

Université Badji Mokhtar-Annaba
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Master Chimie-Physique

Année Universitaire : 2019-2020
Semestre 2

Cours
NANOMATERIAUX

Enseignant : GHERS Mokhtar

Sommaire

I- Historique

II- Définition d'un Matériau

III- Classification des matériaux

III-1. Distinction en domaines organiques-minéraux

A- Les matériaux d'origine organique

B- Les matériaux d'origine minérale

III-2. Les grandes classes de matériaux

III-2-1. Les matériaux métalliques

III-2-2. Les matériaux organiques

III-2-3. Les matériaux minéraux

III-2-4. Les matériaux composites

III-3. Les deux grandes catégories de matériaux

A- Les matériaux de structure

B- Les matériaux fonctionnels

IV- Mise en forme des matériaux - granulométrie

Massifs

Couches minces

Poudre

V- Notions d'échelles et effet de taille

VI- Les nanomatériaux

VI-1. Définition

VI-2. Classification des nanomatériaux

VI-2-1. Les nano-objets

VI-2-1-1. Les nanoparticules

VI-2-1-2. Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets

VI-2-1-3. Les nanofeuillets, nanoplats ou nanoplaquettes,

VI-2-2. Les matériaux nanostructurés

VI-2-2-1. Les agrégats et agglomérats de nano-objets

VI-2-2-2. Les nano-composites

- VI-2-2-3. Les matériaux nanoporeux
- VI-2-2-4. Nanomatériaux manufacturés

VII-. Procédés d'élaboration des nanomatériaux

VII-1. Approches ascendante (bottom-up) et descendante (top-down)

VII-2. Les procédés par voie physique

VII-3. Les procédés par voie chimique

VII-4. Les procédés par voie mécanique

VIII-. Caractérisation des nanomatériaux

IX-. Applications

X-. Enjeux au développement des nanomatériaux

I- Historique

Depuis de longues dates, les philosophes de la période antique, avaient déjà souligné le caractère discontinu de la matière. On évoque ici en Grèce comme Leucippe, Démocrite et Epicure, de l'Inde comme Kanada et de Rome comme Lucrèce, et d'autres qui formulèrent, depuis des siècles de la période de la préhistoire, une description atomistique de la matière. Le caractère discontinu de celle-ci était énoncé durant cette période. La théorie atomistique antique, issue d'un courant philosophique, proposait que l'univers était composé de matière et de vide, que les éléments qui le formaient étaient de même nature et insécables et ne se différenciaient que par leur forme, leur position et leur mouvement. Ce sont les atomes aujourd'hui. La théorie atomique moderne a été établie par les Chimistes Antoine Lavoisier (loi de la conservation de la masse-1789), Joseph Louis Proust en 1799 (loi des proportions définies), John Dalton en 1808 (loi des proportions multiples), Joseph Louis Gay-Lussac en 1802 et Amedeo Avogadro en 1811 (lois volumétriques). Les particules élémentaires furent découvertes par la suite. En 1897, J.J. Thomson découvrit l'électron en réalisant des expériences avec les rayons cathodiques. La découverte de la notion de proton et de neutron donna naissance à la physique des particules. Isaac Newton, dans la période de 1643-1727, avait fondé la théorie de la gravitation universelle. James Clerk Maxwell (1831-1879) a pu établir les équations régissant la propagation des rayonnements ou ondes électromagnétiques. Dans la poursuite de l'évolution de la science, Planck en 1900, introduit la notion de quanta d'énergie, signifiant la quantification de l'énergie des rayonnements. En 1905, Einstein, pour expliquer certains effets d'interaction des rayonnements avec la matière, considéra que les quanta avaient les caractéristiques de corpuscules (corpuscules énergétiques sans masse, élémentaires donc indivisibles, ayant une quantité de mouvement, ...). L'édifice scientifique fut bâti sur ces bases, passant par les effets relativistes d'Einstein, le modèle de

structure de l'atome selon Bohr en 1913, Sommerfeld en 1919, les équations d'incertitude de Heisenberg en 1927 et les solutions apportées par la résolution de l'équation de Schrödinger-1925. La manipulation de cette dernière dans le cadre de la théorie quantique, en association avec le principe d'exclusion de Wolfgang Pauli en 1925 et la notion du spin introduite par Goudsmit et Uhlenbeck en 1925, a pu mettre en évidence la structure fine des sous niveaux d'énergie ou états dans les atomes. La structure électronique des atomes a pu être déterminée avec rigueur et les transitions entre les états donnant lieu aux spectres d'émission et d'absorption sont également expliquées dans le cadre de cette théorie. Les éléments chimiques constituant la matière sont regroupés dans un tableau et ordonnés par numéro atomique croissant et en fonction de leur configuration électronique. Ce tableau a été conçu par Dmitri Ivanovitch Mendeleïev en 1869 et porte aujourd'hui son nom. Il est appelé tableau ou table de Mendeleïev ou tableau périodique des éléments. Sa forme standard comporte 118 éléments. Il a été réajusté plusieurs fois. La dernière mise en forme a été faite par l'Union internationale de chimie pure et appliquée-UICPA, (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) le 28 novembre 2016. La configuration électronique des éléments, prises en compte dans ce tableau, prédétermine leurs propriétés chimiques. Une matière constituée d'un seul type ou de plusieurs types d'éléments possède des propriétés qui dépendent de la nature de ses constituants, des types de liaisons entre eux et de leur disposition ordonnée selon une structure cristalline ou dans un état amorphe. Un matériau est défini comme une matière qui sert à fabriquer des objets. Ses propriétés apparentes sont obtenues dans son état global. La quantité de matière qui le forme est importante et le nombre d'atomes qui le constitue est infini. Cependant, lorsqu'on divise un matériau jusqu'à atteindre la taille nanométrique, soit de 1nm à 100nm, on forme des nanoparticules, de quantités de matière et d'atomes très réduites, on pourrait faire apparaître des propriétés accentuées qui seraient profitables pour des applications importantes et qui

pourraient être différentes que si le matériau avait des dimensions plus grandes. Les nanomatériaux ont des propriétés spécifiques par rapport aux matériaux classiques dans leurs états macroscopiques. Les nanotechnologies cherchent à développer des nanoparticules manufacturées ayant des propriétés voulues, soit par une approche de division de la matière dite « Top Down » ou méthode « descendante », soit par une approche dite « Bottom-Up » ou « ascendante » qui consiste à construire les nanoparticules atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat de façon contrôlée et maîtrisée. C'est la maîtrise de l'infiniment petit. Les nanoparticules libres sous forme de poudre ou incorporées dans des matériaux ou dans des matrices cristallines, vitreuses ou composites, dont au moins 50% sont de taille nanométrique, constituent des nanomatériaux. Les années 1980 ont marqué le début des recherches dans ce domaine par la découverte, en 1985, de la molécule C_{60} puis les diverses structures sphériques (dômes géodésiques), les fullerènes dont fait partie le C_{60} , qui sont une nouvelle famille de composés du carbone. Les fullerènes portent ce nom en lien avec l'inventeur américain Richard Buckminster Fuller. Les nanotubes ont été identifiés six années plus tard, en 1991, dans un sous-produit de synthèse des fullerènes. Ils possèdent une conductivité électrique, une conductivité thermique et une résistance mécanique remarquablement élevées. Du fait du vaste champ d'intérêt, la tendance des recherches dans le domaine des nanomatériaux devint remarquable.

Avant de s'y investir, il est important de classifier les divers matériaux en familles, en groupes et en catégories selon leurs natures et leurs propriétés d'usage. La notion d'échelle ou de taille sera abordée ensuite et conduira aux fondements des nanomatériaux.

II- DEFINITION D'UN MATERIAU

Un matériau désigne toute matière d'origine naturelle ou artificielle entrant dans la fabrication d'objets techniques ou dans la construction d'ouvrages.

Un objet peut être obtenu à partir d'une matière ou de la combinaison de plus d'une matière de différentes natures dites matières premières. Ces dernières sont sélectionnées en fonction de leurs propriétés en vue d'un usage voulu. Le matériau conditionne la qualité de l'objet ou de la pièce façonnée.

Les propriétés chimiques et physiques des matières premières, les phases présentes, la taille et la forme des grains, la mise en forme et l'état de surface sont à la base des matériaux.

Parmi les matériaux usuels nous citons : métaux, alliages, verre, sable, céramique, cuir, bois, liège, polymères, minéraux, pigments, ...etc.

Les recherches actuelles ont pour défi la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux ayant des performances compétitives leur permettant d'être utilisés comme matériaux alternatifs aux matériaux conventionnels et dans divers domaines d'applications. Les enjeux autour des matériaux innovants évoluent à mesure du développement des recherches par les laboratoires. Comme exemples, nous évoquons :

- Les matériaux autoréparants (ayant les capacités de « réparer » seuls leurs défauts),
- Les matériaux à mémoire de forme (capables de retrouver leur forme originelle),
- Les polymères réversibles,
- Les matériaux programmables,
- Le béton sous haute pression,

Parmi ces matériaux dits innovants, **les nanomatériaux** suscitent un grand intérêt chez les scientifiques et les chercheurs et investissent un large champ

d'applications comme en nanotechnologies, dans les domaines de l'énergie, du médical, du cosmétique, des revêtements, de l'environnement ...etc.

III-CLASSIFICATION DES MATERIAUX

Plusieurs classifications des matériaux peuvent être proposées.

III-1.Distinction en domaines organiques-minéraux

De façon globale, on peut regrouper les divers matériaux selon deux grands domaines : **les matériaux d'origine organique** et **les matériaux d'origine minérale**.

A- Les matériaux d'origine organique : ce sont les matériaux extraits de végétaux ou d'origine animale. Ils sont à base de carbone.

Nous citons à titre d'exemples : le cuir, le coton, le caoutchouc, le bois, le charbon, ...

Le cuir : C'est un matériau préparé à partir de la peau d'animaux mammifères comme le bœuf et utilisé dans l'habillement et la décoration de différentes formes.

Le coton : provient du coton, il a une composition douce, isolante, et résistante à la rupture par traction. IL sert à la fabrication de tissus.

Le Caoutchouc : C'est un matériau issu de la sève des plantes. Il est utilisé pour fabriquer des pneus et des articles imperméables. Il a une bonne élasticité et une bonne résistance aux agents agressifs.

Le bois : Il est obtenu à partir du tronc des arbres. Ce matériau se caractérise par sa résistance et son abondance dans l'environnement.

Le liège : Il est obtenu à partir d'écorce d'arbres. Il est utilisé pour la réalisation d'isolations dans les constructions, des bouchons et d'autres objets.

Le carton : Il est constitué de plusieurs couches de papier superposées.

Le charbon : Il est créé à partir de biomasse enfouie dans le sol, généralement à plusieurs kilomètres de profondeur. Il est composé d'hydrogène, de soufre, d'oxygène et d'une forte teneur en carbone. Chaque type de charbon est classé en fonction de sa teneur en carbone. Il compte encore pour la production mondiale de l'électricité.

Le **polychlorure de vinyle** ou PVC (poly-vinyl-chloride) est un polymère thermoplastique, amorphe ou faiblement cristallin. Il est le produit de NaCl (57%) + pétrole (43%). Son motif est $[C_2H_3Cl]$. Le PVC rigide sert à fabriquer des canalisations et un grand nombre de structures. Le PVC souple sert dans l'industrie des vêtements et destapisseries.

Le nylon est une matière plastique de type polyamide. Son motif est $[C_{12}H_{30}N_2O_2]$. On le trouve dans l'industrie textile (lingerie, coupe-vent, vêtements de sport, doublures...).

Les **plastiques** : thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères.

