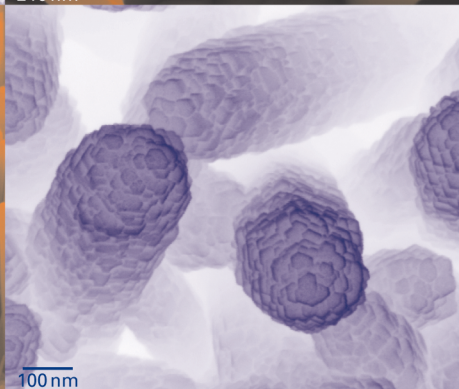
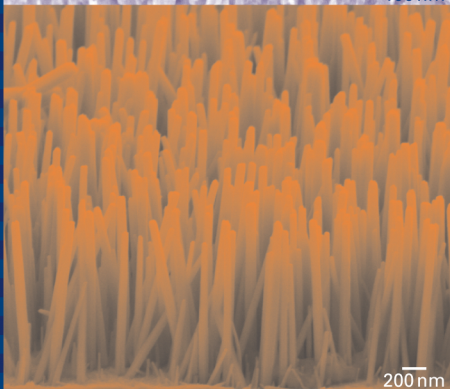
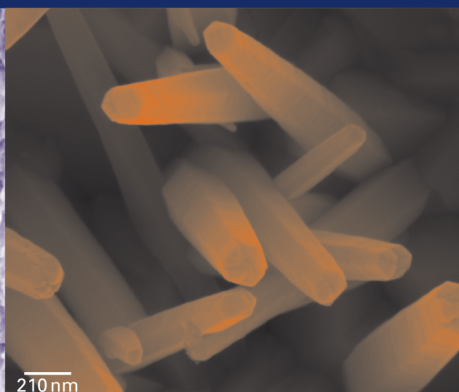
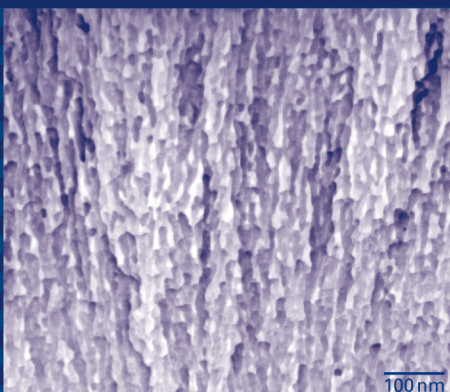


Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique

Didier Noël, coordonnateur



Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique

Dans la même collection

La physique des réacteurs nucléaires, 2^e édition

S. Marguet, 2013

Guide international du comptage intelligent

Fabio Toledo, 2012

Numériser le travail – Théories, méthodes, expérimentations

Saadi Lahlou, Valery Nosulenko, Elena Samoylenko, 2012

L'énergie hydraulique, 2^e édition

Roger Ginocchio, Pierre-Louis Viollet, 2012

*Le système nerveux du réseau français de transport d'électricité (1946-2006) :
60 années de contrôle électrique*

J. Lecouturier, 2012

Marketing critique : le consommateur collaborateur en question

B. Cova, M. Louyot-Gallicher, A. Bonnemaizon, 2010

Graphes et algorithmes

M. Gondran, M. Minoux, 2009

*Gestion de la complexité dans les études quantitatives de sûreté de fonctionnement
des systèmes*

M. Bouissou, 2008

Calcul de champ électromagnétique : exemples d'application

J.-C. Vérité, J.-P. Ducreux, G. Tanneau, P. Baraton, B. Paya, 2007

Les télécommunications au cœur du système électrique français (1946-2000)

A. Giandou, C. Leclère, J. Lecouturier, J.-M. Spetebroodt, H. Thibert, A. Vilatte, 2007

Innover en marketing, 15 tendances en mouvement

B. Cova, M. Louyot-Gallicher, 2006

Éléments finis pour l'ingénieur : grands principes et petites recettes

P. Thomas, 2006

Évaluation et maîtrise du vieillissement industriel

A. Lannoy, H. Procaccia, 2005

Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique

Coordonné par
Didier Noël



Direction éditoriale : Emmanuel Leclerc
Édition : Mélanie Kucharczyk
Mise en pages : Patrick Leleux PAO
Fabrication : Estelle Perez
Couverture : Patrick Leleux PAO
Impression et reliure : EMD, Lassay-les-Châteaux

En couverture : nanostructures d'oxyde de zinc préparées par électrolyse : matrice nanoporeuse faite par dépôt en présence d'un agent structurant organique, nanocolonnes de ZnO, structure hiérarchique combinant les deux structures précédentes (source IRDEP).

© 2014, Lavoisier, Paris
ISBN : 978-2-7430-1504-6
ISSN : 1773-5300

Liste des auteurs et co-auteurs

Didier Noël

EDF R&D, Centre de recherche des Renardières, Moret-sur-Loing

Eric Alleno

CNRS, ICMPE, Thiais

André Ayrat

Institut Européen des Membranes, Université Montpellier 2

Revathi R. Bacsa

Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, ENSIACET, Université de Toulouse

Wolfgang S. Bacsa

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales, CNRS, Université de Toulouse

Emmanuel Baudrin

Université de Picardie Jules-Verne, Laboratoire des Glucides, antérieurement LRCS-CNRS

Marie-Noëlle Bellon-Fontaine

BHM, UMR INRA 763, AgroParisTech, Massy

Clotilde Boulanger

Institut Jean Lamour, Metz

Laurent Briottet

CEA/Liten, Grenoble

Thierry Brousse

Université de Nantes, Polytech Nantes, LGMPA

Hélène Burlet

CEA/Liten, Grenoble

Yann de Carlan

CEA/DEN, Saclay

Laurent Chaffron

CEA/DEN, Saclay

Laurent Chaput

Institut Jean Lamour, Mulhouse

Caroline Chouquet

CEA/Liten, Grenoble

Caroline Chubilleau

Institut Jean Lamour, Nancy

Clément Comminges

EIFER, European Institute for Energy Research, EDF-KIT, Karlsruhe, Allemagne

Anne Dauscher

Institut Jean Lamour, Nancy

Cédric Ducros

CEA/Liten, Grenoble

Ludovic Escoubas

Université d'Aix-Marseille, Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence - IM2NP CNRS UMR 6242, Marseille

Benjamin Fournier

CEA/Liten, Grenoble

Quingxi Fu

EIFER, European Institute for Energy Research, EDF-KIT, Karlsruhe, Allemagne

Ludmila Gautier

EIFER, European Institute for Energy Research, EDF-KIT, Karlsruhe, Allemagne

Jean-Marie Gentzbittel

CEA/Liten, Grenoble

Claude Godart

CNRS, ICMPE, Thiais

Jean François Guillemoles

Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP),
Unité Mixte de recherche CNRS-EDF-Chimie Paristech, EDF R&D, Chatou

Jean-Marie Herry

BHM, UMR INRA 763, AgroParisTech, Massy

Anne Julbe

Institut Européen des Membranes, Université Montpellier 2

Dominique Larcher

Université de Picardie Jules Verne, LRCS-CNRS

Gilbert Legeay

Centre de Transfert de Technologie du Mans, Le Mans

Bertrand Lenoir

Institut Jean Lamour, Nancy

Daniel Lincot

Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP),
UMR CNRS-EDF-Chimie Paristech, EDF R&D, Chatou

Joël Malaplate

CEA/DEN, Saclay

Mathieu Marrony

EIFER, European Institute for Energy Research, EDF-KIT, Karlsruhe, Allemagne

Philippe Moçoteguy

EIFER, European Institute for Energy Research, EDF-KIT, Karlsruhe, Allemagne

Arnaud Monnier

CEA/DEN, Saclay

Fabienne Poncin-Épaillard

PCI, UMR CNRS 6120, Université du Maine, Le Mans

Pascal Puech

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales, CNRS, Université de
Toulouse

Adrien Réau

CEA/DEN, Saclay

Joël Ribis

CEA/DEN, Saclay

Gilbert M. Rios

Institut Européen des Membranes, Université Montpellier 2

Anne-Marie Riquet

GENIAL, UMR INRA 1145, AgroParisTech, Massy

Frédéric Sanchette

CEA/DEN, Saclay

Cédric Sauder

CEA/DEN, Saclay

Frédéric Schuster

CEA/Liten, Grenoble – Actuellement UTT de Troyes, antenne de Nogent

Jean-Jacques Simon

Université d'Aix-Marseille, Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence – IM2NP CNRS UMR 6242, Marseille

Patrice Simon

Université Paul Sabatier de Toulouse, CIRIMAT-CNRS

Nicolas Stein

Institut Jean Lamour, Metz

Abdelilah Slaoui

Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes (InESS), UMR 7163 CNRS-UdS, Strasbourg

Sebastian Volz

École Centrale, Châtenay-Malabry

Moshine Zahid

EIFER, European Institute for Energy Research, EDF-KIT, Karlsruhe, Allemagne

Les auteurs tiennent à remercier vivement Hervé Arribart, professeur à l'École Supérieure de Physique et Chimie de la Ville de Paris et membre de l'Académie des Technologies, qui a bien voulu assurer une relecture détaillée du livre et la rédaction de sa préface, ainsi que Stéphane Andrieux, Directeur Scientifique d'EDF R&D pour ses précieux conseils et son avant-propos.

Préface

La part représentée par les nanomatériaux dans l'ensemble des nanotechnologies est très importante. Dans une étude disponible sur Internet (www.nanotechproject.org/inventories/consumer/) et qui dresse l'inventaire des nanotechnologies ayant déjà débouché sur des produits manufacturés, on peut constater que celles-ci sont constituées pour l'essentiel de nanomatériaux. Les principaux secteurs d'applications en sont l'électronique, l'énergie et la santé. L'électronique a la miniaturisation dans les gènes et on n'est donc pas étonné de la trouver en si bonne place. Pour la santé, l'explication tient en partie au fait que certains objets biologiques, comme les protéines, sont de dimension nanométrique. Le secteur de l'énergie est quant à lui confronté à une très grande diversité de problèmes de matériaux à résoudre, pour des questions liées aux performances mécaniques, aux échanges thermiques, aux propriétés électriques et électrochimiques, au traitement des fluides... Presque toutes les propriétés des matériaux y sont mises en jeu, y compris l'optique, si l'on s'intéresse à la production photovoltaïque de l'électricité. Pour chacune d'elles, la synthèse et la structuration des matériaux à l'échelle nano se sont imposées dans les vingt dernières années comme des voies de progrès spectaculaire.

