

Différentes technologies de valorisation permettent d'en tirer parti avec des bilans énergétiques et carbone variables.

Si le gisement de biomasse méthanisable reste aujourd'hui sous exploité, des limitations vont rapidement apparaître : la taille du gisement exploitable est restreinte, et des conflits d'usages apparaîtront au fur et à mesure de la réduction des ressources fossiles.

Il est donc important de favoriser l'essor de technologies permettant d'augmenter la taille du gisement exploitable à moindre coût, et d'obtenir des arbitrages réglementaires permettant de maximiser la réduction et l'évitement des émissions de gaz à effet de serre.

SUBLIME Energie développe une solution unique au monde de liquéfaction de biogaz qui va permettre la mise en place de services de collecte en milieux diffus et de transport vers des hubs où seront mutualisés les moyens d'épuration et de conditionnement des gaz extraits en vue de leur utilisation en remplacement des énergies fossiles.



## Utilisation des matériaux dans le stockage de l'hydrogène – Exemple du stockage sous pression et solide

Guillaume Chabaud

MAHYTEC, 6 rue Léon Bel, 39100 Dole  
guillaume.chabaud@mahytec.com

La menace pesant sur l'environnement se fait de plus en plus pressante comme en témoigne les récents rapports du GIEC. En conséquence, la demande en énergie propres et renouvelables, peu émettrice de gaz à effet de serre et en polluants divers, s'accroît fortement. Un des candidats les plus prometteurs se trouve être l'hydrogène, apparaissant comme un vecteur énergétique inépuisable (pouvant être produit à partir d'eau) et n'émettant que de l'eau lors de son utilisation.<sup>1</sup>

Pour que l'hydrogène puisse être une alternative pérenne aux énergies fossiles, il est nécessaire qu'il soit disponible à l'emploi à tout moment. Dans ce contexte, il est crucial de mettre en place des moyens importants de distribution, de transport ainsi que de stockage de l'hydrogène. Aujourd'hui, trois stratégies existent concernant le stockage de l'hydrogène différent selon l'état de l'hydrogène, à savoir solide, liquide ou gazeux.

L'entreprise MAHYTEC intervient aujourd'hui sur le stockage solide et gazeux de l'hydrogène. Le stockage gazeux consiste à placer l'hydrogène sous pression (de 60 à 900 bar dans les produits MAHYTEC) afin d'augmenter la densité de l'hydrogène et augmenter le volume d'hydrogène stocké. Le stockage solide se fait lui via l'utilisation d'hydrures qui absorbent de manière totalement réversible l'hydrogène. La représentation des réservoirs produits par MAHYTEC est montrée en Figure 1.



**Fig. 1.** Solution de stockage de l'hydrogène proposé par MAHYTEC. Réservoir contenant de l'hydrogène gazeux sous haute pression (500 bar) (gauche) et contenant de l'hydrogène stockée dans des hydrures solides (droite).

La présentation visera à montrer dans sa globalité la production d'énergie par hydrogène, le rôle des matériaux dans le stockage solide et gazeux de l'hydrogène ainsi que leur utilisation dans diverses applications où est impliqué MAHYTEC.

1 B. Patamaprom, *Conception et durabilité de réservoirs en composites destinés au stockage de l'hydrogène*, thèse soutenue à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.



## Polymères conducteurs – Matériaux prometteurs alternatifs pour la production et le stockage d'énergie

Ileana-Alexandra Pavel, Hugo Laforce-Cardot, Sophie Lakard, Emmanuel Contal, Jérôme Husson, Boris Lakard

UTINAM, UMR CNRS 6213, Univ. Bourgogne Franche-Comté, 25030 Besançon Cedex  
e-mail: ileana-alexandra.pavel-licsandru@univ-fcomte.fr, boris.lakard@univ-fcomte.fr

Les avancées dans le domaine de l'énergie ont conduit à l'une des plus grandes révolutions techniques et sociales. Actuellement, l'énergie durable est un sujet très discuté, dans le contexte de la tentative de nous dissocier de la consommation de ressources épuisables sur cette planète, comme les combustibles fossiles et les métaux.