Les **fullerènes** et les **nanofils de carbone** s'inscrivent bien dans ce domaine de matériaux

B- Les matériaux d'origine minérale : ce sont les matériaux extraits de la terre. Le minéral provient de multiples corps présents à la surface de la terre ou à de faibles profondeurs. Ils sont qualifiés de corps inorganiques caractéristiques du milieu souterrain et minier. Leur composition chimique permet de les grouper en dix classes principales suivant l'ancienne classification de Strunz, 9^eéd. de 2001 :

1- **Éléments natifs** : sont les corps simples composés par un seul élément chimique plus ou moins pur, sans aucune association avec d'autres éléments, tels que le carbone (et le diamant), le soufre, l'or natif, l'argent natif, le cuivre natif, le platine.

La première classe de Strunz inclut aussi les carbures, nitrures, phosphures et siliciures.

2- Sulfures (anion S^{2-}), comprenant les sulfosels.

3- Halogénures: chlorures (Cl^-), fluorures (F^-) ... etc.

4- Oxydes (O^{2-}) et hydroxydes (OH^-), comme la magnétite, le corindon ou le rutil.

5- Carbonates (CO_3^{2-}) et nitrates (NO_3^-).

6- Borates (BO_3^{3-}).

7- Sulfates (SO_4^{2-}), chromates (CrO_4^{2-}), molybdates (MoO_4^{2-}), tungstates (WO_4^{3-}).

8- Phosphates (PO_4^{3-}), arsénates (AsO_4^{3-}), vanadates (VO_4^{3-}).

9- Silicates (SiO_x^{4-2x}).

10- Minéraux organiques: composés organiques cristallisés et présents à l'état naturel, comme l'oxammite $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, un oxalate.

On peut aussi évoquer :

Les **faux minéraux**, fabriqués à destination de l'industrie, des bijouteries et du tourisme, peuvent aussi s'insérer dans cette rubrique de minéraux.

Certains composés, comme les oxydes ZnO , TiO_2 , peuvent être élaborés sous forme de poly-cristaux ou de couches minces poly-cristallines constituées de **nanoparticules**, de **nanofils** ou de **nanoplates**. Ils s'insèrent dans ce domaine des minéraux.

III-2. Les grandes classes de matériaux

Les matériaux dépendent étroitement des propriétés physico-chimiques et du type de liaisons chimiques entre les atomes constitutifs. Ceci permet d'établir les quatre principales classes suivantes des matériaux :

- Les matériaux métalliques
- Les matériaux organiques
- Les matériaux minéraux
- Les matériaux composites.

III-2-1. LES MATERIAUX METALLIQUES : ce sont les métaux et les alliages de métaux dans lesquels les liaisons entre atomes sont essentiellement de types métalliques. Ils sont bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur.

On distingue :

- **Les métaux ferreux :** se sont des alliages à base de fer, comme

La fonte : est un alliage de fer et de carbone (entre 2% et 6%)

L'acier : est un alliage de fer et de carbone (entre 0,03% et 2%)

L'acier inoxydable (acier inox ou inox) : est un alliage à base fer, de carbone (moins de 1,2%) et de chrome (plus de 10,5%).

- **Les matériaux non ferreux :** se sont des alliages de métaux sans le fer comme

Le **duralumin** = alliage d'aluminium et de cuivre (Al+Cu)

Le **bronze** = alliage de cuivre et d'étain (Cu+Sn)

Le **laiton** = alliage de zinc et de cuivre (Cu+Zn)

Le **zamak** = alliage d'aluminium et de zinc (Al+Zn).

III-2-2. LES MATERIAUX ORGANIQUES : définis dans la partie : domaine des matériaux d'origine organique.

Ce sont des matériaux d'origine animale, végétale ou synthétique. Ils sont constitués de molécules formant des chaînes de carbone longues (polymères organiques). Ils sont faciles à mettre en forme mais ne résistent pas aux températures supérieures à ~200°C. Ils sont amorphes, mais certains polymères peuvent avoir une phase cristalline dans leurs structures. Ils sont généralement

isolants et certains polymères peuvent avoir un comportement de semi-conducteurs et peuvent intéresser des applications comme les cellules photovoltaïques organiques.

Ils comportent des liaisons covalentes et des liaisons secondaires faibles. Les liaisons faibles ou liaisons secondaires sont assurées par des attractions électrostatiques entre charges électriques de signes opposés (liaisons de Van Der Waals). Elles se manifestent par des dipôles permanents entre les molécules polaires et par des dipôles instantanés entre les molécules apolaires, ainsi que des liaisons hydrogène.

Les matériaux plastiques sont des polymères, issus du pétrole. Les matériaux plastiques sont composés de polymères à chaîne linéaire ou ramifiée. On peut classer les polymères en *deux types*, en fonction de leur comportement à la chaleur : les **thermoplastiques** et les **thermodurcissables**, en plus du type des élastomères :

- **Les polymères thermoplastiques** : ce sont des polymères linéaires, ramifiés ou non. Lorsqu'ils sont portés à une température supérieures à leur température de transition vitreuse T_v ou de fusion T_f , les polymères thermoplastiques se trouvent à l'état «fondu» (état fluide ou déformable) et sont donc susceptibles de s'écouler sous l'action d'une contrainte. Ils peuvent ainsi être mis en forme par des techniques de thermoformage, d'extrusion, d'injection, ... pour en produire des objets. L'opération peut se répéter plusieurs fois (peuvent se ramollir et fondre sous l'effet de la chaleur plusieurs fois – opération réversible). Ils sont déformables sous l'effet de la température et peuvent être de nouveau fondus et réutilisés.

Exemples de thermoplastiques:

- Polychlorure de vinyle (PVC),
- Plexiglas (PPMA),
- Polystyrène(PS),
- Les polyesters linéaires (poly(éthylène téréphtalate PET, poly(butylène téréphtalate PBT),
- Les polymères fluorés ou polyfluoréthènes (polyfluorure de vinylidène PVDF), polytétrafluoroéthylène (PTFE ou téflon),
- Les polyoléfines (Polyéthylène (PE) et polypropylène (PP),
- Les polyvinyliques (polychlorure de vinylidène) PVDC), poly(acétate de vinyle PVAC),

Etc....

- **Les polymères thermodurcissables** :ce sont des polymères tridimensionnels (réticulés). Lorsqu'ils atteignent une forme par réaction chimique de polymérisation, le réseau tridimensionnel obtenu donne au produit fini son caractère d'irréversibilité thermique. La structure réalisée avec une résine thermodurcissable ne change plus et garde sa forme géométrique figée. Plus le composé sera tridimensionnel, plus il sera rigide, cassant, insoluble et infusible. Ils sont indéformables à chaud et sont moulés une fois pour toute, on ne peut plus les déformer –opération irréversible.

Exemples : Les polyesters insaturés, Polyépoxydes (résines époxydiques), bakélite, araldite, formica, polyester, polyorganosiloxanes (silicones SI), ...etc.

- **Les élastomères ou plastiques techniques** : Un **élastomère** est un polymère présentant des propriétés «élastiques», obtenues aprèsréticulation. Il supporte de

très grandes déformations avant rupture. Les élastomères représentent les matériaux déformables et capables de reprendre leur forme d'origine.

Le terme caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.

Exemples : Les pneumatiques qui sont souvent à base de caoutchouc naturel (sigle NR) et de caoutchouc synthétique, sont un exemple de matériaux élastomères. D'autres exemples : les joints de portières, élastiques de bureau,

N.B. : Les matériaux organiques, polymères, renfermant des matières de natures différentes tels que la fibre de verre et la fibre de carbone (ou nanofibres) et des nanoparticules sous forme de renforts (améliorent la tenue mécanique), font partie de la classe des matériaux composites.

III-2-3. LES MATERIAUX MINERAUX : Ce sont des roches, des oxydes, des céramiques, des verres, ... Ils sont dits aussi matériaux inorganiques.

Ce sont des matériaux obtenus à partir de terre, de sable cuit ou de roche :

- Les verres sont obtenus par fusion du quartz contenu dans du sable,
- Les céramiques sont obtenues par fusion du quartz contenu dans l'argile. Ils sont réfractaires.

Ils sont durs, isolants électriques, ils résistent à la chaleur mais sont sensibles aux chocs. Ces matériaux servent à fabriquer des objets tels que des bouteilles en verre, des services de cuisine en porcelaine ou en verre (assiettes, tasses, ...), des briques, ...

Ils comportent des liaisons ioniques et/ou des liaisons covalentes.

III-2-4. LES MATERIAUX COMPOSITES : Ces matériaux sont des assemblages de deux, trois, ou plus des matériaux différents appartenant aux

trois classes précédentes. Dans le mélange (composite), ces matériaux s'assemblent (se juxtaposent) et restent non miscibles contrairement au cas des alliages.

Les avantages des matériaux qui constituent le composite s'ajoutent de façon à allier (raccorder) leurs propriétés. Les différents types de liaisons (métalliques, covalentes, ioniques) peuvent coexister dans les différentes phases constituantes et donnent au composite des qualités et des performances voulues selon le choix des ingrédients constituant le matériau composite élaboré.

Les matériaux constitutifs peuvent être des **nano-objets** (nanogranulés, nanofibres, ...) ayant pour rôle d'associer leurs propriétés au produit et de renforcer ses qualités.

A titre d'exemple, le cadre d'un vélo fabriqué en fibre de carbone allie légèreté et grande rigidité. Il peut être deux fois plus léger que l'aluminium et cinq fois plus léger que l'acier. Il est résistant à la corrosion et aux intempéries. Il est flexible (résiste plus que l'aluminium à la traction).

Les planches de ski fabriquées avec un mélange de caoutchouc, fibre de verre, noyau en bois et renfort en acier, ont de bonnes performances.

III-3. Les deux grandes catégories de matériaux

Sachant qu'un matériau est toute matière qui sert à réaliser des objets ou des outils qui sont destinés à remplir une ou des fonctions. On peut aussi regrouper les matériaux, selon les deux grandes catégories suivantes, en fonction de leurs propriétés d'usage :

A- les matériaux de structure

B- les matériaux fonctionnels.

A- Les matériaux de structure

Ce sont les matériaux qu'on utilise essentiellement pour leurs capacités à soutenir des sollicitations mécaniques et techniques. La fonction de cette catégorie est de transmettre des efforts. Ils supportent les efforts, les charges, la pression, ...

Exemples : un cadre de vélo, un châssis de carrosserie, un essieu de roues, une charpente, ...

B- Les matériaux fonctionnels

Cette catégorie de matériaux est utilisée pour leurs propriétés physiques. Les fonctions auxquelles répondent ces matériaux sont étroitement liées aux propriétés spécifiques qui les caractérisent. On peut dire qu'ils transmettent de l'information.

Citons que :

Une fibre optique : conduit les faisceaux de rayonnements, principalement les impulsions lasers à très grandes distances. Les fibres optiques transmettent de l'information à hauts débits, sans pertes. Elles sont très utilisées dans le domaine des télécommunications optiques.

Un matériau semi-conducteur : ses propriétés de conduction électrique (conductivité, résistivité, ...) et ses structures de bandes d'énergie (bande interdite - BI ou gap – E_g représentant l'écart énergétique minimum entre la bande de valence– BV et la bande de conduction -BC,) se situent entre celles des isolants et des conducteurs. Les charges électriques qui assurent la conduction dans ces matériaux sont les électrons libres (énergétiquement appartenant à la bande de conduction) et les trous (charges fictives représentant le manque d'électrons dans la bande de valence. *L'écart énergétique entre le haut de la bande de valence BV et le bas de bande de conduction BC représente le gap E_g ou bande interdite.* Sa valeur varie en fonction de la nature du semi-conducteur.

Lorsqu'un semi-conducteur ne renferme pas des éléments étrangers, il est dit **intrinsèque** dans lequel la concentration n des électrons dans la bande de conduction est égale à la concentration p des trous dans la bande de valence.

