

Introduction

Selon un consensus général, on a l'habitude de désigner sous le vocable de nanomatériaux, tous les nano-objets ainsi que tous les matériaux nanostructurés, pour lesquels les dimensions du nano-objet ou celles des nanostructures constitutives du matériau macroscopique sont inférieures à la centaine de nm. À cette première définition de caractère générique, on distingue ensuite en fonction de leur dimensionalité les nanoparticules zéro-dimensionnelles (NP-0D), les nanofils (NF) et les nanotubes (NT) uni-dimensionnels 1D, les nanofeuillets et multifeuillets bidimensionnels 2D, enfin les matériaux nanostructurés tridimensionnels 3D. De plus, une nouvelle distinction vient s'ajouter à ces définitions suivant qu'il s'agit de matériaux carbonés, inorganiques ou hybrides.

Historique des nanotechnologies

2000 : l'année de la grande annonce des nanotechnologies. C'est aussi par la volonté conjointe de la NSF (National Science Foundation) et celle d'un très grand nombre de sociétés savantes et de départements fédéraux aux États-Unis (DoE, DoH, etc. qu'a pris forme le fameux plan pour le développement des nanotechnologies¹ connu sous le nom de NNI (*National Nanotechnology Initiative*). Les propriétés nouvelles et inédites des nanomatériaux découverts dans les années 1980-90 qui ouvrent d'immenses perspectives d'applications vont susciter l'enthousiasme des chercheurs et des industriels et les conduire à orienter et développer leurs recherches en exploitant les nouvelles possibilités des nanotechnologies. Cette initiative sera soutenue de façon exceptionnelle par les pouvoirs publics et le président Clinton, qui viendra en personne au Caltech, en janvier 2000, appuyer expressément cette initiative considérée dès lors comme une

1. Nanotechnologie est le mot utilisé pour la première fois par le Japonais Norio Tanegouchi dans les années 1970 pour désigner l'ensemble des recherches effectuées sur des matériaux à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres.

priorité de développement national. Les différents champs d'application seront définis avec le concours et le soutien financier de plusieurs instances gouvernementales, qui estiment que cette nouvelle orientation de recherche est en mesure de conduire à des progrès scientifiques considérables, des plus bénéfiques pour la société.

Pourquoi, soudainement, cette mobilisation générale des pouvoirs gouvernementaux américains vers les nanotechnologies dès les années 2000 ? Sans vouloir refaire toute l'histoire, il convient de rappeler que la période des années 1980-1990 s'est avérée particulièrement féconde en découvertes scientifiques relevant de l'infiniment petit, accompagnée simultanément de progrès considérables des performances d'observation des matériaux en général.

La microscopie électronique en transmission (MET) constamment améliorée depuis sa première commercialisation dans les années 1930 par Siemens et Ernst Ruska², est devenue dans les années 1990 un instrument extrêmement performant, permettant dès lors l'observation d'objets de dimensions nanométriques [RUS 86]. Parallèlement, quoique apparus plus tardivement sur le marché, les premiers appareils de microscopie électronique à balayage (MEB) fondés sur l'analyse des électrons secondaires réfléchis, seront commercialisés dès les années 1960 par Cambridge Scientific Instruments. Grâce à ce type de microscopie, le relief à l'échelle nanométrique de la surface des matériaux est alors perceptible, ce qui, incontestablement, constitue un progrès énorme pour l'observation 3D des nano-objets.

Mais, c'est probablement au milieu des années 1980 que s'est effectuée de façon décisive l'ouverture vers le « nanomonde ». L'invention des microscopies en champ proche par Rohrer et Binnig [ROH 86] concernant, d'une part la microscopie à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscopy* ou STM) et, d'autre part, la microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy* ou AFM), ont permis de franchir une nouvelle étape déterminante pour l'observation des objets de dimensions subnanométriques. Pour la première fois, la résolution atomique était atteinte ! Considérée désormais comme les outils de routine indispensables pour l'étude des nanomatériaux, l'utilisation de ces nouvelles techniques de microscopie s'est d'une certaine manière banalisée pour la réalisation d'images à haute résolution, avec l'avantage par rapport aux microscopies électroniques classiques (MET et MEB) de pouvoir opérer en milieu ambiant et sans la nécessité d'un vide atmosphérique.

2. Ernst Ruska a été le premier à concevoir l'utilisation de faisceaux d'électrons pour l'observation d'objets microscopiques par transmission. C'est à lui que l'on doit la fabrication du premier microscope électronique commercial en 1933 réalisé avec Siemens. Toute sa carrière scientifique a été consacrée à l'amélioration de la technique, ce qui lui a valu l'attribution du prix Nobel en 1986.