Le développement des nanomatériaux s'appuie sur deux logiques : celle de l'optimisation des propriétés et celle de la plurifonctionnalisation. La structuration à l'échelle nano permet souvent d'optimiser la propriété d'usage d'un matériau donné, qu'elle soit mécanique, optique ou électrique. Ainsi, les nanocéramiques, dont la taille des grains est inférieure à cent nanomètres, possèdent des ténacités record. L'architecture des matériaux à l'échelle nano, qui passe la plupart du temps par l'élaboration de composites, permet de conférer à un matériau donné des fonctionnalités nouvelles, conduisant à la plurifonctionnalité. Ainsi, la dispersion de nanoparticules semi-conductrices dans une matrice polymère conducteur conduit à des matériaux aux propriétés électro-optiques nouvelles.

Pour quelles raisons l'échelle nano ouvre-t-elle tant de voies d'amélioration des propriétés et de fonctionnalisation des matériaux ? Ce ne sont bien sûr pas les lois de la physique qui se trouvent modifiées à l'échelle nano, même si les phénomènes quantiques prennent une part de plus en plus importante quand on réduit la taille des objets. Mais, suivant les dimensions de l'objet auquel on s'intéresse, il faut changer de lois de comportement pour décrire correctement ses propriétés. Telle loi qui influe de façon insignifiante sur les propriétés d'un matériau homogène peut devenir prépondérante si le matériau est nanostructuré. La dimension caractéristique à laquelle le changement se produit dépend de la propriété considérée. La physique nous apprend que bien souvent elle est dans le domaine nanométrique. Ainsi en optique, pour la longueur d'onde de la lumière (environ 500 nm), la profondeur de l'effet de peau dans les métaux (quelques dizaines de nanomètres), le diamètre des excitons dans les semi-conducteurs (entre 2 et 20 nm), des changements de comportement optique spectaculaires sont associés à chacune de ces longueurs caractéristiques. Il en va de même pour les propriétés électriques : libre parcours moyen des électrons dans les métaux (quelques dizaines de nanomètres), distance d'écrantage dans les électrolytes (quelques nanomètres à quelques microns).

En mécanique, il n'y a pas de longueur caractéristique, mais toutes les échelles sont bonnes à prendre pour modifier ou optimiser les propriétés. La nature en fournit de très beaux exemples, comme ceux du bois ou des coquillages, dont les structures sont organisées sur un très grand nombre d'échelles spatiales, depuis le nano jusqu'au macro.

En chimie des interfaces (catalyse, électrochimie), le plus petit est le mieux, car on optimise ainsi le rapport surface/volume, ce qui accélère les transferts.

Tous ces phénomènes, plus quelques autres, sont évoqués dans l'ouvrage qui suit, illustrant bien la richesse, en termes de problématiques liées aux matériaux, des technologies utilisées dans le secteur de l'énergie.

Objets emblématiques des nanotechnologies, les nanotubes de carbone sont présentés en détail, et leurs propriétés mécaniques et physiques extraordinaires sont discutées. Ils illustrent magnifiquement la plurifonctionnalité, puisqu'ils peuvent aussi bien être utilisés pour renforcer les propriétés mécaniques que pour améliorer le transport électrique.

Les propriétés mécaniques des matériaux de structure sont parfaitement illustrées par des exemples tirés de la métallurgie des (nano)poudres ou des (nano)composites céramique/céramique, dont les procédés d'élaboration très spécifiques sont traités en détail.

Le domaine de l'électrochimie est bien sûr largement représenté, avec ses applications dans la génération et le stockage de l'électricité. Dans ce domaine, le progrès réside dans l'élaboration de matériaux d'électrode nanostructurés et dans l'amélioration des catalyseurs.

Le chapitre sur l'énergie photovoltaïque est l'occasion d'aborder les propriétés optiques des semi-conducteurs et de commenter la compétition entre matériaux inorganiques et polymères. Les matériaux utilisés sont nécessairement plurifonctionnels, puisqu'ils doivent conjuguer propriétés optiques et propriétés électriques optimales.

Le chapitre sur la thermoélectricité fournit un autre exemple très intéressant de plurifonctionnalité. Il s'agit pour ce problème d'optimiser à la fois les propriétés électriques du matériau, dans le sens d'une augmentation de la conductivité, et ses propriétés thermiques, dans le sens d'une diminution.

Enfin, la discussion des enjeux liés à l'environnement donne l'occasion d'aborder les problèmes d'interaction matériau/fluide : transfert membranaire et mouillage, qui se jouent eux aussi à l'échelle nano.

Chacun des chapitres de ce livre constitue une monographie exhaustive munie d'une bibliographie très complète. Ils auraient pu faire l'objet d'ouvrages indépendants, mais il faut féliciter l'éditeur de l'ensemble de fournir en les réunissant une image très attractive des technologies de l'énergie, qui sont, par leurs enjeux industriels et sociétaux, parmi les plus importantes de notre époque.

Hervé Arribart

*Professeur à l'École Supérieure de Physique
et Chimie Industrielles de la Ville de Paris
Membre de l'Académie des Technologies*

Avant-propos

Le livre que vous tenez entre les mains occupe une place un peu singulière dans la collection EDF R&D. Il ne s'agit pas en effet d'un ouvrage retraçant l'expérience d'un acteur industriel comme EDF dans un domaine ou une discipline particulière, mais plutôt d'une exploration sur des bases scientifiques solides des apports des nanotechnologies, et plus précisément des nanomatériaux, aux enjeux de la production d'électricité sous l'ensemble de ses aspects.

Didier Noël a ainsi orchestré une partition à plusieurs mains, pour la plupart des spécialistes externes à EDF, afin d'aborder les domaines de l'électrochimie, du photovoltaïque, de la thermoélectricité, des propriétés mécaniques et thermiques des matériaux ou encore de la conduction de l'électricité ou du traitement de questions environnementales.

S'il est banal de relever que les progrès voire les découvertes s'accélèrent, que le nombre d'équipes s'attaquant à ces sujets et le nombre de publications scientifiques explosent littéralement, que les applications apparaissent, y compris dans notre quotidien, il est moins facile de définir comment agir en matière de recherche et développement, de dimensionner les moyens qu'il serait nécessaire d'y consacrer. Pour cela, la démarche de ce livre doit être d'une grande utilité : le premier chapitre tente en effet de dresser un panorama des phénomènes physiques nouveaux qui peuvent être exploités pour améliorer les procédés ou les matériaux, ou pour augmenter l'efficacité énergétique de la conversion d'énergie(s). Au-delà de l'identification des « opportunités » que représentent les nanotechnologies dans le domaine de la production d'électricité, il fait bien comprendre deux changements assez radicaux qui s'opèrent dans ce que l'on pourrait appeler le génie des matériaux (et dans une moindre mesure celui du génie des procédés).

Le premier est une démarche totalement nouvelle qui part des mécanismes élémentaires et les combine pour véritablement imaginer et créer les matériaux dont nous pouvons rêver, pour accommoder des contraintes contradictoires lorsqu'elles sont vues ou pensées au niveau microscopique ; par exemple *simultanément* augmenter la conductivité électronique et abaisser la conductivité thermique d'un matériau pour multiplier par deux ou trois son facteur de mérite en termes de capacité thermoélectrique. Le monde des nanomatériaux est un monde paradoxal pour qui ne décrypte pas les phénomènes physiques (ou du moins leur expression nouvelle) aux très petites échelles !

Second bouleversement, il est à présent possible de penser multifonctionnalités, là où traditionnellement on séparait les matériaux par fonction en optimisant chacun dans un domaine particulier (résistance mécanique ou diélectrique, conductivité, etc.). En caricaturant à peine, on peut avancer que par le passé seules les optimisations simultanées de poids et d'une propriété physique comme la résistance mécanique ou la rigidité par exemple étaient imaginables. Les nanotechnologies nous permettent aujourd'hui, et plus encore demain, de concevoir des matériaux multifonctionnels étonnants. Là encore la démarche de conception des matériaux en est radicalement transformée.

Je voudrais donc remercier Didier Noël, Chercheur Sénior à la R&D d'EDF, d'avoir engagé cette démarche et d'avoir su mobiliser les meilleurs experts de chaque domaine, qu'ils en soient également très chaleureusement remerciés.

Je salue également Hervé Arribart, aujourd'hui professeur à l'ESPCI et membre de l'Académie des Technologies, après avoir été Directeur scientifique de Saint-Gobain, pour avoir accepté de nous accompagner dans la démarche qui sous-tend ce livre singulier et passionnant, et d'avoir bien voulu le préfacer. J'espère, cher lecteur, qu'il vous passionnera autant que ceux qui l'on conçu.