Lorsqu'on introduit dans le réseau du semi-conducteur des éléments étrangers avec des concentrations contrôlées, ces éléments sont des **dopants** et le semi-conducteur est dit **dopé**. Ces dopants peuvent avoir des structures électroniques qui leur permettent de fournir des électrons libres supplémentaires dans la BC (éléments monovalents, divalents et trivalents comme les métaux). Ils sont appelés **dopants** donneurs d'électrons. Si les éléments dopants ont une structure qui leur permet de piéger des électrons de BV, ils créent des trous supplémentaires et augmentent la concentration des trous dans BV. Ces dopants sont appelés **dopants** accepteurs d'électrons.

Lorsque la conduction est assurée majoritairement par les électrons libres (de la BC), le matériau est un **semi-conducteur de type n**.

Lorsque la conduction est assurée majoritairement par les trous (dans BV), le matériau est un **semi-conducteur de type p**.

Selon la composition chimique, on distingue les semi-conducteurs simples et les semi-conducteurs composés :

Semi-conducteurs intrinsèques simples : un semi-conducteur intrinsèque simple est constitué d'un seul élément tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique par exemple ; le silicium (Si) et le Germanium (Ge).

Exemples : éléments de la colonne IV :

Elément	Eg (eV)	Type de matériau
Carbone (C)	5,5	isolant
Silicium (Si)	1,1	Semi-conducteur
Germanium (Ge)	0,7	Semi-conducteur
Etain (Sn)	0	Conducteur

Semi-conducteurs intrinsèques composés : le semi-conducteur est constitué d'au moins deux types d'atomes différents. On a les semi-conducteurs binaires, ternaires, quaternaires, ...etc.

Les semi-conducteurs binaires de la classe $A^X B^Y$ sont constitués d'un élément A de la colonne X et d'un autre élément B de la colonne Y de la classification périodique : semi-conducteurs II-VI, III-V, ...etc. Généralement, les composés du type $A^X B^{8-X}$ sont semi-conducteurs.

Exemples :

Composé II-VI	Eg (eV)		Composé III-V	Eg (eV)		Composé I-VII	Eg (eV)
ZnSe	2,6		AlP	3,0		CuBr	2,9
CdTe	1,5		GaAs	1,43		AgI	2,8
ZnO	3,2		GaSb	0,68			
			InSb	0,17			
			InP	1,29			

Quelques noms de semi-conducteurs ternaires, quaternaires et quinaires :

Semi-conducteurs ternaires :

- Arséniure de gallium-aluminium(AlGaAs , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$)
- Arséniure de gallium-indium(InGaAs , $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$)
- Phosphure de gallium-indium(InGaP)
- Arséniure d'aluminium-indium(AlInAs)
- Antimoniure d'aluminium-indium(AlInSb)
- Arséniure-nitride de gallium(GaAsN)
- Arséniure-phosphure de gallium(GaAsP)
- Nitride d'aluminium-gallium(AlGaN)
- Phosphure de gallium-aluminium(AlGaP)
- Nitride de gallium-indium(InGaN)
- Arséniure-antimoniure d'indium(InAsSb)
- Antimoniure de gallium-indium(InGaSb)

Semi-conducteurs quaternaires :

- Phosphure de gallium-indium-aluminium(AlGaInP , ou InAlGaP , InGaAlP , AlInGaP)
- Arséniure-phosphure de gallium-aluminium(AlGaAsP)
- Arséniure-phosphure de gallium-indium(InGaAsP)
- Arséniure-phosphure d'aluminium-indium(AlInAsP)
- Arséniure-nitride de gallium-aluminium(AlGaAsN)
- Arséniure-nitride de gallium-indium(InGaAsN)
- Arséniure-nitride d'aluminium-indium(InAlAsN)
- Arséniure-antimoniure-nitride de gallium(GaAsSbN)

Semi-conducteurs quinaires :

- Arséniure-antimoniure-nitride de gallium-indium(GaInNAsSb)
- Arséniure-antimoniure-phosphure de gallium-indium(GaInAsSbP)

Résumons qu'en termes de résistivité :

A température ambiante la résistivité ρ des conducteurs est très faible ($\rho \leq 10^{-5} \Omega.\text{cm}$).

Les matériaux isolants ont une résistivité ρ supérieure à $10^8 \Omega.\text{cm}$.

La résistivité ρ des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à $10^{+5} \Omega.\text{cm}$.

Dans le cas des isolants, la bande interdite est $\geq 7 \text{ eV}$. Dans le cas des conducteurs, BV se chevauche avec BC, $E_g=0 \text{ eV}$. Dans les semi-conducteurs,

$E_g < 7\text{ eV}$. Si E_g est supérieur à 3 eV le semi-conducteur est dit à large gap. *Entre 5 et 7 eV le comportement peut être semi-conducteur ou isolant.*

Les matériaux semi-conducteurs trouvent leurs applications dans plusieurs domaines : dans la réalisation de composants électroniques à semi-conducteurs tels que les diodes, transistors, les structures des cellules photovoltaïques, les systèmes de photo-catalyse, les capteurs de gaz à semi-conducteurs, ...

Parmi les matériaux fonctionnels, nous citons d'autres matériaux qui assurent des fonctions importantes :

- **Les matériaux magnétiques** : enregistrement et stockage de données (images, sons, ...)
- **Les nanotubes de carbone** : emmagasinage de l'énergie, ...
- **Les matériaux piézoélectriques** : ce sont les matériaux qui ont la propriété de se polariser électriquement (apparition d'une charge (+) sur une face et d'une charge (-) sur la face opposée du matériau) lorsqu'une force est appliquée sur ces deux faces. La fonction du matériau est de faire apparaître cette polarisation sous l'action d'une force appliquée.

Effet inverse : lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux faces, le matériau se déforme ; il subit un effort : comportement relatif à un matériau de structure.

Le matériau est de double aspect : il a un comportement hybride (à la fois de structure et fonctionnel).

Le quartz : est un minéral de dioxyde de Si (SiO_2) qui possède la propriété d'osciller à une fréquence stable lorsqu'il est soumis à une sollicitation électrique. Les propriétés piézoélectriques remarquables du minéral quartz

permettent d'obtenir des fréquences d'oscillation très précises. Il trouve des applications importantes dans les domaines des télécommunications, de l'horlogerie....

Cependant, lorsqu'il est soumis à un champ E , le cristal de quartz se déforme par effet inverse.

N.B. les matériaux fonctionnels ou de structures cités ici sont des exemples pour illustrer cette partie de cours et loin d'être limitatifs.

IV-MISE EN FORME DES MATERIAUX – GRANULOMETRIE

Massifs

Couches minces

Poudre

La mise en forme d'un matériau met en œuvre des techniques qui permettent de donner à ce matériau une forme déterminée et une microstructure (cristallites, grains, forme, taille, proportions et texture des phases) se caractérisant par des propriétés souhaitées. Cela nécessite de maîtriser les paramètres expérimentaux (composition chimique du matériau, température, pression, etc.). Les techniques diffèrent selon les matériaux et leurs usages.

Selon le mode et les conditions de préparation, les matériaux peuvent être obtenus sous différentes formes géométriques et différents états :

Massif : un matériau massif a des dimensions non négligeables les uns par rapport aux autres. Il peut être obtenu sous forme de *lingot*, *barreau*, *plaque* ou *lame*, *pastille* de poudre comprimée ou frittée,

Ses propriétés dépendent de sa composition chimique, de l'empilement atomique (densité), de l'arrangement des atomes (structure et liaisons), ...



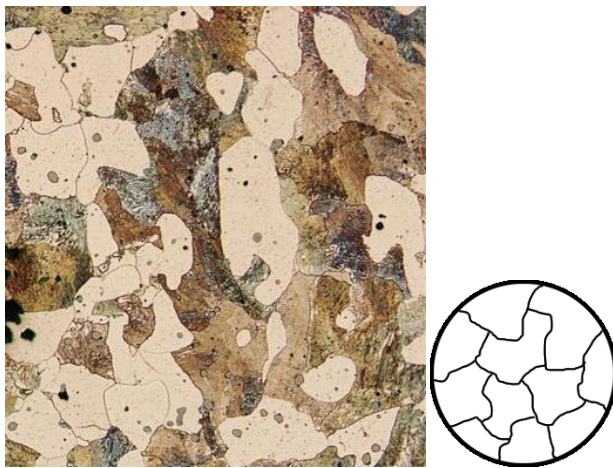
Lingot de silicium Lingots et plaquettes de silicium

<https://www.google.dz/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Ffr.dreamstime.com%2Fimage-libre-de-droits-lingot-de-silicium-image>

Cette mise en forme est tel que le matériau soit cristallin (arrangement atomique selon une structure cristalline définie) ou amorphe (disposition atomique désordonnée).

Si la disposition atomique (structure cristalline) est homogène et unique à travers tout le volume, le matériau est **moncristallin**.

Si le matériau est constitué de grains liés entre eux par des joints de grains, le matériau est **polycristallin**. Si les grains ont une distribution des tailles de l'ordre du micromètre, **le matériau est microstructuré** comme illustré par l'exemple sur la figure ci dessous.



Microstructure d'une fonte blanche(grossissement 100:1)
Ref. :<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid>

Si le matériau est produit avec une granulométrie fine d'une distribution de la taille des grains de l'ordre du nanomètre ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m} = 10^{-3}\mu\text{m} = 10\text{\AA}$) (100nm à 1nm), le matériau est **nanostucturé**.

V- NOTION D'ECHELLE ET EFFET DE TAILLE

Les propriétés d'un matériau sont caractérisées à une échelle donnée. A cette échelle, le matériau est considéré comme homogène et continu.

Si la propriété est caractérisée à une échelle comparable à l'échelle de l'hétérogénéité interne du matériau, les résultats seront dispersés. L'hétérogénéité interne peut être observée par la différence entre la taille, la forme et l'orientation des grains constitutants.

Lorsque la taille de la matière diminue, ses propriétés peuvent être sensiblement modifiées. Les dimensions des grains ou objets constitutants le matériau peuvent atteindre la taille de l'ordre du nanomètre (se mesurer par l'unité nm).

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés intéressantes et souvent différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro-ou macroscopique. La structuration à l'échelle nano permet souvent d'optimiser la propriété d'usage d'un matériau donné qu'elle soit mécanique, optique, électrique, ... Certaines lois pourraient avoir une influence négligeable sur les propriétés d'un matériau homogène, mais peuvent devenir prépondérantes si le matériau est nanostructuré. Autrement dit, *certaines propriétés de matériaux nanostructurés sont amplifiées*, alors qu'elles étaient négligeables aux échelles supérieures (dimensions plus grandes), et de nouveaux comportements peuvent apparaître. Ils permettent de développer des matériaux, des dispositifs ou des systèmes ayant des propriétés et des *fonctions nouvelles*.

Un nanomatériau est d'abord vu comme un matériau pour lequel l'une ou l'autre de ses caractéristiques physico-chimiques présente une variation significative pour une diminution de la taille de ses grains constitutants à l'échelle nanométrique.

Les nanomatériaux sont développés dans le but de *l'optimisation de leurs propriétés* et leur fonctionnalisation multiple ou *pluri-fonctionnalisation* (multifonctionnels).

Ce ne sont pas de nouvelles lois utilisées mais des effets et des propriétés qui étaient négligeables aux échelles supérieures (grandes dimensions) et qui deviennent importantes à l'échelle nanométriques.

L'une des caractéristiques essentielles des nanomatériaux repose sur leur très grande **surface spécifique**, et donc un **rapport surface/volume** ou le rapport **R** très important :

$$R = \frac{\text{Nombre d'atomes en surface du grain}}{\text{Nombre total d'atomes du grain ou agrégat}}$$

Ce rapport est d'autant plus important que la taille des grains, cristallites ou agrégats constituants est petite ou de plus en plus nanométrique.