Les polymères conducteurs (PC) et non conducteurs, sont devenus des composants d'électrodes prometteurs pour une large gamme d'applications, en raison de leur limite de tolérance mécanique élevée, de leur excellente stabilité thermique et chimique, de leur faible poids, de leur facilité de traitement, de leur faible coût et de leur polyvalence. Les PC ont été utilisés dans la production et le stockage d'énergie, les matériaux de photocatalyse, les cellules solaires, les dispositifs électrochromiques, les cellules électriques à colorant, les batteries, les dispositifs d'émission et de détection de lumière et les cellules électriques à pérovskite.

Plusieurs méthodes et techniques ont été développées dans notre laboratoire améliorant les caractéristiques des polymères conducteurs. En augmentant la flexibilité des polymères, leurs structures peuvent rester inchangées après des centaines de milliers de cycles électrochimiques.<sup>1</sup> Le polypyrrole, l'un des matériaux les plus utilisés pour la préparation des électrodes dans le domaine de l'énergie, a été électropolymérisé sur deux types de substrats, en utilisant du LiClO<sub>4</sub> et/ou du dodécylsulfate de sodium comme dopants.<sup>2</sup> De plus, la présence du tensioactif peut conduire à une meilleure incorporation de molécules (phtalocyanines)<sup>3</sup> peu solubles dans l'eau, ce qui favorise les transferts d'électrons entre la surface électrochimiquement active et la solution électrolytique, où se produisent les processus électrochimiques.

Les groupes terminaux de la surface d'un polymère peuvent être liés ou modifiés avec des groupes fonctionnels réactifs. Deux stratégies ont été employées, en modifiant avant l'électrodeposition, des monomères de carbazole<sup>3</sup> ou des ligands terpyridine,<sup>4</sup> ou après électrodeposition en modifiant le polymère ruthénium terpyridine électrodéposé afin d'offrir de nouvelles opportunités pour différentes molécules, oligomères ou polymères actifs/bioactifs qui peuvent être greffés sur une surface.



**Fig. 1.** Electrode de PPy flexible et dépôts de carbazole et de terpyridine-ruthénium sur des électrodes de FTO.

1 I.-A. Pavel, S. Lakard, B. Lakard, *Chemosensors* **2022**, *10*, 97.

2 T. Patois, J.-B. Sanchez, F. Berger, J.-Y. Rauch, P. Fievet, B. Lakard, *Sens. Actuators, B* **2012**, *171-172*, 431-439.

3 S. Lakard, E. Contal, K. Mougin, B. Lakard, *Electrochem.* **2022**, *3*, 322-336.

4 B. Naidji, J. Husson, A. Et Taouil, E. Brunol, J.-B. Sanchez, F. Berger, J.-Y Rauch, L. Guyard, *Synth. Met.* **2016**, *221*, 214-219.



## Caractérisation et modélisation des résines époxydes pour l'optimisation des procédés de fabrication des réservoirs hydrogènes

Mathieu Chirat, Daniel Dinescu

*Forvia, Faurecia Hydrogen Solutions, Bois sur Prés, 25550 Bavans  
mathieu.chirat@forvia.com*

Les objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) pour les prochaines années nécessitent l'emploi des technologies spécifiques pour le secteur de la mobilité. L'utilisation du dihydrogène en tant que vecteur d'énergie permet la réduction des émissions sur l'ensemble du cycle de vie.

Forvia via sa branche Faurecia Hydrogen Solutions apporte des solutions pour les technologies employant l'hydrogène notamment le stockage embarqué sous pression. Les réservoirs de type 4 sont optimisés pour le volume de stockage et de la masse du réservoir permettant d'atteindre des autonomies importantes et ainsi répondre aux attentes du marché.

Les réservoirs de type 4 sont composés de différents matériaux (métalliques, thermoplastiques, composites...). Le composite généralement constitué de fibres de carbone ou de verre continues et d'une matrice époxyde permet de reprendre les différentes sollicitations mécaniques du réservoir.