Stéphane Andrieux

Directeur scientifique d'EDF R&D

Table des matières

Liste des auteurs et co-auteurs	V
Préface	IX
Avant-propos	XIII

Chapitre 1

Introduction et perspectives	1
1. Les principaux phénomènes physiques	2
1.1. Prédominance des surfaces et interfaces	2
1.2. Effets quantiques	6
1.3. Auto-assemblage et contrôle de morphologie à l'échelle nanométrique ..	8
1.4. Nanotubes de carbone	10
2. Des phénomènes physiques aux applications pour l'industrie électrique. . .	11
2.1. Matériaux de structure pour la production d'électricité.	12
2.2. Stockage d'énergie	13
2.3. Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque	15
2.4. Matériaux thermoélectriques	17
2.5. Applications pour l'environnement	18
3. Conclusion	20

Chapitre 2

Les nanotubes de carbone et leurs applications	23
1. Découverte et caractéristiques des nanotubes de carbone	24
2. Nanotubes de carbone : structures, synthèses et propriétés	25
2.1. Structure	25
2.2. Structure électronique	27
2.3. Synthèse et production	28
2.4. Propriétés thermiques	31
2.5. Propriétés mécaniques	32

3. Applications	33
3.1. Électronique du futur.	33
3.2. Conduction électrique des NTC.	36
3.3. Émission de champ et écran plat.	38
3.4. Électrodes transparentes	39
3.5. Sources de rayon X à base de NTC.	40
3.6. Supercondensateurs.	40
3.7. Batterie lithium-ions	41
3.8. Composites	41
3.9. Fibres de NTC	43
3.10. Contacts électromécaniques	46
3.11. Application des nanotubes aux cellules solaires.	46
4. Conclusion et perspectives.	50

Chapitre 3

Applications pour matériaux de structure des grands moyens de production d'électricité	55
1. Matériaux <i>oxide dispersion strengthened</i>	57
1.1. Élaboration des ODS nanométriques	59
1.2. Microstructures des aciers ODS	62
1.3. Propriétés mécaniques des alliages ODS	65
1.4. Assemblage des alliages ODS	69
1.5. Comportement des ODS sous irradiation.	76
1.6. Conclusions sur les aciers ODS.	79
2. Matériaux céramiques et composites à matrice céramique.	80
2.1. Céramiques nanostructurées de type carbure	81
2.2. Composites à matrices céramiques	91
3. Revêtements nanostructurés	95
3.1. Nanostructuration par empilement de nitrures d'éléments de transition obtenus par évaporation par arc cathodique pour applications mécaniques sous fortes sollicitations	96
3.2. Barrière à l'oxydation ; nanostructuration par précipitation d'un nitrure d'élément de transition ; dépôts obtenus par évaporation par arc cathodique	100
3.3. Nanostructuration de matériaux à base de carbone et de silicium obtenus par voie chimique en phase vapeur avec assistance plasma	102
4. Conclusion	104

Chapitre 4

Applications pour piles à combustible, accumulateurs, supercondensateurs	111
1. Piles à combustibles	116
1.1. Piles basse température (0-200 °C)	117
1.2. Piles haute température (400-900 °C)	131

2. Supercondensateurs à double couche électrochimique	141
2.1. Caractéristiques générales des supercondensateurs	142
2.2. Applications des supercondensateurs.	143
2.3. Carbones utilisés dans les électrodes de supercondensateurs	145
2.4. Matériaux pseudo-capacitifs	153
2.5. Conclusion.	160
3. Accumulateurs	161
3.1. Principe et caractéristiques des accumulateurs	161
3.2. Utilisation de nanomatériaux pour accumulateurs à ion Li	165
3.3. Autres systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie	179
4. Conclusion et perspectives	181

Chapitre 5

Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire	193
1. État de l'art	194
1.1. Différentes filières photovoltaïques	194
1.2. Principe de fonctionnement des cellules solaires classiques.	195
2. Champ d'application des nanostructures dans le photovoltaïque	201
2.1. Ingénierie énergétique : effets de taille quantique	201
2.2. Ingénierie électrique : effets de confinement géométrique	211
2.3. Ingénierie optique à base de nanostructures	224
3. Nanostructures et nouveaux concepts pour la conversion photovoltaïque à très haut rendement	242
3.1. Multijonctions.	243
3.2. Conversion de photons par <i>up/down conversion</i>	244
3.3. Cellules solaires à multigénération de charges	250
3.4. Cellules à porteurs chauds : vers un couplage photovoltaïque-phononique	252
4. Conclusion	255

Chapitre 6

Nanomatériaux thermoélectriques	261
1. Matériaux thermoélectriques	262
1.1. Rappels sur les matériaux massifs	262
1.2. Du massif au nano	268
2. Effets de la nanostructuration sur les propriétés thermiques	273
2.1. Mécanismes physiques des transferts thermiques dans les nanostructures	274
2.2. Thermique des nanostructures	277
2.3. Conclusion.	283
3. Structure électronique et coefficients du transport	283
3.1. Thermodynamique hors équilibre en régime linéaire.	283
3.2. Expression microscopique des Coefficients d'Onsager	285
3.3. Effets de la structure de bandes sur les coefficients du transport : application aux fils quantiques	287

3.4. Autres modèles de la structure électronique (états localisés, hybridation)	291
4. Systèmes 1D : synthèse électrochimique et propriétés	296
4.1. Élaboration de nanofils	297
4.2. Électrodéposition de nanofils dans des matrices poreuses	298
4.3. Caractérisation	303
4.4. Vers le dispositif	306
5. Matériaux nanostructurés à 2 dimensions : couches minces, multicouches et super-réseaux	308
5.1. Introduction	308
5.2. Intérêt de la nano-structuration 2D en thermoélectricité	311
5.3. Des prédictions théoriques à l'expérience	312
5.4. Optimisation des couches minces simples thermoélectriques	315
5.5. Conclusion	319
6. Matériaux massifs nanostructurés	323
6.1. Matériaux nanostructurés : du concept aux propriétés de transport	324
6.2. État de l'art des matériaux nanostructurés	329
6.3. Conclusion	334
7. Mesures des propriétés de transport de nanomatériaux thermoélectriques	335
7.1. Conductivité thermique	335
7.2. Coefficient Seebeck	340
7.3. Résistivité et effet Hall	342
7.4. Conclusion	344
8. Mise en forme 3D des nanomatériaux et nanocomposites TE	344
8.1. Introduction	344
8.2. Techniques	346
9. Applications des nanomatériaux	354
9.1. Matériaux 3D	354
9.2. Matériaux 2D	355
9.3. Perspectives	361
10. Conclusions, perspectives	362

Chapitre 7

Applications pour l'environnement	387
1. Les membranes et les applications en séparation et/ou réaction	387
1.1. Intérêt des membranes pour l'intensification des procédés	387
1.2. Rappels sur les procédés membranaires et leurs principaux domaines d'application	389
1.3. Nouveaux matériaux membranaires et nouvelles architectures – Propriétés liées à la structuration au niveau nanométrique	393
1.4. Exemples d'applications	404
1.5. Conclusions	414
2. Les surfaces ultrahydrophobes : synthèse, caractérisation et applications	415
2.1. Mouillage	415

2.2. Construction de surfaces ultrahydrophobes	424
2.3. Applications des surfaces ultrahydrophobes	431
2.4. Conclusion.	434
Abréviations et sigles	444
Index	449

Introduction et perspectives

Didier Noël

Les nanosciences, tournées vers la compréhension des phénomènes, et les nanotechnologies, orientées vers l'obtention d'applications concrètes, peuvent être définies comme la compréhension et le contrôle de la matière à une échelle allant d'environ 1 à 100 nm (le nanomètre correspond au millionième de millimètre). Certaines propriétés y sont amplifiées alors qu'elles étaient négligeables aux échelles supérieures, et de nouveaux comportements apparaissent. Ils permettent de créer des matériaux, dispositifs et systèmes ayant des propriétés et des fonctions fondamentalement nouvelles.

Les nanotechnologies sont en expansion depuis deux décennies. Elles apportent un très fort potentiel d'innovation et de rupture, illustré par la croissance exponentielle de la littérature et des brevets dans les domaines concernés. Elles se répartissent schématiquement entre trois grands domaines : les techniques de l'information et de la communication (optoélectronique, informatique, capteurs...), la santé (imagerie médicale et diagnostic précoce, médicaments ciblés, implants et prothèses, tissus artificiels...), et enfin le vaste champ des matériaux, dont les applications couvrent la plupart des secteurs industriels. Bien sûr, il ya des recouvrements entre ces domaines, par exemple les capteurs. Les applications pour les systèmes énergétiques et l'environnement sont plus particulièrement abordées dans cet ouvrage.

De nombreux livres décrivent le champ des innovations sur des thématiques scientifiques générales (Corriu, 2004 ; Lahmani *et al.*, 2006 ; Gogotsi, 2006 ; Jorio et Dresselhaus, 2008) ou plus spécialisées (Donnet *et al.*, 2008 ; Volz, 2009 ; Nelson, 2010). Mais très peu d'ouvrages traitent du chemin qui va des nouvelles propriétés aux applications pour l'énergie électrique et ses usages : production et stockage d'électricité, transport, distribution, usages, efficacité et intensité énergétique, contrôle environnemental... L'objectif de ce livre est d'y apporter une contribution.

1. ■ Les principaux phénomènes physiques

Les nanotechnologies n'utilisent pas de nouvelles lois physiques, mais des effets et des propriétés, négligeables aux échelles supérieures, qui deviennent importants à l'échelle nanométrique. Ceux touchant aux applications évoquées dans ce livre peuvent être ramenés à quelques clés élémentaires.

1.1. Prédominance des surfaces et interfaces

La première clé vient de la prédominance des surfaces et interfaces lorsque la matière est divisée à une échelle nanométrique. On peut démontrer aisément que la surface d'un volume divisé en cubes d'arête a croît comme $1/a$. Ainsi, la surface d'une particule millimétrique réduite en particules de 10 nm est multipliée par 100 000. Cette prédominance des surfaces et interfaces dans un matériau nanostructuré affecte de nombreuses caractéristiques, et notamment les propriétés mécaniques, l'énergie de surface et la stabilité thermodynamique, la réactivité, la conductivité thermique, la diffusivité des gaz et des liquides ou encore les propriétés diélectriques...

1.1.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques et plastiques des matériaux tels que les métaux et alliages dépendent en particulier de la mobilité des dislocations (défauts linéaires du cristal) qui peuvent se déplacer à des contraintes de cisaillement très inférieures à la valeur théorique pour un cristal parfait. Ces dislocations influent sur la limite d'élasticité du matériau et son comportement mécanique global. Or, l'amplification d'interfaces des matériaux nanostructurés va renforcer l'ancrage des dislocations sur celles-ci et permettre d'améliorer leur résistance mécanique, leur tenue au fluage et leur dureté. Par ailleurs, ces interfaces peuvent être des sites privilégiés de recombinaison des défauts ponctuels, créés par exemple sous irradiation.

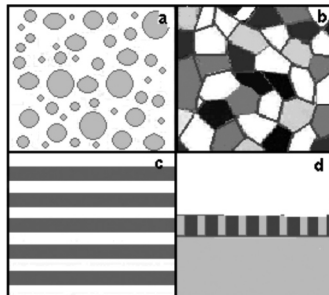


Figure 1-1. Différentes manières de nanostructurer un matériau. a) nanoprécipités ; b) nanograins ; c) super-réseaux ; d) nanofilms.

Cette amplification d'interfaces est obtenue de diverses manières (Figure 1-1) : nanoparticules précipitées ou ajoutées, nanograins hérités des traitements de fabrication, super-réseaux ou empilements périodiques de couches alternées de nature différente et d'épaisseur nanométrique, films minces nanostructurés...