Une particule sphérique de 2nm correspond à environ 500 atomes en surface et une particule de 5 nm correspond à 8000 atomes en surface [Réf. : M. Lahmani, C. Bréchignac, P. Houdy, *Les nanosciences, tome 2 : Nanomatériaux et nanochimie*, Collection Echelles, Editions Belin 2009] et [Réf. : Didier Noël, *Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique*, Collection Recherche et Développement EDF, 2014, Lavoisier, Paris ; ISBN : 978-2-7430-1504-6 ; ISSN : 1773-5300 ; www.editions.lavoisier.fr].

Pour une nanoparticule de 5nm, 45% des atomes sont en surface et pour une nanoparticule de 1nm, 92% des atomes sont en surface.

La contribution des atomes en surface augmente de façon inversement proportionnelle lorsque la taille diminue, comme l'illustre la figure suivante :

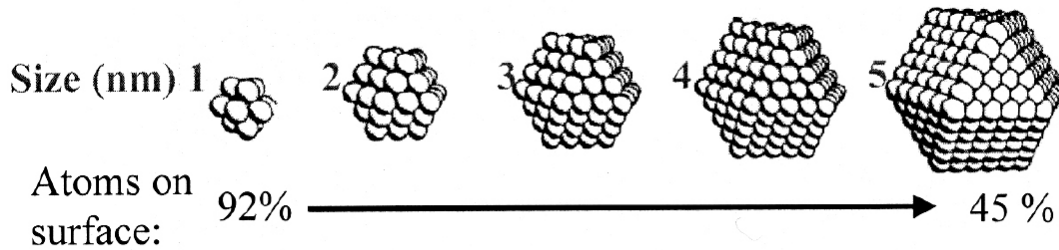


Figure: Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat.

[Réf. :E. Gaffet, *Elaboration des Nanomatériaux*, NanoMaterialsResearch Group / NRG UMR 5060, CNRS / UTBM – Site de Sévenans, F90010 Belfort Cedex] .

Ceci marque son importance dans plusieurs applications notamment en chimie des surfaces et interfaces (phénomènes catalytiques, électrochimie, adsorption, ...), les transferts sont d'autant plus accélérés que le taux d'atomes contribuant à la surface ou le rapport **surface/volume** est grand donc que les grains constituants sont de plus en plus nanométriques.

Il est ainsi montré que lorsque la matière est divisée à une échelle nanométrique, les surfaces et interfaces sont prédominantes. Cela aide à montrer que, dans un matériau nanostructuré, les caractéristiques tels que les propriétés mécaniques, la réactivité, la conductivité, les propriétés diélectriques, ... sont influencées par cette prédominance des surfaces et interfaces.

VI- LES NANOMATERIAUX

Présentation : Les propriétés spécifiques des nanomatériaux sont multiples : physiques, magnétiques, mécaniques, optiques, électriques, chimiques, thermiques, tribologiques. Ces propriétés spécifiques découlent notamment de deux caractéristiques des nano-objets, conséquences de leur très faible taille : la quasi-absence de défauts et le fort rapport entre les dimensions de surface et de volume. Par ailleurs, du fait de leurs très faibles dimensions, les nano-objets peuvent présenter des propriétés très différentes des matériaux massifs dans les domaines optique, électrique, magnétique, ...etc.

VI-1. Définition

On revient à la définition selon l'adéquation taille - propriétés :

Un nanomatériau est un matériau pour lequel l'une ou l'autre de ses caractéristiques physico-chimiques présente une variation significative pour une diminution de la taille de ses grains constitutants à l'échelle nanométrique.

On peut retenir aussi que : *un nanomatériau est constitué de nano-objets (dont la taille d'une, deux ou trois de leurs dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm) qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.*

Dans le point de vue proportions, il convient de retenir la définition suivante :

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé, contenant des particules libres (grains séparés) sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou deux ou toutes les dimensions externes se situant entre 1nm et 100nm.

Selon la norme ISO TS80004-1 :

Un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100nm, ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

N.B. : Les deux cas suivants peuvent être inclus comme nanomatériaux :

Il est également indiqué que les fullerènes, les flocons de graphène et les nanotubes de carbone à paroi simple présentant une ou plusieurs dimensions externes *inférieures à 1nm*, sont à considérer comme des nanomatériaux.

Exceptionnellement, pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50% fixé pour la répartition numérique par taille peut être remplacé par un seuil compris entre 1% et 50%.

VI-2. Classification des nanomatériaux

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- *Les nano-objets*
- et - *Les matériaux nanostructurés*

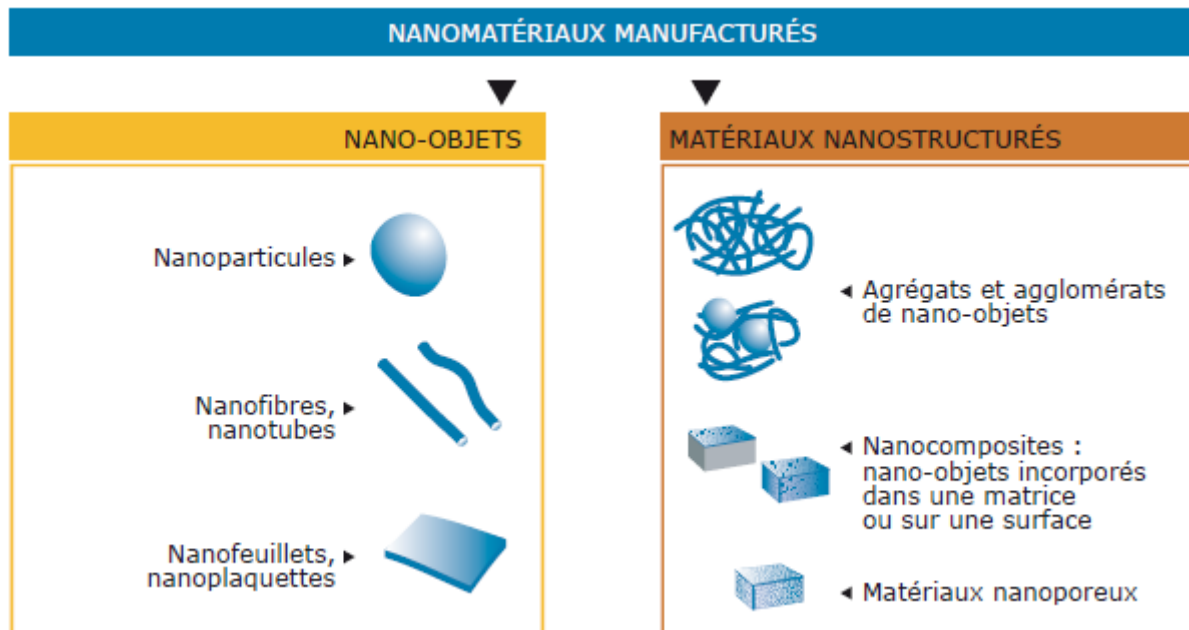


Figure : Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1

[Réf. : Myriam Ricau, Olivier Witschger, *Les nanomatériaux, Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention* ; INRS, Ed 6050, 2012].

VI-2-1. Les nano-objets

Les nano-objets sont des matériaux dont une ou deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 nm et 100 nm.

On distingue trois catégories de nano-objets :

- Les nanoparticules
- Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets
- Les nanofeuillets, nanoplats ou nanoplaquettes,

VI-2-1-1. Les nanoparticules

Les nanoparticules sont des nano-objets dont *les trois dimensions externes* se situent à l'échelle nanométrique ($\sim 1 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$).

Cette catégorie est aussi appelée « **Dimension 0** » : aucune (0) dimension ne dépasse la taille nanométrique.

Exemples : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer, de césium, d'alumine, de dioxyde de titane TiO_2 , ...

VI-2-1-2. Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets

Ce sont des nano-objets dont *deux dimensions externes* sont à l'échelle nanométrique ($\sim 1 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$) et la troisième dimension est significativement supérieure.

Cette catégorie est aussi appelée « **Dimension 1** » : une seule (1) dimension dépasse la taille nanométrique. Elle désigne des *nano-objets longilignes* de section comprise entre 1 nm et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre $\sim 500 \text{ nm}$ et 10000 nm ($\sim 0,5 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$).

Les nanofibres creuses sont les nanotubes

Les nanofibres pleines sont les nanotiges

Les nanofibres électriquement conductrice ou semi-conductrice : ce sont les nanofils.

Exemples : Nanotubes de carbone,
Nanofibres de polyester
Nanotubes de bore
Nanofils de ZnO

VI-2-1-3. Les nanofeuillets, nanoplats ou nanoplaquettes ou nano-lamelles

Ce sont des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique, et les deux autres dimensions sont significativement supérieures.

Cette catégorie est aussi appelée « **Dimension 2** » : deux (2) dimensions dépassent la taille nanométrique. Elle désigne les dépôts en couches minces, les multicouches, les revêtements, ...etc.

Exemples : - Nano-feuillets ou nano-lamelles d'argile,
- Nano-plaquettes de sélénure de cadmium,
- Les multicouches pour les applications électroniques,
- Les revêtements « hyperdurs » pour des applications mécaniques, par exemple pour améliorer la résistance aux frottements, ...etc.

Les différentes catégories de nano-objets peuvent être utilisées dans leurs différentes formes en poudre, suspension liquide ou de gel, ...

Les nanomatériaux dits de « **Dimension 3** » concernent les nanomatériaux massifs. Les trois dimensions sont supérieures à la taille nanométrique ($>>100\text{nm}$). Cette catégorie inclue aussi les revêtements épais : ces revêtements ont une épaisseur de quelques dizaine de μm à quelques mm. Elle inclue aussi les poudres microniques nanostructurées. Cette catégorie se définit dans la famille des matériaux nanostructurés qui s'inscrit dans cette deuxième classe des nanomatériaux décrite dans les parties suivantes :

VI-2-2. Les matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés sont des nanomatériaux qui renferment une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

Cette famille de matériaux nanostructurés englobe plusieurs catégories parmi lesquelles nous distinguons :

- Les agrégats et agglomérats de nano-objets
- Les nano-composites
- Les matériaux nanoporeux
- Nanomatériaux manufacturés
- ...etc.

VI-2-2-1. Les agrégats et agglomérats de nano-objets

Dans cette catégorie de matériaux nanostructurés, les divers nano-objets (nanoparticules, nanofibres, nanotubes, nanofils, nanofeuillets, nanoplats, nanoplaquettes, ...etc.), peuvent se présenter seuls sous forme individuelle (c'est-à-dire sous formes de nano-objets primaires) ou sous forme d'agrégats ou d'agglomérats ayant des tailles supérieures à 100 nm.

Les agrégats et agglomérats de nano-objets représentent un assemblage ou un amas de nano-objets, qui peuvent être de différents types, qui s'agglomèrent et s'agrègent de façon à former ces agrégats ou agglomérats qui représentent cette catégorie de matériaux nanostructurés.

Pour faire la différence entre agrégat et agglomérat :

Un agrégat est un ensemble de nano-objets *fortement liés* ou *fusionnées* entre eux. Dans un agrégat, l'aire de la surface externe résultante peut être plus petite que la somme des aires de surface de chacun des composants (les particules sont bien collées entre elles).

Un agglomérat est un ensemble de nano-objets *faiblement liés*, d'agrégat ou de mélange des deux. Dans un agglomérat, l'aire de la surface externe résultante correspond à la somme des aires de surface de chacun des composants.

Par exemple, des nano-objets liés entre eux uniquement par les sommets ou les coins forment un agglomérat.

On pourrait aussi rajouter un agrégat atomique ou moléculaire, souvent désigné par l'anglicisme (en anglais) **cluster**, qui est un ensemble de quelques unités à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules.