**Fig. 1.** Réservoir de stockage hydrogène 700bar

La compréhension et la maîtrise de la rhéologie et cinétique de réaction de la résine époxyde est d'une grande importance pour obtenir des produits de qualité.

En effet, le procédé d'enroulement filamentaire en voie humide nécessite une viscosité du mélange réactionnel adaptée durant toute la durée du procédé afin d'obtenir une bonne qualité du composite. Le choix du type de durcisseur et de la température influence directement le procédé.

La cuisson du composite après la phase d'enroulement est aussi un élément qui doit être maîtrisée et spécifiquement adaptée en fonction de la dimension du réservoir mais aussi du four. La caractérisation et la modélisation de la cinétique de réaction permet l'utilisation d'une modélisation précise des phénomènes thermiques et chimiques. Ceci permet une optimisation du temps de cuisson tout en garantissant la performance du produit.



## Synthèse hydrothermale et caractérisation électrochimique de BaZrO<sub>3</sub> dopé à l'yttrium, un matériau d'électrolyte pour les piles à combustible à céramique protonique (PCFC)

Mélanie François,<sup>1</sup> Victoire Lescure,<sup>1</sup> Lionel Combemale,<sup>1</sup> Maria-Paola Carpanese,<sup>2</sup> Frédéric Demoisson,<sup>1</sup> Gilles Caboche<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne, 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

<sup>2</sup> Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering, University of Genoa, Via Montallegro 1, 16145 Genoa, Italy  
melanie.francois@u-bourgogne.fr

Parmi les moyens permettant d'améliorer la production d'énergie renouvelable, les piles à combustible à céramique protonique (PCFC) apparaissent comme une solution prometteuse. Malgré des recherches intensives sur ces systèmes depuis les années 90, plusieurs défis subsistent. L'un d'eux réside dans le caractère hautement réfractaire du matériau d'électrolyte nécessitant des températures de synthèse très élevées par voie céramique, typiquement 1500 °C.

Dans cette étude, l'électrolyte céramique BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (noté BZY) a été synthétisé par un procédé hydrothermal en continu en milieu supercritique, développé et breveté au laboratoire ICB.<sup>1</sup> Cette méthode a permis d'abaisser la température de synthèse à 400 °C sous 300 bar avec une productivité de 6 g.h<sup>-1</sup>.<sup>2</sup> La poudre obtenue est constituée d'une phase majoritaire de BZY déficitaire en Ba et deux phases secondaires, BaCO<sub>3</sub> et (YO(OH))<sub>1-x</sub>(ZrO(OH))<sub>2x</sub>. Le mécanisme de formation proposé dans la Figure 1 permet d'expliquer la formation des différentes phases. Il consiste en la précipitation d'une structure cœur-coquille, où le cœur est constitué de BZY et la coquille de (YO(OH))<sub>1-x</sub>(ZrO(OH))<sub>2x</sub>. Dans un second temps, les cations Ba<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup> et Y<sup>3+</sup> sont incorporés dans le cœur. La dernière étape consiste en la séparation du cœur et de la coquille et la carbonatation du Ba<sup>2+</sup> libre.

Le BZY synthétisé par ce procédé présente une conductivité relativement élevée : 2,5.10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 600 °C sous H<sub>2</sub> humide. De plus, une énergie d'activation d'environ 0,5 eV a été obtenue dans la plage de 200 à 600 °C. Cette valeur est typique de la conduction protonique et suggère que les protons sont les porteurs de charge dominants à une température inférieure à 600 °C.

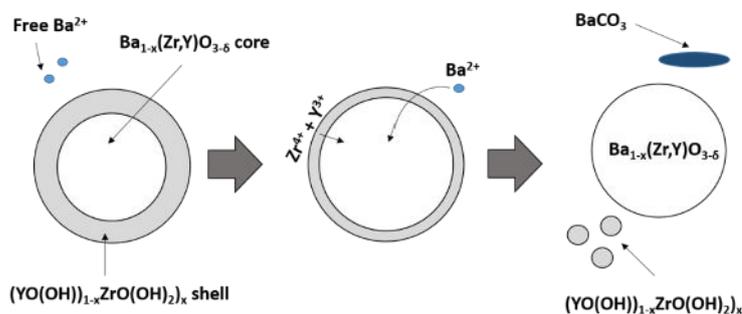


Fig. 1. Mécanisme de formation de BZY dans l'eau supercritique à 400 °C et 300 bar.