1.1.2. Stabilité thermodynamique

La proportion d'atomes qui se trouve en surface d'un matériau devient importante lorsqu'il est nanostructuré (Figure 1-2), et ceci peut modifier son domaine de stabilité thermodynamique. L'énergie thermodynamique comprend un terme de volume et un terme de surface. Le terme de surface vient de l'excédent d'énergie nécessaire pour créer la surface :

$\delta W = \gamma \delta A$, où W est le travail pour augmenter la surface de δA et γ la tension superficielle, ou augmentation d'énergie libre par unité de surface.

Comme la surface dans un volume rempli de particules croît en proportion inverse du rayon de ces particules, l'énergie libre d'un nanomatériau est accrue et cela permet un déplacement des limites de stabilité des phases, par rapport à un matériau classique.

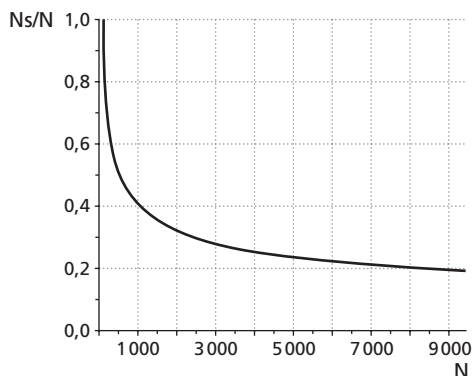


Figure 1-2. Proportion d'atomes de surface (N_s) pour une particule sphérique en fonction de son nombre N d'atomes. 2 nm correspondent à environ 500 atomes et 5 nm à 8 000 atomes (d'après Henri, 2006 ; © Éditions Belin).

Des exemples sont connus depuis longtemps, tels que la transition de la zircone d'une forme monoclinique vers une structure quadratique lorsque la taille de grains diminue, ou encore la variation de la température de fusion de métaux purs avec la taille (Figure 1-3, Labastie, 2006).

L'augmentation de l'énergie de surface aux petites tailles induit également une contrainte de compression vers l'intérieur de la particule, inversement proportionnelle à sa taille, et qui peut aboutir à une contraction non négligeable du paramètre de maille. Elle est par exemple de quelques pour cent sur le cuivre pour une taille de l'ordre du nanomètre (Henri, 2006).

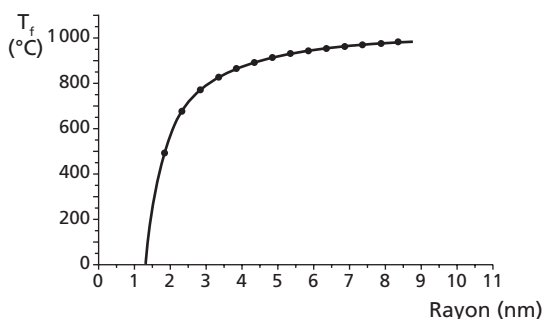


Figure 1-3. Effet de la taille de la particule sur la température de fusion de l'or (d'après Labastie, 2006).

1.1.3. Cinétique réactionnelle

De même, l'énergie de surface plus élevée des nanomatériaux et leur stabilité réduite permettent, en augmentant leur réactivité, des applications en catalyse. Un meilleur contrôle de la dispersivité des tailles des particules catalytiques et de leur état de surface améliore l'acte catalytique.

1.1.4. Transport de chaleur

Divers effets liés aux interfaces peuvent modifier le transport de chaleur. Rappelons qu'il est assuré, dans un matériau cristallin semi-conducteur, par les porteurs de chaleur que sont les électrons et les phonons. La résistance thermique en régime diffusif provient essentiellement des collisions entre porteurs, et est caractérisée par un libre parcours moyen entre deux collisions. Cependant lorsqu'une des dimensions caractéristiques du matériau devient inférieure au libre parcours moyen, ce ne sont plus les interactions entre porteurs qui prédominent mais celles entre porteurs et interfaces. Il peut en résulter une diminution notable de la conductivité thermique. Dans un nanofil par exemple, la réflexion diffuse des phonons sur les interfaces introduit une composante de propagation parallèle à l'interface et dont une partie a une direction opposée à celle des phonons incidents, ce qui diminue la conductivité thermique (Gerl, 1997 ; Volz, 2009 ; Chantrenne, 2009 ; voir Chapitre 6). De manière plus générale, tout désordre qui perturbe la périodicité du réseau cristallin – cas des matériaux nanostructurés – gêne la propagation des ondes élastiques (dislocations, précipités, joints de grains [Gerl, 1997]) et réduit la conductivité thermique.

1.1.5. Transfert des propriétés des nanocharges vers la matrice

L'amplification d'interfaces permet également d'améliorer les propriétés d'usage des composites et des polymères nanochargés, par un transfert plus efficace vers la matrice des propriétés physiques d'intérêt : tenue mécanique, conductivité électrique ou thermique, stabilité en température... Les charges

sont bien sûr utilisées depuis longtemps, mais le passage à une taille nanométrique permet de réduire fortement les quantités utiles et d'atteindre les effets souhaités à très faible concentration de charges (nanoparticules, nanotubes, nanofils). La Figure 1-4 présente un exemple de l'effet de nanotubes sur la conductivité électrique du polyméthacrylate de méthyle.

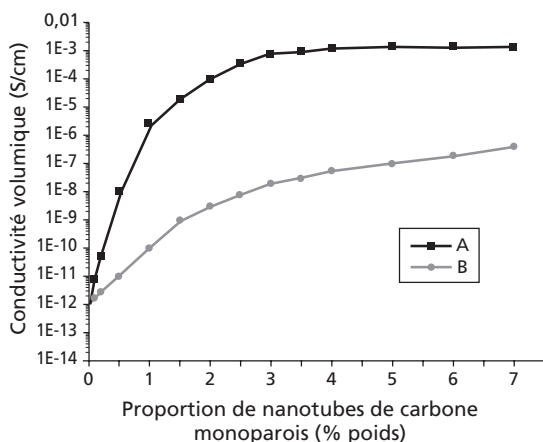


Figure 1-4. Évolution de la conductivité électrique du polyméthacrylate de méthyle en fonction de la fraction en poids de nanotubes de carbone monofeuillets (Dai, 2007 ; © 2007, reproduit avec l'aimable autorisation d'Elsevier). A) parallèle à l'alignement des nanotubes ; B) perpendiculaire à l'alignement des nanotubes.

D'autres effets peuvent ensuite jouer. Par exemple, un allongement des chemins de diffusion est obtenu dans un polymère chargé de nanofeuillets d'argile, ce qui permet d'y réduire fortement la vitesse de diffusion des gaz et des liquides (Figure 1-5).

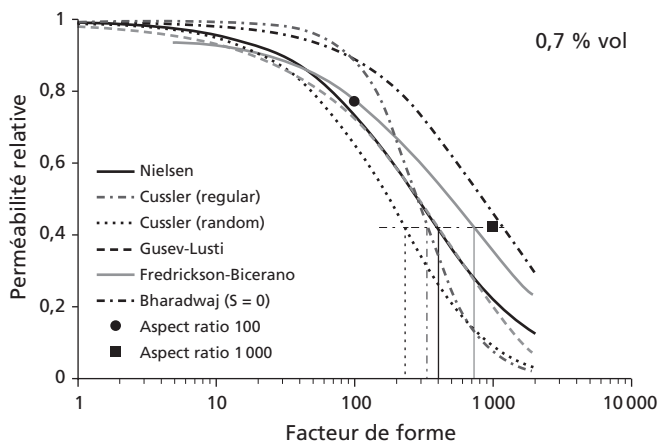


Figure 1-5. Réduction de la perméabilité relative d'une résine époxy chargée de nano-feuillets d'argile par allongement du chemin de diffusion. Effet du facteur de forme des feuillets sur la perméabilité (d'après Sun, 2008, reproduit avec autorisation).

Inversement, la perméabilité de membranes en polymère nanochargé peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur, parce que la diffusivité des gaz dans les zones d'interfaces entre nanoparticules et polymère est accrue (*voir* Chapitre 7).

Le comportement sous champ électrique des polymères nanochargés peut aussi être amélioré. Ainsi, la tenue aux charges d'espace, l'endurance en fatigue diélectrique et la résistance à l'érosion sous décharge partielle peuvent être améliorées par des nanocharges, alors que l'addition de microcharges tendait à les dégrader. La conductivité thermique des polymères et leurs propriétés mécaniques peuvent aussi être accrues. Comme leur limite opérationnelle est souvent liée, dans les applications électriques, aux contraintes électriques, thermiques et mécaniques combinées, ces effets promettent de multiples applications potentielles pour l'électrotechnique et le transport d'électricité, mais elles ne seront pas abordées dans ce livre. On en trouvera de bonnes synthèses dans les ouvrages de Nelson (2010) et Fréchette (2010).

1.2. Effets quantiques

Lorsqu'au moins une des dimensions d'un matériau devient nanométrique, la structure électronique et les modes de vibrations des atomes, qui sont des fonctions quantifiées, sont modifiées par la taille de l'objet.

Il en résulte que :

- la fonction de densité d'états se discrétise progressivement lorsque la dimensionnalité diminue (Figures 1-6 et 1-7A) ;
- la largeur de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs varie avec la taille (Figure 1.7).

Dans le cas d'une nanoparticule sphérique de rayon r , la largeur de la bande interdite est la somme d'un terme constant correspondant au cristal massif et d'un terme en $1/r^2$, qui devient non négligeable en-dessous d'une dizaine de nanomètres (*voir* Figure 1-7).

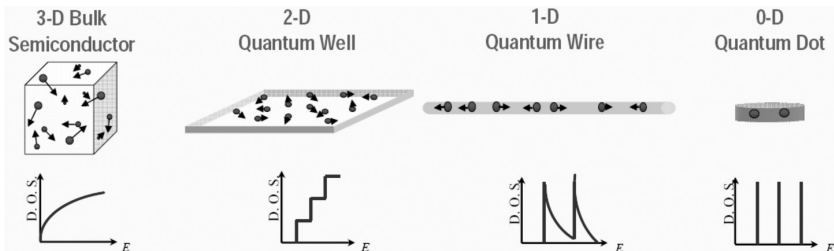


Figure 1-6. Variation de la densité d'états avec l'énergie en fonction de la dimensionnalité de la structure.