VI-2-2-2. Les nanocomposites

Un nanocomposite est un solide composé d'un mélange de deux ou plusieurs matériaux de phases distinctes, dont une ou plusieurs de ces phases sont des nanophases.

Une **nanophase** est une phase dans laquelle sont incorporés des nano-objets.

Ces matériaux nanocomposites sont composés totalement ou partiellement de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique.

Dans ce cas de nanocomposites, les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, optiques, électriques,... etc. La matrice peut être constituée de polymères, de matériau métallique, de verre, de céramique, ...etc.

Dans cette catégorie, les nano-objets peuvent être introduits en surface et sont ainsi parmi les constituants de la partie superficielle : *le matériau est nanostructuré en surface* ou incorporés en volume : *le matériau est nanostructuré en volume*.

On distingue plusieurs types de nanocomposites :

- *Nanocomposite à matrice polymère* : c'est un matériau de la classe des matériaux organiques, parmi les polymères, qui renferment des mélanges de deux ou plusieurs matériaux de phases distinctes, dont une ou plusieurs de ces phases sont des nanophases. La phase polymère est majoritaire et constitue dans ce cas la matrice hôte des phases incluses dont une ou plus contiennent des nano-objets.
- *Nanocomposite à argile polymère* : c'est un nanocomposite à matrice polymère qui contient une phase argileuse nanostructurée.
- *Nanocomposite à matrice métallique* : il contient au moins une phase métallique majoritaire.

- *Nanocomposite à matrice céramique* : il contient au moins une phase céramique majoritaire.

Exemple de nanocomposites :

- Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs permettent d'améliorer leur résistance mécanique et d'alléger leur poids.

- Les nano-composites à charges lamellaires et matrice polymère qui sont des nano-composites constitués d'une dispersion de nano-plaquettes ou nano-lamelles argileuses dans une matrice polymère. On peut dans ce contexte citer la charge « montmorillonite » qui est constituée d'un ensemble de nano-feuillets argileux (type « millefeuilles ». Les dimensions de ces nano-feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de nm en longueur et largeur. Ceci leur confère un coefficient de surface très élevé (de 10 à 1000 m²/g) et un très fort facteur de forme (longueur/épaisseur>100). Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur les propriétés des nanocomposites.

VI-2-2-3. Les matériaux nanoporeux

Un matériau nanoporeux est un matériau solide contenant des nanopores. Un nanopore est une cavité dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique (~ 1 nm – 100 nm) et qui peut contenir un gaz ou un liquide.

Quand les nanopores sont reliés entre eux, ils peuvent assurer un transport à travers le matériau (perméabilité).

Exemple : Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

VI-2-2-4. Nanomatériaux manufacturés

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « **nanomatériaux manufacturés** ».

Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants tels que le **dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe**. D'autres plus récents sont fabriqués dans des quantités moindres tels que les **nanotubes de carbone, le quantum dots ou les dendrimères**.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'Homme de façon non intentionnelle, appelés parfois **particules ultra-fines**, issus de certains procédés thermiques et mécaniques tels que les **fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, ...etc.**

Enfin, des particules ultra-fines naturelles sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus.

VI-2-2-5. Nanomousse solide

Une nanomousse solide est une matrice solide remplie d'une seconde phase, gazeuse, ce qui produit généralement un matériau de masse volumique bien plus faible, comprenant une matrice nanostructurée.

VI-2-2-6. Nanodispersion fluide

Une nanodispersion fluide est une matière hétérogène dans laquelle des nano-objets ou une nanophase sont dispersés dans une phase fluide continue de composition différente.

D'autres types de **nanocomposites** peuvent aussi être cités :

- Une nanosuspension est une nanodispersion fluide dont la phase dispersée est solide.

- Une nano-émulsion est une nanodispersion fluide contenant au moins une nanophase liquide.

Un nano-aérosol est une nanodispersion fluide composée d'une matrice gazeuse et d'au moins une nanophase liquide ou solide.

Une nanomousse liquide est une nanodispersion fluide remplie d'une seconde nanophase gazeuse, ce qui produit généralement un matériau de masse volumique bien plus faible.

VII-. Procédés d'élaboration des nanomatériaux

VII-1. Approches ascendante (bottom-up) et descendante (top-down)

Les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes :

Les procédés de synthèse des nanomatériaux (nano-objets et nanostructurés) manufacturés s'inscrivent dans les deux démarches ou approches suivantes:

1- *La méthode dite « ascendante » en anglais (bottom-up)*

Et 2- *La méthode dite « descendante » en anglais (top-down).*

L'approche « ascendante » : elle consiste à élaborer les nanomatériaux par associations atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat.

Les édifices et structures de la matière sont ainsi obtenus de façon précise et contrôlée permettant l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

Cette démarche est principalement issue des laboratoires de recherche et des nanosciences.

L'approche « descendante » se base sur la démarche de miniaturisation de façon à réduire la matière ou les systèmes de matériaux par des procédés de divisions ou fractionnements de façon graduelle de cette matière ou système jusqu'à atteindre des dimensions de tailles nanométriques.

Cette démarche nécessite l'optimisation des technologies industrielles existantes. Elle est inspirée de la microélectronique qui visait à miniaturiser les systèmes et améliorer leurs performances. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques actuellement utilisées dans cette approche.

Le schéma de la figure suivante illustre la démarche d'élaboration de nanomatériaux selon l'approche ascendante (« bottom-up ») et selon l'approche « top down ».

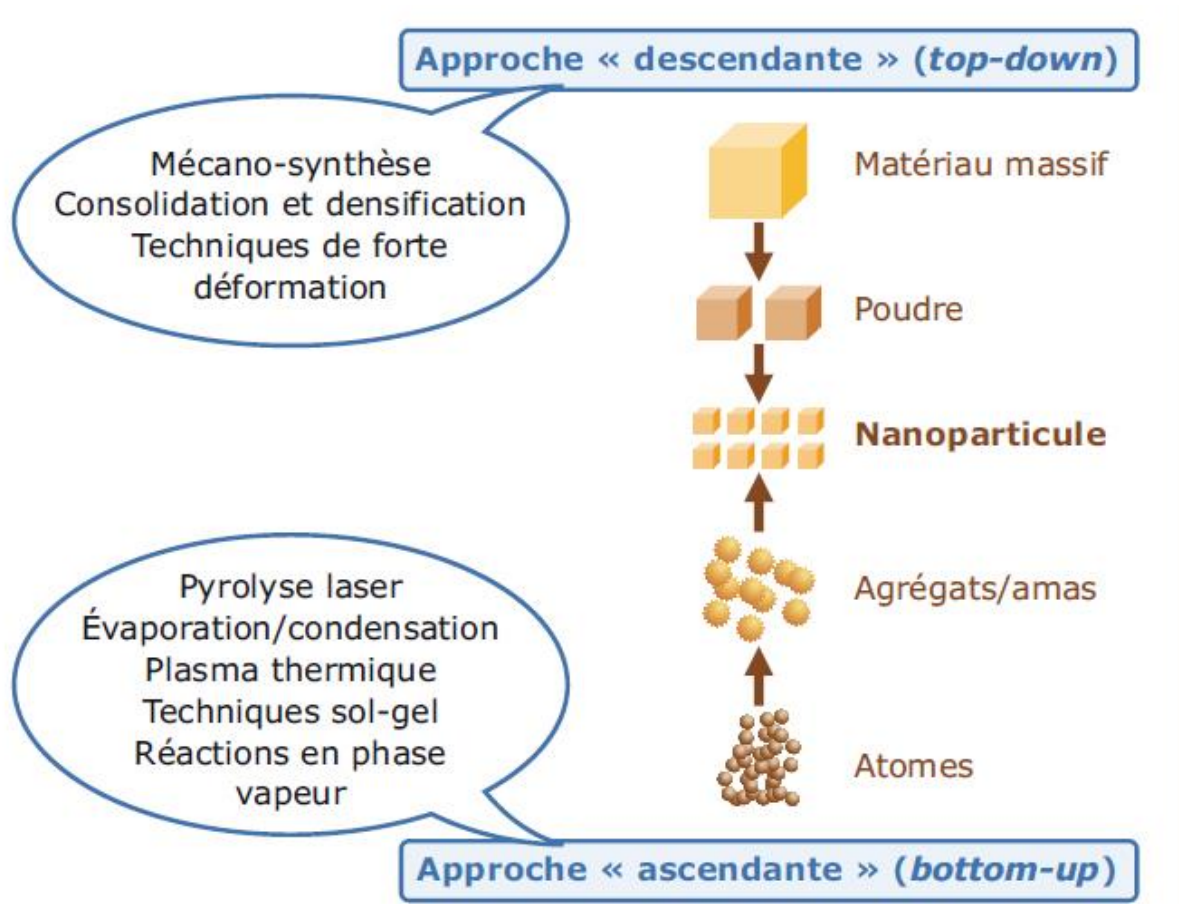


Figure : Schématisation des deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés
[Réf. : Myriam Ricau, Olivier Witschger, *Les nanomatériaux, Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention* ; INRS, Ed 6050, 2012].

Les deux approches convergent vers la même finalité, celle de l'obtention de nano-objets. L'approche ascendante procède par édifice de cet objet atome par atome, molécule par molécule, agrégat par agrégat jusqu'à l'obtention de la structure et les dimensions de taille nanométrique de l'objet (nano-objet) voulu. L'approche descendante procède par la démarche de fractionnements graduels de matériaux massifs ou microstructurés jusqu'à atteindre des dimensions permettant de les situer parmi les nano-objets (nano-particules, nano-fibres, nanotubes, nano-feuillets, ...).

Donc une convergence des deux approches qui s'exprime en termes de gammes de tailles des nano-objets élaborés.

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux, par l'une ou l'autre des deux approches, sont classés en trois grandes catégories :

- *Elaboration par voie physique*
- *Elaboration par voie chimique*
- *Elaboration par voie mécanique.*

Les méthodes d'élaboration des matériaux se développent et évoluent en fonction des applications visées. Les techniques utilisées peuvent être classées parmi celles faisant appel à des procédés physiques, chimiques ou mécaniques.

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.

Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont cités ci-après.

VII-2. Les procédés par voie physique

- **Les dépôts physiques en phase vapeur** regroupés sous le terme de **PVD** (Physical Vapor Deposition) : pour les dépôts de couches minces nanostructurées (d'épaisseur nanométrique).

Les techniques font appel à trois composantes :

1- Une source : (substances, composés, gaz) sources des éléments constituant le matériau à déposer.

2- Le substrat : c'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

3- Un milieu : c'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière.

Le PVD est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet Joule, pulvérisation, ...).

Les techniques PVD/

- L'évaporation sous vide
- La pulvérisation cathodique
- Les procédés par arcs
- La pulvérisation par faisceau d'ions

- **L'évaporation/condensation** : Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface.

Le Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Pt, produisent suffisamment de vapeur par chauffage radiatif (1200°C) et inductif (2000°C). 50 à 100 g/h de matière peuvent être produits en laboratoire.

Les métaux avides d'oxygène (Al, Cr, Ti, Zr) et réfractaires (très faible tension de vapeur, Mo, Hf, Ta, W) nécessitent des modes de chauffage plus puissants : chauffage par bombardement électronique (3000°C), chauffage par plasma inductif ou/et couplé avec l'arc électrique (3000°C à 14000°C).

- **La pyrolyse laser** : La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques.

Cette technique repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction par excitation des niveaux vibrationnels des molécules, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées. Dans la plupart des cas, cette collecte s'effectue sur poudre sèche.

Cette méthode permet de synthétiser aisément des particules de 15 à 20 nm à un débit de 100 g/h en laboratoire. Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la réaction en flux, une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation. Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une

grande variété de poudres peut être synthétisée (Si, SiC, SiCN, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, ...etc.).