Les auteurs remercient le Conseil Régional de Bourgogne Franche-Comté, le FEDER et l'EUR-EIPHI pour le soutien financier apporté au projet Pilot-HY (ANR-17-EURE-0002).

- 1 D. Aymes, M. Ariane, F. Bernard, H. Muhr, F. Demoisson, "Counter-current flow reactor with heat transfer for hydrothermolytic synthesis", demande PCT WO 2011010056A1, **2011**.
- 2 M. François, F. Demoisson, M. Sennour, G. Caboche, *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 17799-17803.



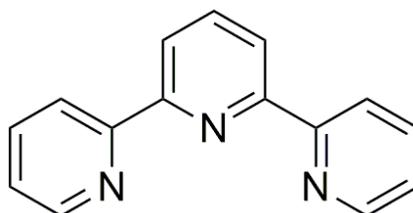
## Utilisation de la biomasse et de déchets industriels pour la préparation de matériaux fonctionnels

Jérôme Husson<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Franche-Comté Institut UTINAM UMR 6213, 16 Route de Gray,  
25030 Besançon cedex  
jerome.husson@univ-fcomte.fr

Les molécules de la famille des 2,2' :6',2''-terpyridines (Fig. 1) et leurs complexes de métaux de transition trouvent de très nombreuses applications<sup>1</sup>. On peut citer, entre autres, leur utilisation dans le domaine biomédical (sondes moléculaires, molécules à activités biologiques), en catalyse ou encore dans le domaine des matériaux fonctionnels<sup>2</sup>.

Au laboratoire, nous nous intéressons à la synthèse de ligands terpyridines fonctionnalisées et de leurs complexes organométalliques. Tout particulièrement, et afin d'avoir une approche la plus durable possible, nous avons étudié l'utilisation de réactifs biosourcés (furfural, vaniline et syringaldéhyde)<sup>3-5</sup> et/ou de déchets industriels non recyclés (déchets de l'héliculture et boues d'hydroxyde d'aluminium) pour la préparation de ces terpyridines. Au cours de cette présentation nous verrons comment ces stratégies permettent de diminuer l'impact environnemental des synthèses, ainsi que quelques applications des matériaux obtenus à partir de ces terpyridines dans le domaine du photovoltaïque<sup>6</sup> (cellules à colorant) et des capteurs électrochimiques.



**Fig. 1.** Structure générale d'une 2,2' :6',2''-terpyridine.

L'auteur remercie la Région Bourgogne Franche-Comté et l'OSU THETA pour le soutien financier apporté respectivement aux projets FINEAU et SRO.

- 1 U.S. Schubert, H. Hofmeier, G.R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 2 U.S. Schubert, A. Winter, G.R. Newkome, *Terpyridine-Based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Sciences Applications*; Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- 3 J. Dehaut, J. Husson, L. Guyard, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3337-3340.
- 4 J. Husson, J. Dehaut, L. Guyard, *Nature Protoc.* **2014**, *9*, 21-26.
- 5 R. Chamero, C. Deboskre, J. Husson, I. Jourdain, M. Knorr, *Molbank* **2022**, *2022*, M1527.
- 6 J. Dehaut, J. Husson, L. Guyard, F. Oswald, D. Martineau, *Renew. Energy* **2014**, *66*, 588-595.







**DISCOVER** the suite of instruments  
driving deeper insights into  
**POLYMER PROPERTIES** and **STRUCTURE**  
at every step



From **DEVELOPMENT** to **PROCESSING**  
to **FINAL PRODUCT**



Differential Scanning Calorimeters



Thermogravimetric Analyzers



Rheometers



Dynamic Mechanical Analyzers

**Waters**<sup>™</sup>



[tainstruments.com](http://tainstruments.com)