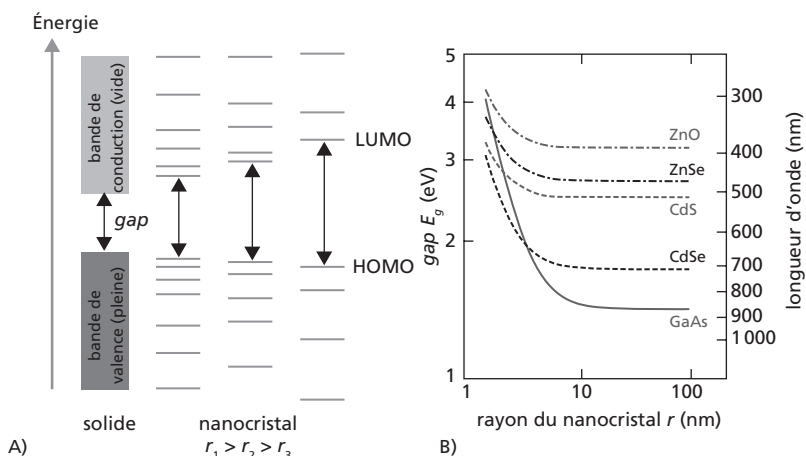


Figure 1-7. Effet de la taille sur le comportement électronique de nanocristaux (d'après Chandezon, 2005, reproduit avec autorisation, © spécifique – *Clefs CEA* n° 52, Été 2005). A) évolution schématisée de la structure électronique, du solide massif aux nanocristaux ; B) variation théorique de la bande interdite en fonction de la taille.

Paradigme totalement nouveau, il est ainsi désormais possible d'ajuster de manière continue les propriétés électroniques et optiques d'un matériau semi-conducteur sans en modifier la composition. Ceci permet notamment de modifier, via la taille de l'objet, la longueur d'onde d'absorption ou d'émission de photons et ouvre un vaste champ d'applications dans les domaines de l'optoélectronique et de l'imagerie médicale, ainsi que des matériaux photovoltaïques (*voir* Chapitre 5).

Sur les métaux – qui n'ont pas de bande interdite – c'est la constante diélectrique qui est modifiée par la taille. Ceci permet de modifier les modes de résonance des plasmons localisés de surface. Ce terme désigne l'excitation résonante, par une onde électromagnétique, de l'oscillation des électrons de conduction en extrême surface d'un métal confiné à l'échelle nanométrique. Des champs électriques très intenses peuvent être ainsi générés, et sont utilisables en optoélectronique et dans le domaine photovoltaïque pour guider et filtrer les photons, ou amplifier localement le champ électromagnétique à l'aide de nanoparticules ou nanostructures métalliques...

Les effets quantiques représentés figure 1-6 permettent également de manipuler les propriétés thermoélectriques (*voir* Chapitre 6) : le coefficient Seebeck, qui caractérise l'effet thermoélectrique, est en effet proportionnel à la dérivée de la densité d'états en fonction de l'énergie. Le confinement quantique induit des configurations à forte dérivée vers le bord de bande favorables à un meilleur coefficient Seebeck.

Le confinement modifie aussi la propagation de la chaleur. Les phonons sont des modes propres quantifiés de vibration des atomes du réseau. Dans les systèmes macroscopiques, les seuls modes de phonons sont des modes de propagation, parce que la taille du système est très supérieure à celle de la

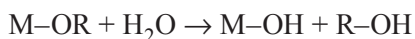
longueur d'onde des porteurs d'énergie majoritaires. Lorsqu'une ou plusieurs des dimensions de l'objet devient proche des longueurs d'onde des phonons thermiques, les densités d'états et la vitesse de groupe des phonons peuvent être modifiées. Des modes supplémentaires, stationnaires, sont introduits, qui, ne se propageant pas, diminuent le flux thermique global. Cet effet est différent de ceux liés au libre parcours moyen des phonons ou de la diffusion sur les interfaces évoqués au paragraphe 1.1. Par ailleurs, la conductivité thermique de réseau dépend de la densité d'états des phonons et celle-ci décroît lorsque la dimensionnalité diminue (Volz, 2009 ; voir Chapitre 6), d'où une réduction supplémentaire du transfert thermique dans des nanostructures.

En catalyse, la modification des propriétés électroniques avec la taille des particules permet d'en améliorer les propriétés catalytiques. Une activité catalytique absente aux tailles supérieures a pu être ainsi obtenue sur des nanoparticules d'or. Par ailleurs, l'environnement métallique immédiat permet aussi de modifier l'activité. Des structures du type cœur-coquille, composés nanométriques associant un catalyseur déposé à un métal de nature différente, permettent d'amplifier l'activité du catalyseur et d'obtenir des gains significatifs (Henry, 2001 ; Uzio, 2005, Mohamed, 2012). Des applications pour les piles à combustible sont décrites dans cet ouvrage (voir Chapitre 4).

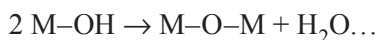
1.3. Auto-assemblage et contrôle de morphologie à l'échelle nanométrique

Les progrès rapides en science des colloïdes, agrégats et interfaces permettent d'obtenir l'auto-assemblage et l'organisation de morphologies en deux ou trois dimensions, organisées et contrôlées à l'échelle nanométrique. Cette capacité d'organisation topologique et fonctionnelle a de nombreuses applications pour les membranes, les piles à combustible, le stockage de l'énergie ou les matériaux photovoltaïques.

Différentes techniques physiques, électrochimiques ou chimiques sont employées, mais celles en chimie sol-gel y tiennent une place importante (Corriu, 2005 ; Sanchez, 2005). Elles utilisent des précurseurs ioniques ou moléculaires, généralement des alcoxydes $M(OR)_n$ (ou M : Si, Al, Ti, Zr, Ge), en solution (« sol »), la synthèse se fait par hydrolyse :



puis condensation ou polymérisation inorganique :



et aboutit à un milieu visqueux appelé « gel », qu'il faut chasser de la solution.

Une autre voie, dite synthèse hydrothermale, utilise la variation continue avec la température de la constante diélectrique (donc des solubilités) de solvants polaires tels que l'eau à température élevée. On peut aussi utiliser des agents organiques, par exemple des tensioactifs qui forment des micelles

organisant l’empreinte (*template*) à partir de laquelle se structure par condensation le matériau final, soit inorganique et obtenu après pyrolyse ou réduction des précurseurs, soit encore hybride (minéral-organique ou MOFS pour *metal organic frameworks*). Il est désormais possible d’assembler les briques minérales avec une grande souplesse et de les rendre compatibles avec toutes sortes d’entités organiques en conservant leurs propriétés.

On sait aboutir finalement à des structures régulières de solides poreux multifonctionnels qui présentent à la fois une charpente en trois dimensions et des cavités internes à taille nanométrique contrôlée (Figure 1-8). La nature des cations de la charpente contrôle les propriétés physiques et acido-basiques, les caractéristiques et la géométrie des pores déterminent la capacité de stockage ainsi que la sélectivité en séparation de molécules, la surface interne des pores et les fonctions qui y sont présentes, naturellement (acido-basicité) ou par greffage, déterminent en grande partie les propriétés catalytiques. Cette association de différentes fonctions dans une structure organisée dans l’espace, surface et volume interne développés, fonction de tamis et fonction catalytique, révèle de nouvelles perspectives et nous verrons des applications dans le cadre des membranes (*voir* Chapitre 7) ainsi que des piles à combustible (*voir* Chapitre 4).

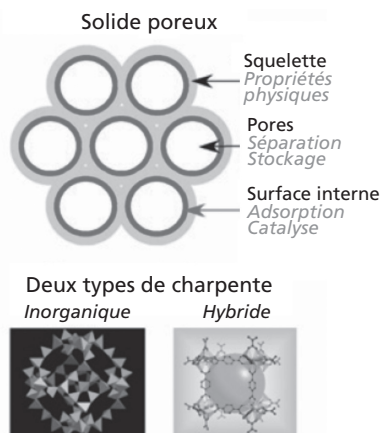


Figure 1-8. Les différentes fonctions de structure des solides poreux (Férey, 2007 ; reproduit avec aimable autorisation).

Mais cette capacité de maîtriser la topologie au service de la multifonctionnalité sert aussi pour le stockage de l’énergie. Le mélange intime de deux matériaux finement divisés et poreux dans les supercondensateurs pseudo-capacitifs permet de rendre compatibles la percolation électronique dans un matériau et la percolation ionique dans l’autre, et d’utiliser des réactions d’oxydo-réduction localisées à proximité immédiate des interfaces. Pour les accumulateurs, des géométries interpénétrées et nanostructurées sur les collecteurs de courant permet d’améliorer les cinétiques de charge et décharge et de

diminuer les pertes par résistance (*voir* Chapitre 4). Enfin et pour les matériaux photovoltaïques, l'utilisation de structures interpénétrées et hautement organisées permet de concilier des épaisseurs importantes nécessaires à l'absorption des photons avec les faibles distances de diffusion des porteurs de charge, qui doivent être capturés à proximité immédiate du lieu où ils sont générés (*voir* Chapitre 5).

1.4. Nanotubes de carbone

Une dernière clé, différente des catégories précédentes, vient de ces molécules très particulières que sont les nanotubes de carbone (on n'abordera pas ici les applications du graphène). Leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques et électroniques exceptionnelles viennent de la combinaison d'une stabilité chimique des liaisons et d'une topologie très spécifiques ; ces propriétés offrent à elles seules de vastes champs d'application. Divers ouvrages (Gogotsi, 2006 ; Jorio *et al.*, 2008) rassemblent les connaissances détaillées sur leurs propriétés. Le chapitre 2 est ici dédié à leurs applications pour l'énergie électrique.

Les nanotubes (Figure 1-9) sont des plans de carbone enroulés et refermés sur eux-mêmes. Ils constituent donc des objets quasi monodimensionnels selon l'axe du tube (bien qu'en réalité ce soient des films enroulés) et chimiquement homogènes, avec une liaison carbone-carbone particulièrement forte (hybridation sp^2).