Ces inventions technologiques dans le domaine de l'observation ont également été accompagnées de découvertes de nouveaux matériaux de dimensions nanométriques doués de propriétés physico-chimiques inédites résultant de leur petitesse. Ainsi, en 1985, Kroto, Smalley et Curl (prix Nobel 1996), découvrent les fullerènes, de nouveaux nanomatériaux carbonés aux propriétés exceptionnelles [KRO 85]. Obtenus à l'origine sous forme de traces, et désormais produits commercialement en grandes quantités, ils sont constitués par un assemblage sphérique d'atomes de carbone, assemblés sous forme d'hexagones et de pentagones. Considérés comme des « puits à électrons », ils ont donné lieu à une chimie particulière et à des applications très variées dans différents domaines, avec notamment leur utilisation dans les cellules photovoltaïques plastiques, qui a permis dès les années 1990 d'améliorer considérablement leurs rendements énergétiques [YU 95].

Quelques années plus tard, Lijima [LIJ 91] au Japon met en évidence la structure tubulaire des nanotubes de carbone (CNT) puis celle de nanotubes monofeuillets (SWCNT ou *Single Wall Carbon Nanotubes*) [BET 93], également formés par un assemblage hexagonal d'atomes de carbone. Ces nanotubes, d'un à quelques nm de diamètre et plusieurs centaines de nm de long ont, comme nous le verrons plus loin, des propriétés mécaniques qui surpassent celles de l'acier et en même temps des propriétés électroniques exceptionnelles.

Toutes ces découvertes ont très rapidement mobilisé les instances scientifiques aux États-Unis, toujours promptes à réagir. Dès 2000, un programme ambitieux de recherche fondamentale et appliquée sur les nanotechnologies est décrété, entraînant la participation des scientifiques et des industriels. Suite à un ensemble de directives et de recommandations finalisées par la NNI, de nombreux États dans le monde se sont également impliqués dans cette voie et ont à leur tour lancé des initiatives similaires, qui soulignent l'aspect stratégique du domaine.

Dès les années 2000, la recherche dans le domaine des technologies s'est considérablement amplifiée et la progression du nombre de publications faisant état de nanomatériaux ou de nanotechnologies n'a cessé de croître. Outre le secteur de l'électronique qui, depuis déjà longtemps, maîtrise la fabrication de dispositifs à l'échelle nanométrique, ce sont les secteurs de la chimie, de l'énergie, de la biologie et de la médecine qui vont pleinement bénéficier des progrès des nanotechnologies. De nouveaux champs d'investigation vont s'ouvrir et, très rapidement, des résultats très prometteurs vont être obtenus qui vont bouleverser le champ des connaissances et des applications.

Plan de l'ouvrage

Notre objectif, après un rappel des acquis antérieurs aux années 2000, est de dégager les nouvelles percées et les nouveaux secteurs de recherche des nanotechnologies,

apparus très récemment, en particulier depuis les années 2010 jusqu'à nos jours. Ils n'ont pas forcément encore donné lieu à des applications commerciales, mais ils n'en présentent pas moins un très grand intérêt par leur côté innovant et prospectif.

Cet ouvrage, centré sur les problèmes de l'énergie est divisé en deux parties. La première est consacrée à la description des nanomatériaux et de leurs propriétés, la seconde décrit l'implication de ces matériaux dans les différents secteurs de l'énergie, relatifs au stockage et à la conversion, à l'électrocatalyse et à la photocatalyse.

Le chapitre 1 est relatif aux nanomatériaux carbonés et donne une description des méthodes récentes de préparation, de leurs propriétés et de quelques applications majeures. Certains d'entre eux (fullerènes, nanotubes de carbone, nanodiamants, etc.) sont apparus bien avant les années 2000. Néanmoins, ils continuent d'être étudiés en raison de leurs propriétés remarquables et des nouvelles applications qu'ils suscitent. À ces composés, sont venues s'ajouter de nouvelles familles de nanomatériaux bidimensionnels dérivés du graphène, considéré par ses propriétés comme le matériau phare du XXI^e siècle. D'autres découvertes, très récentes, telles que le graphdiyne, sont également venues enrichir la famille des composés bidimensionnels carbonés et se sont déjà imposées comme de nouveaux matériaux aux potentialités énormes.