- L'irradiation ionique ou électronique :

En utilisant les irradiations, il est possible de synthétiser des nanostructures de façon originale.

- la technique permet de réaliser de membranes polymères nanoporeuses.

Pour la synthèse « en matrice » de nanofils de types divers, il est possible de faire croître le matériau dans les pores d'une telle membrane (les membranes polymères citées ci dessus sont une possibilité parmi d'autres). La géométrie du pore impose alors les dimensions du nanomatériau. La technique fait appels à des ions lourds rapides d'accélérateurs (tels que le Grand Accélérateur National d'Ions lourds (GANIL)).

- Le contrôle par irradiation de la mobilité ionique qui permet d'obtenir des agrégats métalliques insérés dans des matrices vitreuses, avec des distributions de taille beaucoup plus étroites que ne le permettent des méthodes thermodynamiques classiques. Par ailleurs, la forme de ces nano-agrégats peut être modifiée par irradiation aux ions lourds rapides.

- **Les micro-ondes** : une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Cette technique a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu de poudres de toute nature.

Les nanotubes de carbone et des nano-objets peuvent être produits par :

- L'ablation laser
- La décharge électrique
- La décomposition catalytique
- Les flammes de combustion

VII-3. Les procédés par voie chimique

Quelques techniques d'élaboration par voie chimique couramment utilisées, sont listées ci-dessous.

- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- Les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- Les réactions en milieu solide,
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique,
- Les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, ...etc.

Les réactions en phase vapeur CVD

Les matériaux précurseurs sont vaporisés et introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres éléments gazeux ou de vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les nano-cristaux de semi-conducteurs (quantum dots), les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant, ...

Les techniques CVD comme pour les PVD font appel à trois composantes :

- Une source : substances (précurseurs) à base des éléments chimiques constituant le matériau à élaborer,
- Un substrat : c'est la pièce à revêtir par la couche de matériau à déposer.
- Un milieu : c'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est le siège de réactions chimiques entre atomes ou molécules donnant lieu à la formation de la couche à élaborer.

Les techniques CVD : les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique.

- La CVD thermique : dans ce cas c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface.

- La OMCVD (Organo-Mettalic CVD) : les précurseurs utilisés sont des composés organométalliques qui comportent dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer.

- LCVD (Laser CVD) : cette technique consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit localement la surface du substrat (dans ce cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer la réactivité des espèces gazeuses. Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des dépôts dans des zones très localisées, notamment en micro-électronique.

- PECVD (Plasma-Enhanced CVD) : Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radiofréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement (ions et radicaux libres). Les températures sont les plus faibles (25-400°C), ce qui permet l'utilisation de différents types de substrats.

Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. On distingue :

- La co-précipitation chimique : technique utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base.

- L'hydrolyse : est une technique permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés

sous forme de monolithes, de nanopigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

Le procédé de sol-gel est divisé en 3 branches :

- procédé de sol-gel à base de silice,
- procédé d'alkoxyde de métal,
- procédé de type Pechini.

Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ». Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux ou supercritique (aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

Un recuit thermique est souvent nécessaire pour une bonne homogénéité et l'élimination des défauts.

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication.

Cette technique permet la production de pièces massives et aussi de dépôts superficiels sur des plaques (substrats) ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, ... etc.

Les procédés sol-gel sont également appliqués dans les domaines des céramiques inorganiques et matériaux en verre, matériaux amorphes et nanostructurés, oxydes multicomposés.

Les techniques sol-gel présentent des avantages :

- elles permettent de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.
- elles sont réalisées à des températures plus modérées par rapport aux autres procédés.

Cependant, certains inconvénients peuvent être cités pour ces techniques sol-gel :

- Un coût élevé des matériaux de base,
- Faible rendement et produits de faible densité,
- Produisent des résidus de carbone et d'autres composés. Certains composés organiques sont dangereux pour la santé.

Les fluides supercritiques avec réaction chimique

L'un des intérêts majeurs de réaliser une transformation chimique en milieu fluide supercritique est de pouvoir ajuster continûment les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sur une grande échelle par ajustement des paramètres pression et température sur de petites échelles. La maîtrise des propriétés physico-chimiques du milieu permet alors de contrôler la réaction chimique et ainsi l'élaboration du matériau (contrôle de la taille et de la morphologie des nanostructures).

Le procédé permet la synthèse de matériaux inorganiques finement divisés : métal, oxyde et nitrure.

VII-4. Les procédés par voie mécanique

Les procédés mécaniques sont plus adaptés à l'approche descendantes « top-down ». Cette voie mécanique englobe les techniques suivantes :

- Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
- La consolidation et la densification,
- Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, ... etc.

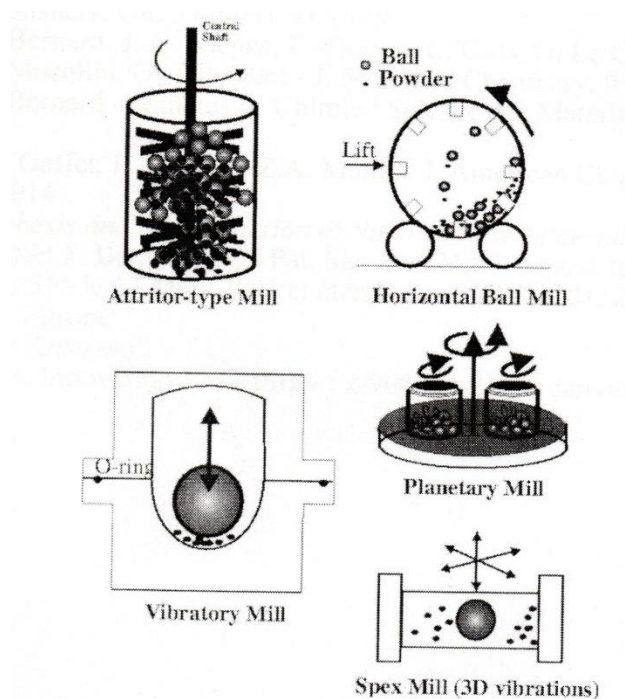
Le broyage à haute énergie ou mécanosynthèse

La technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 μm) de plusieurs matériaux.

Les poudres sont introduites dans un container scellé (jarre), accompagnées de billes en acier ou en tungstène. L'ensemble agité fortement, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique.

Les nanoprecipités ou nano-objets obtenus peuvent être utilisés en tant que tels ou incorporés de façon homogène dans une matrice.

Cette technique est par ailleurs adaptée à la production de nanomatériaux en grandes quantités.



Différents types de broyeurs mécaniques

La consolidation et densification

Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semiconducteurs et organiques). Le processus qui permet de convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage, libre ou sous charge.

- **Compactage à froid** : Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes.

Avantage : l'avantage du compactage humide réside dans le gain considérable sur la température ou le temps de frittage (peut être réalisé à température ambiante ou pas très élevée et pendant des durées courtes).

- **Frittage** : opération qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ensuite de réduire la porosité.

- **Par Compression Isostatique à Chaud (CIC)**: on réalise ainsi les deux opérations ci-dessus (compactage et frittage) en une seule étape.

- **Croissance des grains pendant la densification** : l'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des nanomatériaux est d'éviter la croissance des grains pendant la densification.

Les techniques de forte déformation

La forte déformation d'un matériau cristallin (métal, céramique) provoque un raffinement de sa structure jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nm.

Différentes techniques peuvent être utilisées : par **torsion, extrusion, friction, laminage,**

Ce raffinement permet généralement d'améliorer les propriétés de ténacité et de ductilité du matériau.

Les principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux peuvent être résumés comme suit :

Elaboration par voie physique

L'élaboration de nano-particules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.

L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.

Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition).

Elaboration par voie chimique

Les techniques d'élaboration par voie chimique les plus couramment utilisées sont :

- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- Les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- Les réactions en milieu solide,
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique,
- Les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, ...etc.

Elaboration par des méthodes mécaniques

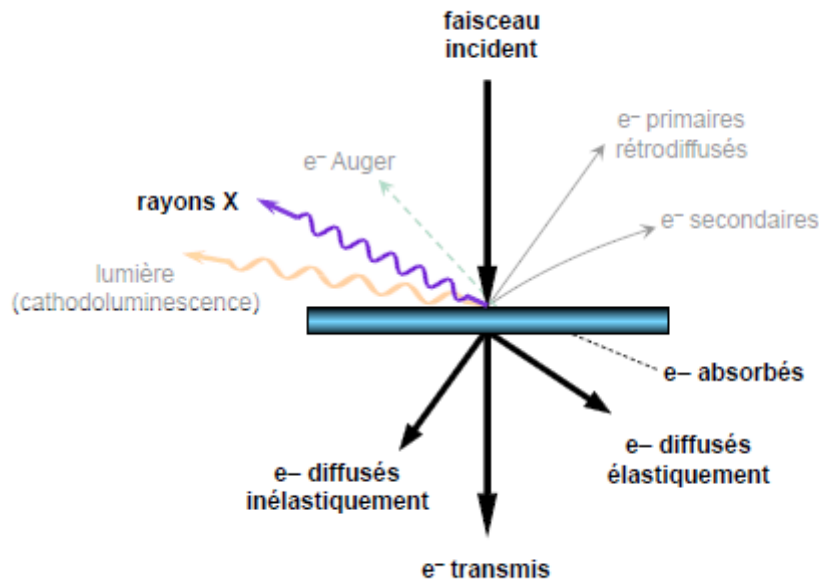
Les techniques mécaniques d'élaboration des nanomatériaux sont :

- la mécano-synthèse, technique de broyage qui permet en particulier d'obtenir des nano-précipités ou nano-objets à partir de poudres de plus grandes dimensions.
- les opérations de compactage et de frittage,
- les techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) développées pour l'obtention de nanocristaux et nano-structures.

VIII-. Caractérisation des nanomatériaux

Les techniques de caractérisation sont basées principalement sur le principe de l'interaction des rayonnements avec la matière. Les rayonnements sont de type électromagnétique ou corpusculaire. Les rayonnements X, appartiennent au domaine électromagnétique s'étalant en longueurs d'ondes de $\sim 10\text{\AA}$ à $0,01\text{\AA}$. Les électrons ont des longueurs associées (longueurs d'onde de De Broglie $\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$) de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X, donc de l'ordre des distances interatomiques dans les solides. Ils servent à déterminer la structure et la microstructure des matériaux solides par les techniques de diffraction. Les spectres de diffraction des RX permettent de déterminer la structure, les paramètres de réseau, la taille des grains, ...

Les neutrons sont plutôt diffractés par les noyaux et permettent de tirer des informations intéressantes.



Pour voir un objet de taille d il faut un rayonnement dont la longueur d'onde λ associée est telle que : $\lambda < d$.

Exemple : avec la lumière visible, la résolution limite est de l'ordre de $0,5\ \mu\text{m}$; la structure observée est micrométrique. La technique utilise la microscopie optique.

Pour observer la structure de la matière à l'échelle atomique, il faut donc un rayonnement tel que $\lambda \leq 0.1 \text{ nm}$.

Le premier microscope électronique en transmission MET a été conçu en (1931) par Ernst Ruska (Prix Nobel 1986).