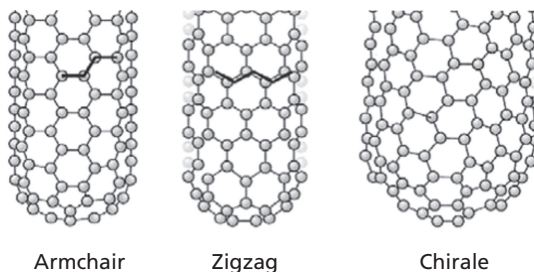


Figure 1-9. Structures armchair, zigzag et chirale des nanotubes de carbone mono-feuillets.

C'est de cette stabilité chimique et de cette homogénéité structurale que découlent leurs propriétés mécaniques, leur tenue en température et une conductivité thermique exceptionnelles. Les nanotubes peuvent être monoparois (ou mono-feuillets) ou constitués de différents tubes concentriques, appelés dans ce cas multiparois.

Les propriétés électroniques des nanotubes mono-feuillets dépendent étroitement de la géométrie du nanotube et du mode d'enroulement du feuillet. Trois structures de base existent (*voir* Figure 1.9), dont les différents modes d'enrou-

lement (l'hélicité) aboutissent à une conductivité soit métallique soit semi-conductrice. En l'état semi-conducteur, la bande interdite varie avec l'inverse du diamètre du tube, propriété très utile – et unique. Sous la forme conductrice, le libre parcours moyen des électrons est élevé (conduction balistique) et induit une très bonne conductivité électrique.

La conductivité thermique est aussi exceptionnelle ; elle peut être six fois plus élevée que celle du cuivre à température ambiante ou trente fois plus que celle du fer. De plus, les propriétés mécaniques des nanotubes monofeuillets sont tout aussi remarquables, avec une résistance en traction vingt fois supérieure à celle du meilleur acier. Combinées à une faible densité (la moitié de l'aluminium), ces propriétés laissent entrevoir des matériaux alliant de manière exceptionnelle résistance mécanique, conductivité électrique et thermique ainsi que légèreté.

Enfin, les nanotubes sont de très bons émetteurs de champs, grâce à leur rapport de forme élevé qui accroît le champ électrique local près des extrémités. Ce sont d'excellents matériaux de blindage électromagnétique aux hautes fréquences, ils peuvent être conducteurs et émetteurs optiques et ils sont, en couches minces, transparents. L'ensemble de ces caractéristiques, combinées de différentes manières, laisse espérer des ruptures pour les matériaux de l'électronique du futur et pour le photovoltaïque. Dans l'aéronautique ou le spatial, des matériaux plus légers et résistants que les meilleurs matériaux de structure composites commencent à émerger, ainsi que des câbles électriques plus légers. Des applications pour le transport terrestre d'électricité sont aussi envisageables, à échéance plus lointaine.

2. ■ Des phénomènes physiques aux applications pour l'industrie électrique

Ainsi, quelques mécanismes de base donnent des clés inédites pour modifier de nombreuses propriétés d'usage : résistance mécanique, fluage, dureté, frottement, stabilité dimensionnelle, barrière à la diffusion, conductivité thermique, conductivité électrique, comportement diélectrique, domaine de stabilité, réactivité et catalyse, propriétés électroniques et optiques... L'éventail des applications possibles est immense.

Cependant, il est rare que des applications fassent appel à un seul effet physique et souvent l'amélioration recherchée implique de concilier des propriétés difficilement compatibles. Les difficultés techniques sont nombreuses, dont la maîtrise du processus de fabrication et du vieillissement des nanostructures ne sont pas des moindres. Une fois les propriétés recherchées obtenues, il faut ensuite les insérer dans une combinaison de contraintes multiples résultant de l'application considérée. C'est ainsi que le chemin qui mène des propriétés fondamentales aux applications est rarement direct.

Les paragraphes qui suivent tentent de donner un avant-goût synthétique de la très grande diversité d'innovations envisageables pour les contextes liés aux applications de l'électricité, et d'en permettre une lecture globale.

2.1. Matériaux de structure pour la production d'électricité

La nanostructuration des matériaux permet d'espérer améliorer les limites d'usage des matériaux conventionnels pour des applications aux réacteurs nucléaires de quatrième génération (*voir* Chapitre 3).

Dans les futurs réacteurs rapides au sodium, il s'agit d'obtenir des matériaux de confinement du combustible dont la tenue au fluage à température élevée est nettement supérieure aux limites des matériaux conventionnels, ainsi qu'une tenue améliorée au dommage d'irradiation. Ce dommage provient du flux de neutrons qui induit des cascades de déplacement d'atomes dans le matériau et provoque une altération progressive de ses propriétés mécaniques ou de ses caractéristiques dimensionnelles (Figure 1-10). Les matériaux renforcés par dispersion de nanoparticules d'oxydes d'yttrium ou de titane (ODS, *oxide dispersion strenghtened*) pourraient apporter une solution : l'ancrage des dislocations sur les interfaces particules-matrice améliore les propriétés mécaniques recherchées, et la recombinaison des lacunes sur les interfaces permet d'espérer une meilleure tenue au dommage d'irradiation. Cependant, les difficultés sont nombreuses entre l'idée et la démonstration, et le chapitre 3 illustre la longue marche que nécessite la mise au point de ces matériaux.

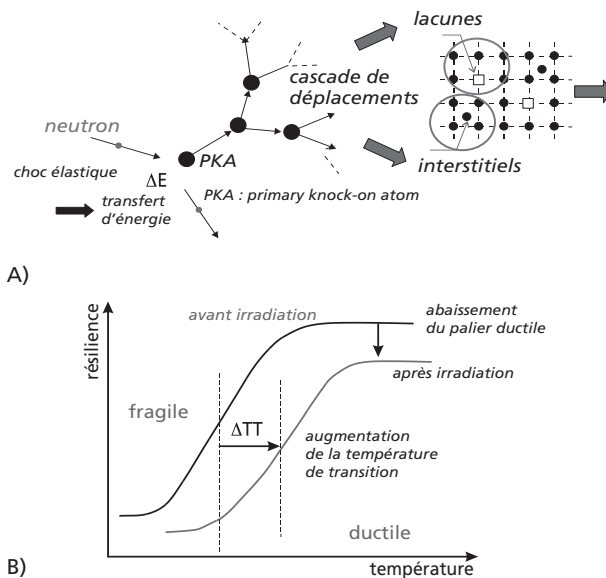


Figure 1-10. Dommage d'irradiation induit par un flux de neutrons dans les matériaux irradiés. A) mécanismes de création de défauts ; B) fragilisation induite sur les aciers de cuve.

Dans les réacteurs rapides à gaz, les températures de fonctionnement sont plus élevées et c'est pourquoi le matériau de gainage du combustible de référence est à base de céramique. Il doit simultanément présenter de hautes performances mécaniques, thermiques, une bonne étanchéité, ainsi que d'excellentes tenues à l'irradiation et à la corrosion. La ductilité et la ténacité des meilleures céramiques conventionnelles monolithiques est cependant insuffisante ; c'est pourquoi des recherches sont en cours pour améliorer ces propriétés par nanostructuration. Si la tenue à l'irradiation des céramiques homogènes est nettement améliorée, la réalité des améliorations sur les caractéristiques mécaniques reste à démontrer. Un des défis est de densifier la céramique sans perdre la nanostructure.

Enfin, plusieurs exemples illustrent l'apport des revêtements nanostructurés à la protection des matériaux dans un contexte plus général. L'usage de super-réseaux, empilements de multicouches nanométriques à base de nitrures ou de carbone adamantin (*diamond like carbon*) améliorent fortement la dureté, la résistance à l'usure et diminuent le frottement. Ou encore une nanoprecipitation obtenue dans une couche de nitrures en jouant sur sa composition chimique en accroît la résistance à l'oxydation et le domaine de température d'usage.

2.2. Stockage d'énergie

Les piles à combustible, supercondensateurs et accumulateurs joueront un rôle-clé dans les évolutions des infrastructures énergétiques qui s'annoncent en facilitant le stockage d'énergie, et les nanomatériaux promettent sur ces différents systèmes des progrès significatifs (*voir* Chapitre 4).

2.2.1. Piles à combustible

Les piles à membrane échangeuses de protons (PEMFC) fonctionnent à basse température. La figure 1-11 en présente le schéma de principe. Divers freins à l'extension de leur usage (stabilité en température, cinétique réactionnelle) peuvent être levés par les nanotechnologies. Ces piles sont limitées vers 80 °C, mais il est souhaitable de dépasser 100 °C pour améliorer la cinétique de réaction et la gestion de la chaleur. La tenue mécanique en température et la résistance au gonflement de la membrane polymère, qui assure la jonction électrolytique entre les compartiments anodique et cathodique, sont notamment limitées. Elles peuvent être améliorées en incorporant des nanoparticules de silice. L'utilisation de platine comme catalyseur est un autre frein, en raison du coût induit ou d'un blocage de la catalyse par du monoxyde de carbone lorsque l'hydrogène vient d'un hydrocarbure. Utiliser des nanostructures de type cœur-coquille permet de réduire la quantité de platine nécessaire. Enfin, l'utilisation de nanotubes de carbone peut aussi augmenter l'efficacité globale.

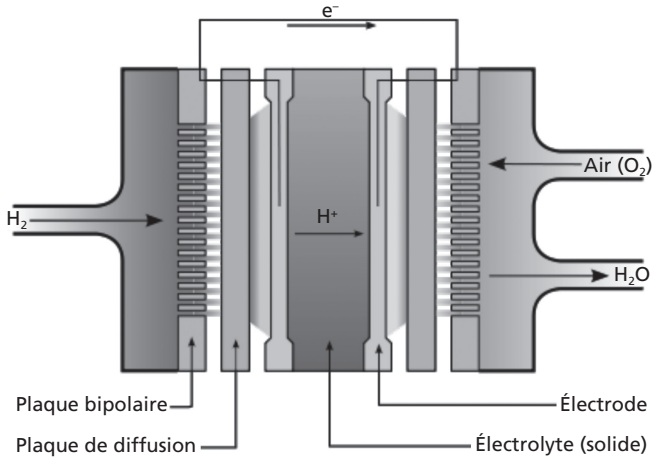


Figure 1-11. Schéma de principe d'une pile à combustible (membrane échangeuse de protons).