Le chapitre 2 concerne la famille des nanomatériaux inorganiques. Ils ont connu également des développements considérables et leurs propriétés évoluent de façon importante en fonction de leur taille. Les clusters atomiques constitués par un petit nombre d'atomes (entre une dizaine et quelques centaines), ce qui correspond à des tailles inférieures à 1,5 nm, ont ainsi, en raison d'un confinement important, des propriétés physico-chimiques qui les différencient très nettement des NP de tailles supérieures. Les *Quantum Dots* (QD) constitués le plus souvent d'alliages binaires de semi-conducteurs (SC) forment également une famille importante de nanomatériaux, particulièrement recherchés pour leurs propriétés de luminescence. De nouveaux matériaux bidimensionnels comprenant des dichalcogénures de métaux de transition ainsi qu'un nombre important de matériaux inorganiques lamellaires constituent également une nouvelle famille d'un très grand intérêt, en raison des très nombreuses applications qui leur ont été trouvées, essentiellement dans les domaines de l'énergie.

La seconde partie de l'ouvrage est consacrée à une étude critique des problèmes nouveaux suscités par l'énergie, en liaison avec celui de la transition énergétique et de la préservation de l'environnement. La priorité étant la diminution des émissions de gaz à effet de serre, deux problèmes majeurs, étroitement liés, concernent désormais le stockage et la conversion de l'énergie, pour lesquels l'apport des nanotechnologies et des nanomatériaux s'avère décisif.

Le chapitre 3, consacré au stockage de l'énergie est un domaine-clé, qui conditionne le développement des énergies renouvelables et regroupe le stockage statique de grande capacité, la production de batteries et de supercapacités pour les véhicules électriques mais, également, celui des micropiles, destinées à l'équipement d'une multitude d'objets portables électroniques de petites dimensions. Pour ces différents systèmes, les contraintes ne sont pas les mêmes, ce qui implique des choix conceptuels différents.

Le chapitre 4 est celui de la conversion de l'énergie. Il englobe le photovoltaïque et l'éclairage. Le photovoltaïque est un domaine ancien qui a connu ces dernières années une progression fulgurante, avec le développement du photovoltaïque organique et celui des pérovskites, qui tend à rivaliser avec les systèmes inorganiques à base de silicium et qui, surtout, s'avère plus compétitif en termes de coûts. L'éclairage et l'affichage constituent également un secteur important de l'énergie, en relation avec le phénomène général de l'électroluminescence. L'objectif principal est de réduire la consommation d'énergie tout en procurant une qualité d'éclairage, meilleure que celle apportée par les lampes à incandescence ou les tubes fluorescents. Des progrès considérables ont été réalisés ces dernières années et, comme précédemment, les filières inorganiques et organiques ont fait l'objet de développements parallèles et ont trouvé des domaines d'applications spécifiques. Le développement de nouvelles mémoires électroniques est également un enjeu énergétique considérable et suit la même logique de développement de réduction de la consommation d'énergie.

Le chapitre 5 est dédié à l'électrocatalyse et à la photocatalyse. L'électrocatalyse concerne en premier lieu la mise au point des piles à combustibles, considérées comme une des voies d'avenir de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. L'utilisation en particulier du dihydrogène comme combustible présente de nombreux avantages ; il est à la fois non polluant et est également considéré comme un moyen efficace de transport et de stockage de l'énergie. Sa production par électrolyse de l'eau, avec, comme source d'énergie électrique une cellule photovoltaïque, est considérée comme une voie prometteuse. Son développement est également tributaire de l'utilisation de matériaux non précieux, nécessaires pour catalyser les réactions de décomposition électrochimique de l'eau (*water splitting*) ainsi que les réactions de réduction et d'évolution du dioxygène (ORR – *Oxygen Reduction Reaction* – et OER – *Oxygen Evolution Reaction*). C'est un thème de recherche essentiel qui est déterminant pour assurer un fonctionnement optimal des piles à combustible H_2/O_2 . La photocatalyse est également un domaine de recherche très actif, qui a pour objectif d'utiliser au mieux l'énergie solaire pour la réalisation de transformations chimiques. Elle peut être également combinée à une réaction d'électrolyse (photo-électrocatalyse) et utilisée pour convertir des composés ordinaires en des composés à forte valeur ajoutée, ou encore en produits énergétiques, utilisés soit pour le stockage, soit comme combustibles.

Dédicace

En hommage à Jacques-Émile Dubois, ancien professeur à la Faculté des sciences de l'Université de Paris, fondateur de l'Itodys, dont le centenaire serait célébré aujourd'hui. Précurseur et adepte exemplaire de la pluridisciplinarité scientifique dans le domaine de la chimie organique physique, il a été un visionnaire pour avoir su associer l'informatique à la chimie et avoir initié l'étude des phénomènes aux interfaces solide-liquide. Son dynamisme et son enthousiasme pour l'exploration et l'étude de nouveaux domaines de recherche ont été et resteront un modèle d'inspiration.