Diffraction électronique dans le MET permet :

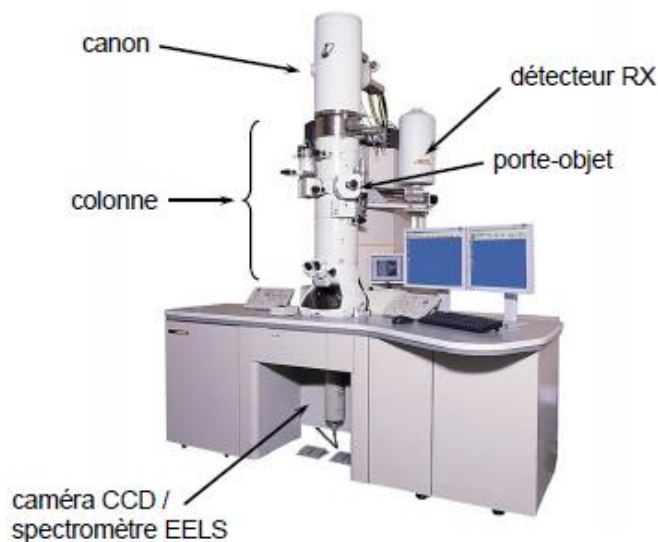
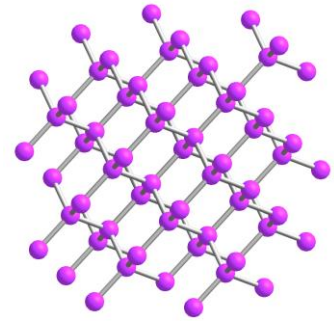
La distinction de la nature amorphe / cristalline d'un matériau

Étude cristallographique de nano-particules

Étude de composés multiphasés

Identification de phases

Étude d'interface, de défauts

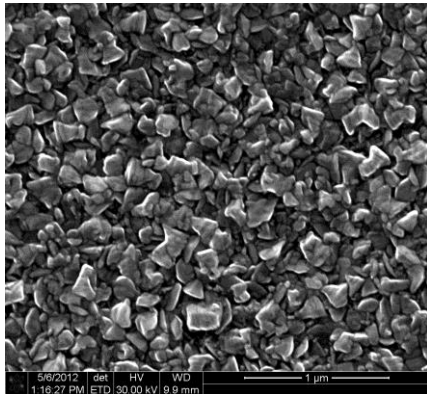


E. Ruska et M. Knoll 1931

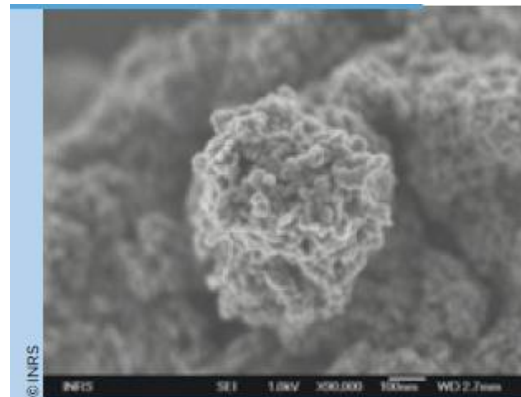
Description du Microscope Électronique en Transmission

Les techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie à force atomique (AFM) sont des microscopies de haute résolution et fournissent de bonnes estimations sur l'état de surface (AFM) et sur la granulométrie (MEB).

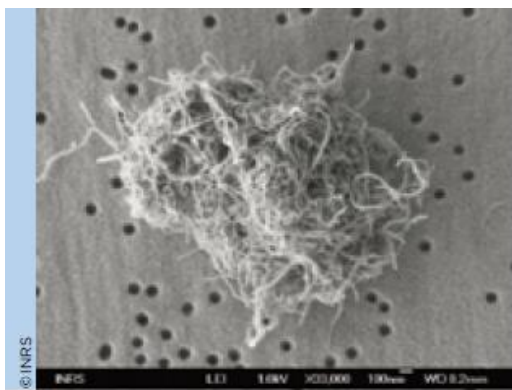
Quelques exemples d'observations en microscopies de nanomatériaux :



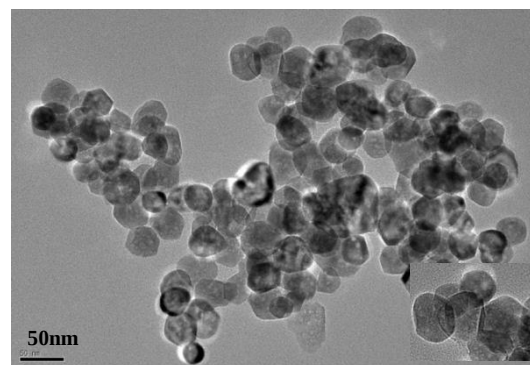
MEB sur couche de ZnO dopée Sn
Obtenue par spray pyrolyse
Ref. : N Chahmat, Doctorat en Physique-
UBMA – 2014



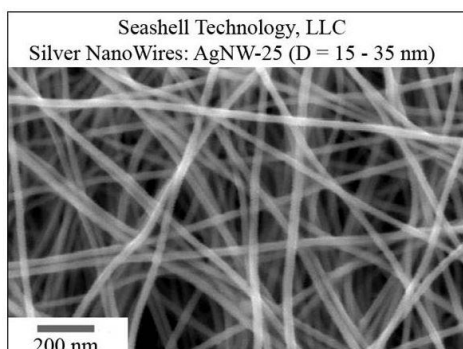
Nanoparticules de dioxyde de titane observées au MEB
[Réf. : M. Ricau, O Witschger, *Les nanomatériaux*.
INRS, Ed 6050, 2012].



Nanotubes de carbone multiparois
observés au MEB



ZnO co-dopé (Er, Al) observé au MET
Ref. : R. Ghomri, thèse de doctorat, UBMA-2017



Nanofils d'argent
[<https://vipress.net/basf-acquiart-les-nanofils-dargent-de-seashell/>]

IX-. Applications

Domaines d'applications des nanomatériaux :

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de réactivité chimique, de conductivité électrique, de résistance mécanique, de fluorescence, ... etc. A cette échelle, les propriétés fondamentales, tels que les propriétés chimiques, physiques, optiques, mécaniques, biologiques, ...etc., peuvent être modifiées et donnent lieu à de nouvelles applications exploitées dans le cadre des nanotechnologies. A l'échelle micrométrique, un matériau peut être inactif et peut devenir chimiquement réactif lorsqu'il prend des dimensions nanométriques.

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les matériaux métalliques, les matériaux organiques, les matériaux minéraux et les matériaux composites.

Les propriétés des nanomatériaux sont diverses et variées et peuvent leur donner un caractère fonctionnel ou multifonctionnel leur affichant des potentialités diverses et leurs ouvrant de multiples perspectives dans leurs utilisations.

Les nanomatériaux permettent ainsi l'élargissement de l'éventail des innovations et de distinction dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire, l'électronique,etc. Les nanotechnologies fleurissent des nanomatériaux.

Principaux secteurs concernés par le développement des nanomatériaux :

1. L'environnement
2. L'énergie
3. Le textile
4. La chimie
5. La cosmétique et la parfumerie
6. L'automobile
7. L'aéronautique et le spatial
8. Le verre et les articles en verre
9. Les céramiques et les matériaux de construction

- 10. Le caoutchouc
- 11. Les matières plastiques
- 12. La métallurgie

Environnement

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, une meilleure utilisation, récupération et un meilleur recyclage des ressources existantes, des analyseurs chimiques spécifiques et multi-substances en temps réel, etc. Les nanomatériaux pourront être développés notamment sous la forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres, de céramiques nanoporeuses et d'aérogels.

Energie

Les enjeux en matière d'énergie portent plutôt sur l'amélioration des performances des systèmes énergétiques, le développement d'énergies propres et les économies d'énergie. Des recherches portent sur le développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène (notamment les nanotubes de carbone), une utilisation en tant que barrière thermique nanostructurée (comme les aérogels), une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, un éclairage plus économique, des accumulateurs électriques et des cellules de combustion compactes avec de larges surfaces internes, des lasers à puits quantique, des fenêtres intelligentes, des matériaux isolants plus efficaces, etc. Les nanoparticules sont utilisées en tant que supports de catalyse dans l'industrie automobile, membranes céramiques, piles à combustibles, photocatalyse, propulseurs et explosifs, revêtements anti-rayures, céramiques structurales et revêtement par vaporisation thermique.

Textile

L'objectif de l'industrie textile est d'améliorer la qualité et les fonctionnalités des textiles en développant des propriétés mécaniques intéressantes ou bien encore en intégrant des objets communicants. En particulier, des nanocomposites fibres-

polymères sont en développement, du fait de leur résistance élevée, de leur transparence, de propriétés ignifuges (réfractaires) et d'un très faible poids.

Chimie et matériaux

Les enjeux de l'industrie chimique portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère, l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques). Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (anti-adhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, etc.

Cosmétiques

L'industrie cosmétique cherche à améliorer les propriétés des produits cosmétiques telles que la tenue, la transparence, la brillance et les propriétés optiques. A cet effet, des études portent notamment sur l'utilisation de nanoparticules en nano-dispersions et en microémulsions.

Plusieurs types d'applications sont développés par l'industrie cosmétique, notamment :

- filtration des rayonnements ultraviolets,
- tenue des crèmes solaires à l'eau,
- adaptation à l'environnement par effet photochromique,
- nouveaux effets visuels,
- anti-vieillessement de la peau.

Santé

Il s'agit du marché des particules inorganiques utilisées pour produire des agents antimicrobiens, des marqueurs biologiques pour la recherche et le diagnostic, des procédés de séparation biomagnétiques, des vecteurs d'administration de médicaments, des milieux de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique, des dispositifs orthopédiques et des écrans de protection solaire.

Les nanomatériaux peuvent notamment permettre d'améliorer les médicaments actuels, de délivrer des médicaments sur-mesure uniquement à des organes précis, d'obtenir des surfaces biocompatibles pour implants et des vaccins oraux à partir de nanoparticules, de produire des nanoparticules magnétiques à partir de supports biologiques ainsi que des matériaux biocompatibles.

En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie d'améliorer l'ingénierie tissulaire et des implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bioactivité, l'analyse d'ADN, la construction d'appareils d'ultraprécision, des systèmes d'analyse et de positionnement, de meilleurs systèmes optiques, des biopuces à haute densité, la biodétection de pathogènes, la détection de protéines, etc.

Automobile

On cherche à utiliser les nanomatériaux dans l'industrie automobile en vue de réduire le poids des véhicules, d'augmenter la résistance des pièces automobiles, notamment aux rayures, d'augmenter la tenue à la température de certaines pièces, de diminuer la consommation d'énergie, de limiter les émissions de gaz à effet de serre et d'augmenter la sécurité et le confort des passagers. Les recherches portent notamment sur les nano-composites à matrice polymère permettant d'augmenter la résistance des matériaux tout en diminuant le poids des pièces. Les nanomatériaux pourraient aussi contribuer à augmenter le rendement de la combustion des carburants et à accroître le rendement thermique des moteurs. Des couches de polymères d'épaisseur nanométrique pourraient modifier les propriétés thermiques des vitrages et créer un habitacle athermique (ce qui existe déjà pour les pare-brises). D'autre part, du fait de l'importante surface d'échange des nanoparticules, une application intéressante serait leur utilisation dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz de combustion. Des peintures extérieures avec effets de couleurs, résistant aux égratignures, élastiques et sur lesquelles les salissures n'ont pas prise sont aussi envisagées.

Aéronautique et spatial

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la

consommation et d'améliorer la performance des moteurs. Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des revêtements permettant une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions chimiques et constituant une barrière thermique.

Electronique et communications

Dans l'industrie de l'électronique et des communications, les nanomatériaux permettent de nombreuses applications telles que : des mémoires à haute densité et des processeurs miniaturisés, de nouvelles cellules solaires, batteries et cellules à combustion, des composantes digitales logiques, des écrans plats à éclairage brillant, un couplage silice/substances organiques. Ils permettent des vitesses de traitement plus rapides et une plus grande capacité d'enregistrement.

Verre et articles en verre

L'industrie du verre souhaite développer des vitrages en verre renforcé en utilisant des composites à matrice verre visant à protéger la surface des verres grâce à des revêtements comportant notamment une fonction anti-pluie, une fonction auto-nettoyante et des propriétés optiques particulières (fonction réfléchissante, coloration, anti-reflet, absorption des UV).