Les *piles à combustible à haute température* fonctionnent à plus haute température, vers 500-1 000 °C. Il est souhaitable de fonctionner à la plus basse température possible pour en optimiser la longévité et le coût, mais ce sont les caractéristiques de la membrane en électrolyte solide qui fixent la température de travail. La nano-ingénierie a permis, grâce à la synthèse par procédés sol-gel de membranes à conduction anionique, d'obtenir des membranes fonctionnant à température plus basse en améliorant la surface spécifique, le nombre de sites réactionnels (points triples), la résistance mécanique et la conductivité électrique de la membrane. Enfin, la nanostructuration des *matériaux d'électrode* permet aussi d'améliorer leur efficacité. Leur stabilité doit cependant être améliorée.

2.2.2. Supercondensateurs

Les supercondensateurs classiques stockent l'énergie à l'interface électrode-électrolyte, généralement dans la double couche électrochimique d'interfaces de structure très poreuse et à surface spécifique élevée. Un meilleur contrôle de la distribution et de la taille des pores vers les tailles subnanométriques a permis d'augmenter fortement leur capacité.

Dans les supercondensateurs *pseudo-capacitifs*, une énergie additionnelle provient de réactions d'oxydo-réduction situées à proximité immédiate des surfaces. Un matériau finement divisé et poreux, qui concilie les percolations électroniques dans le matériau et celles ioniques dans l'électrolyte, permet des cinétiques d'oxydo-réduction plus rapides, réversibles et supportant un grand nombre de cycles. Ces systèmes pseudo-capacitifs devraient améliorer très nettement la densité d'énergie des supercondensateurs.

2.2.3. Accumulateurs

Le stockage d'énergie réversible dans les accumulateurs met en jeu des réactions d'oxydo-réduction jusqu'au cœur du matériau. Sur les accumulateurs à forte densité d'énergie de type lithium-ion¹, la nanostructuration a permis d'accroître la rapidité et la réversibilité, la capacité et la tenue au cyclage.

La nanotexturation des matériaux d'électrode permet d'obtenir une meilleure capacité via de nouvelles réactions, par exemple parce que le domaine de stabilité thermodynamique de phases actives est étendu ou parce qu'il permet de meilleurs rapports d'intercalation ou de conversion. Elle autorise aussi une amélioration des performances en réversibilité et cinétique, par différents processus. C'est souvent un contact plus intime et une interface accrue entre le matériau actif nanométrique et un liant inactif mais conducteur qui permet ce progrès, mais d'autres mécanismes jouent aussi.

Cette nanostructuration, appliquée aux collecteurs de courant grâce à des géométries interpénétrées (par exemple nanofils, mousses) qui amplifient la surface et diminuent la distance de collecte par rapport à l'épaisseur du matériau actif, améliore notablement les cinétiques sous fort courant.

2.3. Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque

Les cellules solaires (*voir* Chapitre 5) utilisent la jonction de deux semi-conducteurs p et n, où la capture de photons d'énergie suffisante génère des paires électron-trou qui se dissocient en porteurs de charge sur le bas de la bande de conduction de l'un et le haut de la bande de valence de l'autre. Ces porteurs sont séparés grâce au champ électrique généré à la jonction et récupérés dans un circuit externe.

L'émergence de nouvelles filières photovoltaïques, au-delà des filières classiques telles que le silicium mono- ou polycristallin, est fortement liée à des progrès induits par le contrôle des nanostructures.

Les réseaux interpénétrés permettent de découpler spatialement l'absorption des photons et la collecte des porteurs de charge. Cette question est particulièrement critique pour les cellules hybrides à colorant, tout comme pour les cellules organiques à polymère conducteur. Tous deux utilisent la génération par les photons de paires électron-trou (exciton) dans une molécule organique, qui est le colorant dans un cas et le polymère dopé dans l'autre.

1. Les réactions utilisées aux électrodes peuvent être de l'intercalation (insertion de cations dans des sites cristallographiques vacants), des réactions d'alliage avec des métaux ou encore une conversion de sels métalliques.

Dans les cellules à colorant, les photons excitent les électrons d'un colorant adsorbé sur un semi-conducteur, des états moléculaires HOMO vers LUMO². Puis ils sont transférés vers la bande de conduction du semi-conducteur³. Cette conception nécessite de résoudre le conflit entre l'épaisseur de colorant que les photons doivent traverser pour être absorbés efficacement et l'épaisseur de colorant adsorbée sur le semi-conducteur qui est de quatre à cinq ordres de grandeur plus faible. Une nanostructure poreuse imprégnée d'électrolyte permet d'accommoder ces deux contraintes en permettant aux photons de traverser une épaisseur suffisante de colorant, et d'obtenir un bon rendement.

Les cellules organiques présentent une contrainte analogue parce que l'épaisseur d'absorption des photons par le matériau (10 à 20 μm) est de trois ordres de grandeur plus élevée que la distance sur laquelle peuvent diffuser des excitons (paires électron-trou associées) avant qu'ils ne se recombinent. Là encore, une structure en réseaux interpénétrés de polymères donneur et accepteur permet de dépasser cette contradiction, et le défi est de contrôler la topologie de la nanostructure le mieux possible.

Divers *effets quantiques* sont aussi mobilisés pour augmenter le rendement. Le domaine d'absorption des photons peut être optimisé en adaptant la largeur de bande interdite via la taille de nanoparticules, option explorée notamment pour les filières silicium. Alternativement, on peut convertir les photons d'énergie trop faible (conversion *up*) ou trop élevée (conversion *down*) vers le domaine d'adsorption efficace ; l'utilisation de puits quantiques améliore par exemple le rendement de conversion *down* des photons ultraviolets par des phosphores.

Une autre idée prometteuse, encore balbutiante, est de récupérer les porteurs dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite avant qu'ils ne se thermalisent. Des contacts sélectifs en énergie, réalisés avec des nanoparticules dont la taille est ajustée afin de permettre une conduction des porteurs chauds dans un intervalle d'énergie adapté, pourraient permettre cela.

Les nanotechnologies fournissent aussi diverses solutions pour augmenter le rendement par ingénierie optique ou électromagnétique en accroissant l'interaction des photons avec le matériau actif. Des cristaux photoniques ou l'utilisation de couches intermédiaires permettent de confiner la lumière et de maximiser le champ dans la couche active. Enfin, l'inclusion de nanoparticules métalliques dans la couche active permet d'utiliser des plasmons localisés de surface pour augmenter l'intensité locale du champ.

2. HOMO : niveau moléculaire occupé de plus haute énergie ; LUMO : niveau moléculaire inoccupé de plus basse énergie. Ces niveaux présentent une analogie, pour les molécules, avec les bandes de valence et bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques.

3. Les trous engendrés parallèlement par l'excitation des électrons oxydent un couple rédox dans l'électrolyte, qui diffuse puis est régénéré à une contre-électrode.

2.4. Matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques ont fortement progressé au cours des dernières années, en grande partie grâce à l'évolution vers des nanostructures. Le chapitre 6 en fait un état des lieux complet.

La thermoélectricité permet de transformer directement un flux de chaleur en énergie électrique. À l'inverse, elle peut aussi, en consommant de l'énergie électrique, transférer de la chaleur entre source froide et source chaude, ce qui est le principe de la réfrigération ou de la pompe à chaleur. Mais ceci s'effectue sans pièces mobiles ni cycle de compression.

De manière très simplifiée, les électrons de conduction ont une énergie moyenne plus élevée du côté chaud que du côté froid du fait de leur excitation thermique. Le gradient de température provoque la diffusion des électrons vers le côté froid. Ce mouvement spontané d'électrons produit directement de l'électricité à partir de chaleur. Mais l'accumulation des électrons qui en résulte fait apparaître un champ électrique qui tend à contrarier la diffusion. C'est pourquoi la manipulation du champ électrique par une source externe permet de refroidir ou chauffer.

Les applications se sont cependant longtemps heurtées à une faible efficacité, notamment parce qu'un rendement efficace nécessite d'obtenir à la fois, outre un bon coefficient thermoélectrique (coefficient Seebeck), une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible. Or, on ne peut réduire la conductivité thermique de ces matériaux semi-conducteurs qu'en jouant sur la composante thermique transportée par le réseau (phonons), et non sur celle liée aux électrons de conduction, puisque la conductivité électrique est recherchée ; et il était jusqu'à récemment très difficile de dissocier ces deux composantes.

L'approche « traditionnelle » a cherché à diminuer la diffusion des phonons via une architecture complexe de *matériaux massifs* : structure favorisant les modes optiques des phonons, insertion d'atomes lourds qui vibrent indépendamment du réseau, introduction de désordre pour diminuer le libre parcours moyen des phonons... Cette approche a permis quelques progrès.

Mais une voie très féconde se développe depuis une quinzaine d'années. Elle utilise divers effets nanométriques pour réduire la conductivité thermique (voir paragraphes 1.1 et 1.2), soit avec des nanostructures artificielles (nanofils, super-réseaux), soit avec des matériaux *massifs* nanostructurés, dont le coût d'élaboration est nettement plus faible. Théoriquement, le confinement quantique peut aussi améliorer le coefficient Seebeck, parce qu'il introduit de fortes variations locales de densité d'états électroniques près des bords de bande. En pratique, c'est surtout la réduction de la conductivité thermique qui apporte pour l'instant des progrès, car les gains obtenus sur le coefficient Seebeck avec les nanostructures artificielles sont effacés par une résistivité électrique plus élevée aux interfaces.

Grâce à ces recherches, l'efficacité de nombreux matériaux a été fortement améliorée en laboratoire et on peut s'attendre à une expansion prochaine du champ des applications des systèmes thermoélectriques.

2.5. Applications pour l'environnement

2.5.1. Membranes

Les membranes auront un rôle important pour améliorer l'efficacité énergétique des procédés industriels et réduire les impacts sur l'environnement. Elles permettront notamment d'intensifier les procédés chimiques et d'accroître les performances de séparation des gaz et des liquides. Le vecteur électrique est profondément impliqué dans cette perspective : d'abord comme source énergétique majeure pour les procédés sur membranes, mais aussi parce qu'ils renforceront la maîtrise des effluents gazeux ou liquides des centrales électriques et de leur impact environnemental.

Le chapitre 7.1 illustre comment les progrès réalisés en nano-ingénierie sont un outil puissant d'amélioration des performances des membranes (perméabilité et facteur de séparation). L'arsenal des techniques d'auto-assemblage (*voir* paragraphe 1.3) y est utilisé, dont les techniques sol-gel, les matériaux hybrides nanocomposites, les polymères nanochargés... Il permet de mieux contrôler les tailles de pores, leur topologie et de mieux organiser la coopération de diverses fonctions.

Ainsi, la perméabilité d'une membrane polymère est accrue par l'addition de nanoparticules parce que la diffusivité augmente aux interfaces matrice-nanoparticules. Pour le dessalement de l'eau par osmose inverse⁴, une membrane composite élaborée avec des nanoparticules poreuses réduit nettement la dépense énergétique et le risque de colmatage par rapport à une membrane conventionnelle (Figure 1-12). Pour le même usage, les membranes à nanotubes de carbone promettent également une réduction spectaculaire de la dépense énergétique et, appliquées à la séparation des gaz, des gains en sélectivité importants. Les membranes sont également bien adaptées aux applications multifonctionnelles et divers progrès dans les applications pour la maîtrise des effluents gazeux et liquides sont présentés.

4. Les procédés par osmose inverse, qui n'utilisent que de l'énergie électrique, sont devenus favorisés pour les installations de dessalement de l'eau de mer, en raison de coût d'investissement et de coût énergétique plus faibles que ceux des installations par distillation, fortement consommatrices d'énergie thermique.



Figure 1-12. Installation de dessalement de l'eau de mer par osmose inverse à Perth, Australie (membranes conventionnelles). Capacité de 143 000 m³ par jour, l'énergie nécessaire est produite par un champ d'éoliennes.

2.5.2. Surfaces ultrahydrophobes

Le contrôle de la mouillabilité des surfaces a été récemment étendu grâce à des techniques maîtrisant à la fois la topologie et la chimie des surfaces. De nombreuses applications sont envisagées (voir Chapitre 7.2).

L'affinité ou la répulsion d'une surface pour un liquide peut être caractérisée par l'angle de contact de goutte (Figure 1-13), faible pour les surfaces hydrophiles et élevé pour celles hydrophobes. L'angle traduit essentiellement la différence entre les énergies de surface du solide et du liquide, elles-mêmes reflet de différentes forces s'exerçant à courte distance, forces de Van Der Waals et interactions acido-basiques au sens de Lewis.

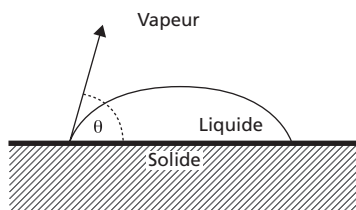


Figure 1-13. Angle de contact d'une goutte.

Classiquement, le caractère hydrophile ou hydrophobe était dépendant de la nature chimique du matériau, mais dans un registre relativement limité. Grâce au contrôle de la topologie des surfaces, le domaine d'hydrophobicité accessible est désormais bien plus étendu, avec des angles de contact pouvant dépasser 170°, comparés à moins de 120° antérieurement (Figure 1-14). Cela met en jeu une amplification de la surface réelle de contact, ou encore une surface composite constituée de solide et d'air sur laquelle les gouttes reposent. Ces propriétés peuvent être conférées à des surfaces variées, verre, métal ou polymère, et par de nombreuses techniques.

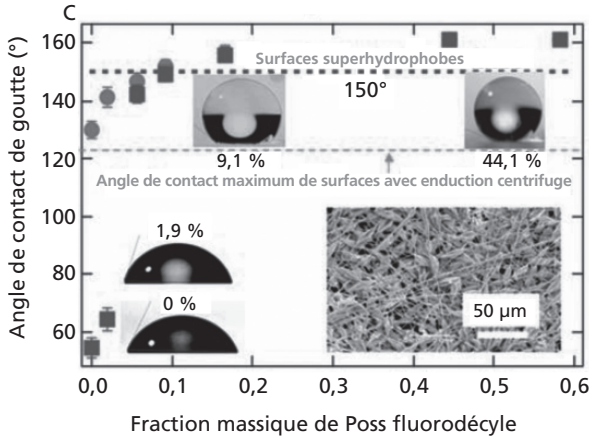


Figure 1-14. Modification de l'angle de contact d'une goutte d'eau par revêtement de fibres électrofilées en polyméthacrylate de méthyle (PMNA) additionné de différentes teneurs en fluorodécyle POSS (polysilsesquioxane polyédrique) (Tujeta, 2007 ; reproduit avec l'autorisation de l'AAAS).

Les applications concernent les surfaces non mouillables ou autonettoyantes (optique, textile, vitrage), mais aussi le contrôle de la biocontamination des surfaces et la lutte contre le givrage.

Une surface ultrahydrophobe permet en effet de lutter contre la prolifération bactérienne, parce que les bactéries qui ne peuvent s'attacher à une surface meurent rapidement. Les applications, développées initialement dans les domaines hospitalier et ophtalmologique, pourraient présenter de l'intérêt si elles pouvaient être transférées aux échangeurs de chaleur de centrales électriques et plus généralement à tout circuit de refroidissement industriel ou tertiaire, soumis à des contraintes réglementaires croissantes sur les risques de prolifération bactérienne. Des applications pour retarder le givrage de surfaces sont également envisagées (lignes aériennes, aéronautique), mais cette application est plus complexe que la simple mouillabilité des surfaces, car le givrage fait aussi intervenir des étapes de germination et croissance des cristaux.

3. ■ Conclusion

Ainsi, un nombre limité de phénomènes physiques liés à la prédominance des surfaces, à des effets de confinement quantique et au contrôle de topologies complexes à l'échelle nanométrique donne des clés pour un contrôle accru de propriétés à usages très variés.

Au cours de cet ouvrage sont évoqués de vastes champs d'innovation pour l'industrie électrique, allant des nouveaux matériaux de structure pour la production centralisée d'électricité aux matériaux destinés à la production décentralisée (piles à combustible, photovoltaïque, matériaux thermoélectriques) mais aussi

au stockage d'électricité (supercondensateurs et accumulateurs) ou à l'efficacité énergétique et la maîtrise environnementale, via une meilleure séparation des effluents liquides et des gaz ou le contrôle antibactérien.

Cette liste n'est pas exhaustive et d'autres champs d'innovation, non détaillés ici, pourraient peut-être émerger ; par exemple de nouveaux matériaux isolants nanochargés pour le transport d'électricité, des lignes à plus forte capacité de transport à base de nanotubes, de nouveaux matériaux magnétiques nanostructurés pour les transformateurs, l'augmentation de capacité des échangeurs thermiques soit à l'aide de nanofluides, soit en accroissant l'hydrophilie ou l'hydrophobie de la surface afin de modifier le régime d'ébullition ou de condensation...

Les possibilités sont nombreuses, mais elles se nourrissent toutes de l'hybridation des connaissances, condition incontournable dans le domaine des nanotechnologies. Nous espérons que ce livre y aura contribué.

Références bibliographiques

- Corriu R, Nozières P, Weisbuch C (2004). *Nanosciences Nanotechnologies*. Rapport sur la Science et Technologie n° 18, Académie des Sciences – Académie des Technologies, Éditions Lavoisier, 520 p.
- Chandezon F, Reynaud C (2005). Les nano cristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme. *Clefs CEA*, **52** : 55-59.
- Chantrenne P *et al.* (2009). Nanostructures. *In* : Volz S. *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*. Springer-Verlag : 17-59.
- Corriu R (2005). Chimie moléculaire et nanosciences. *L'Actualité Chimique*, **17** : 290-291.
- Costa P (2001). Nanomatériaux. Structures et élaborations. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques, M4026*.
- Dai J *et al.* (2007). Properties of well aligned SWNT modified poly (methyl-methacrylate) nanocomposites. *Materials Letters*, **61** : 27-29.
- Donnet C, Erdemir A (2008). *Tribology Of Diamond Carbon Like Films, Fundamentals and Applications*. Springer-Science.
- Férey G (2007). Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous. *L'Actualité Chimique*, **304** : I-XVI.
- Fréchette M *et al.* (2010). *Nanodielectrics, A Panacea for Solving All Electrical Insulation Problems?* International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), Potsdam, 4-9 Juillet 2010.
- Gerl M, Issi J-P (1997). Conductivité thermique. *In* : *Physique des Matériaux*, chapitre 7. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne : 347-405.
- Gogotsi Y (2006). *Nanomaterials Handbook*. CRC Taylor & Francis.
- Hébert S, Lenoir B, Simon C (2009). *Conversion d'énergie par effets thermo-électriques : théorie, matériau et application*. École d'été CNRS Thermoélectricité, 5-9 mai 2008, ISBN 978-2-8147-0000-0.
- Henri C (2006). Effets de taille sur la nanostructure et la morphologie de nanoparticules libres ou supportées. *In* : Lahmani M *et al.* *Les nanosciences. T2 : Nanomatériaux et Nanochimie*. Belin : 24-52.
- Jorio A, Dresselhaus M (2008). *Carbon nanotubes, Advanced Topics in the synthesis in structure, properties and applications*. Springer-Verlag.
- Labastie P, Calvo F (2006). Thermodynamique et transition solide-liquide. *In* :

- Lahmani M *et al.* *Les nanosciences. T2 : Nanomatériaux et Nanochimie*. Belin : 74-103.
- Lahmani M, Bréchnignac C, Houdy P (2006). *Les nanosciences. T2 : Nanomatériaux et Nanochimie*. Belin, Paris.
- Mohamed RM, McKinney DL, Sigmund WM (2012). Enhanced nanocatalysts. *Materials Science and Engineering R*, **73** : 1-13.
- Nelson JK (2010). *Dielectrics Polymers Nanocomposites*. Springer-Science.
- Sanchez C *et al.* (2005). Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, **15** (35-36) : 3559.
- Sun L (2008). Barrier properties of model epoxy nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, **318**, (1-2) : 129-136.
- Tuteja A, Choi W *et al.* (2007). Designing Superoleophobic Surfaces. *Science*, **318** : 1618.
- Valiev RZ *et al.* (2002). Paradox of Strength and Ductility in Metals Processed by Severe Plastic Deformation. *Journal of Material Research*, **17**, n°1 : 5-8.
- Volz S (2009). Introduction. *In* : Volz S. *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*. Springer-Verlag : 3-15.