Céramiques et matériaux de construction

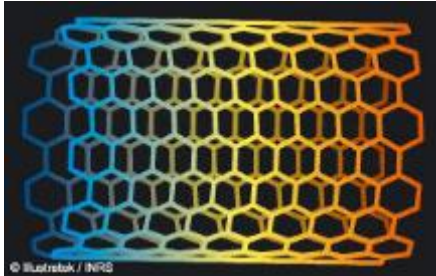
L'industrie des produits céramiques cherche à renforcer les céramiques en introduisant des nanopoudres comme les nanoparticules de nitrure de silicium qui permettent de renforcer l'alumine. L'industrie du bâtiment développe des capteurs miniaturisés qui seront intégrés dans l'habitat afin d'améliorer le confort et la sécurité. Des recherches sont en cours pour réaliser des revêtements plus résistants ou présentant des propriétés anti-salissures ou antidérapantes.

D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de la sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction.

Nanotubes de carbone

Observés pour la première fois en 1991, les nanotubes de carbone trouvent des applications dans les domaines de la microélectronique, des matériaux pour le

stockage de l'hydrogène, des matériaux composites haute performance, des polymères conducteurs, des textiles techniques, ...etc. Ils sont ainsi utilisés dans l'aéronautique (aile d'avion), les équipements sportifs (raquette, vélo), l'électronique (diode, transistor, etc.).



[Réf. : Myriam Ricau, Olivier Witschger, *Les nanomatériaux, Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention* ; INRS, Ed 6050, 2012].

Le Tableau suivant donne des exemples de propriétés et de certaines applications de nanomatériaux spécifiques :

[**Ref.** : *Claude Ostiguy Maximilien Debia Brigitte Roberge André Dufresne*, IRSST - Nanomatériaux – Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail, 2^{ème} édition - www.irsst.qc.ca].

Types de nanomatériaux	Nouvelles propriétés	Applications
C ₆₀ fullerènes	Haute affinité électronique	Propriétés magnétiques améliorées, catalyseurs, pyrolyse, lubrifiants, cellules solaires, membranes électrolytiques, membranes échangeuses d'ions, entreposage d'oxygène et de méthane, vecteurs de médicaments
TiO ₂	Propriétés optiques anti-UV et transparent au visible, effet photocatalytique	Cellules solaires, crèmes solaires anti-UV, peinture anti-UV, traitement environnemental, traitement transparent de surface du bois, matériel autonettoyant, agent antimicrobien, traitement anticancer
Points quantiques	Propriétés colorimétriques et électroniques pouvant être ajustées avec précision	Colorants, nanoélectronique et ordinateurs quantiques, imagerie médicale, thérapie médicale, cellules solaires, catalyseurs
NTC et nanotubes inorganiques (par exemple disulfure de molybdène)	Bon conducteur électrique, grande force mécanique	Nanoélectronique et ordinateurs quantiques, matériaux ultra forts, dissipateurs d'électricité statique, emmagasinage de l'hydrogène, biosenseurs, senseurs chimiques, blindage électromagnétique, super condensateurs, composites polymères renforcés, câbles super forts, textiles, pièces extrêmement légères pour véhicules terrestres, aériens et spatiaux, additifs
Polymères/verres/nano-canaux	Miniaturisation des réactions chimiques	Laboratoire sur une puce
Liposomes	Composants biodégradables	Médicaments délivrés au site d'action, usage vétérinaire
Argent	Agent antimicrobien	Équipements médicaux, produits de consommation, emballage pour nourriture, textiles antiodeurs, appareils électroniques et ménagers, cosmétiques, désinfectants
Matériaux photoniques	Transmission de lumière de façon ajustable	Télécommunications, ordinateurs optiques
Graphène	Conductivité électrique	Remplacement des puces de silicium, transistors haute fréquence
Oxydes métalliques (par ex. Zn, Fe, Ce, Zr)	Surface importante, propriétés optiques	Céramiques, recouvrement anti-égratignures pour les lentilles, certains cosmétiques et écrans solaires.
Nano-argiles	Catalyse, force, dureté, résistance à la chaleur et résistance au feu.	Raffinage du pétrole, modification des propriétés de composites et de matériaux, retardateur de flammes, renforcement mécanique, additif au caoutchouc
Noir de carbone	Surface importante	Industries du caoutchouc, de la peinture, des encres
Fumées de silice	Propriétés rhéologiques	Bétons spéciaux et de qualité supérieure servant à la construction de ponts, routes, structures marines, stationnements, systèmes de purification et de distribution d'eau; industrie de la céramique, mortiers, additif au plastique et au caoutchouc
Dendrimères	Hydrophiles/hydrophobes	Applications médicales et biomédicales

Le tableau suivant regroupe des exemples d'applications de nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.

[Réf. : Myriam Ricau, Olivier Witschger, *Les nanomatériaux, Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention* ; INRS, Ed 6050, 2012].

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

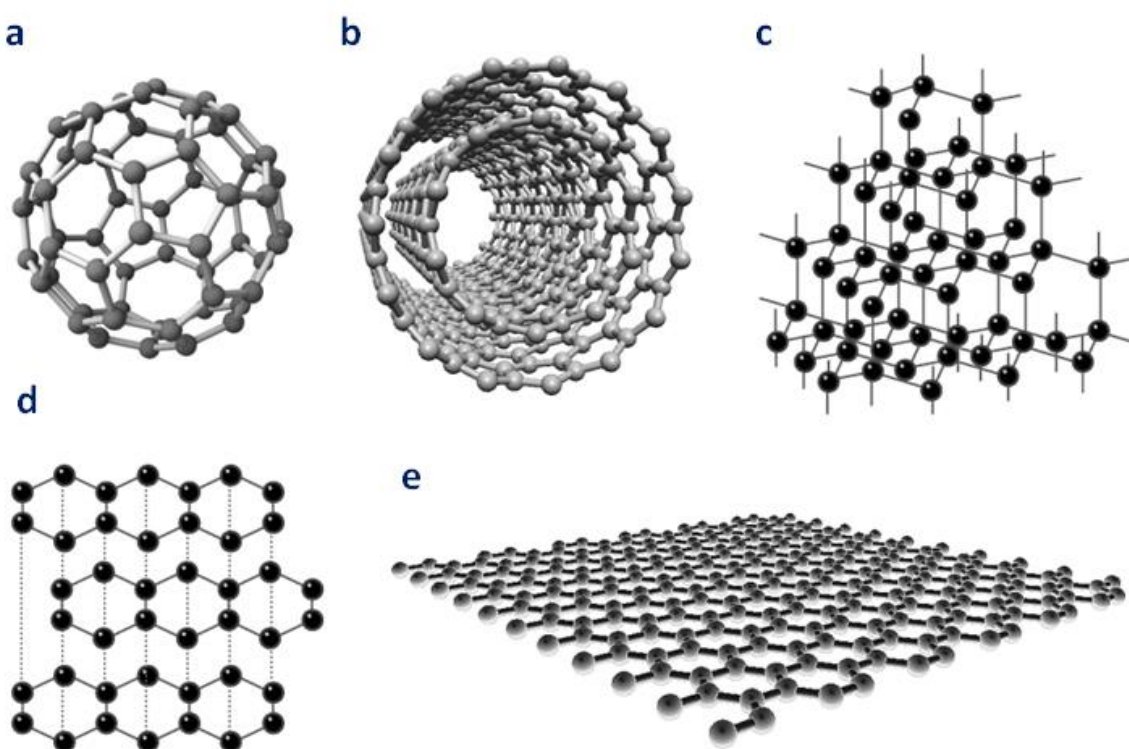
Exemples de nanomatériaux :

Le dioxyde de titane : TiO_2

Le dioxyde de titane est l'un des pigments minéraux synthétiques les plus utilisés à travers le monde depuis les années vingt (notamment dans les peintures, les encres, les plastiques, les bitumes, ...etc.) avec les oxydes de fer et le noir de carbone. Ce pigment blanc est aujourd'hui incorporé dans les ciments, mais également les verres, en raison de ses propriétés photocatalytiques qui permettent de décomposer une large variété de matières organiques, inorganiques et de micro-organismes (NO_x , CO , O_3 , ...etc.). Le ciment acquiert ainsi des caractéristiques autonettoyantes (intéressantes pour la maintenance et la durabilité des bâtiments) et antipollution. Le dioxyde de titane nanométrique est également utilisé actuellement dans les produits de protection solaire, tout comme l'oxyde de zinc, en tant que filtres ultraviolets.

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone constituent, avec d'autres molécules nommées *fullerènes*, la **troisième forme cristalline du carbone**. Les deux premières formes cristallines sont le graphite et le diamant.



Représentation simplifiée des différents états allotropiques du carbone :
(a)fullerène C_{60} , (b)nanotube de carbone (biparois), (c)diamant, (d)graphite et (e)graphène.

[Ref. : L'actualité Chimique, Le Journal de la Société Chimique de France, N° 417, Avril 2017]

La structure des nanotubes de carbone peut être représentée par un ou plusieurs **feuillets ou parois de graphène** enroulés sur eux-mêmes ou les uns autour des autres. On distingue ainsi les **nanotubes de carbone mono-paroi** (ou mono-feuillet) des **nanotubes de carbone multi-parois** (ou multi-feuillets).

Les deux catégories de nanotubes de carbone sont:

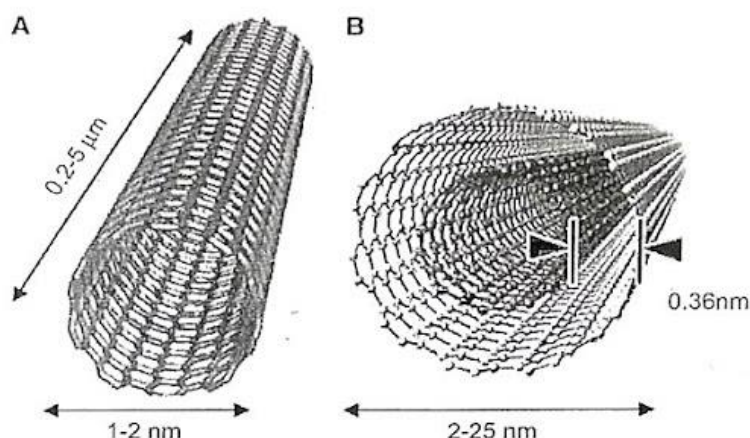
- les **nanotubes monofeuillet (SWNT: Single Wall Carbon Nanotubes)** ou (Nanotube monocouche).
- et - les **nanotubes multifeuillets (MWNT: Multi Wall Carbon Nanotubes)** ou (Nanotubes multicouches).

La première catégorie (SWNT) est constituée d'un seul feuillet de graphène, de structure anisotrope. Ses dimensions sont d'environ : Diamètre = ~ 1 à 2 nm / Longueur = $\sim 0,2$ à $5 \mu\text{m}$.

La deuxième catégorie (MWNT) est constituée de 2 à 40 feuillets de graphène, de structure turbostratique (empilement désorienté des couches de carbone). Les tubes sont concentriques. Les dimensions des enroulements (tubes) sont d'environ :

Diamètre : 2 à 25 nm et de Longueur : 20 à 80 μm .

La distance interfeuillets : 0,3 à 0,4 nm.



Ces nanotubes de carbone sont des nano-objets qui démontrent des propriétés mécaniques et électriques remarquables. Un nanotube de carbone est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier à section équivalente.

Leurs propriétés électriques, mécaniques et thermiques laissent entrevoir de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la microélectronique, des matériaux pour le stockage de l'hydrogène, des matériaux composites haute performance, des polymères conducteurs, des textiles techniques, ...etc. Ils sont ainsi utilisés dans l'aéronautique (aile d'avion), les équipements sportifs (raquette, vélo), l'électronique (diode, transistor ...), ...etc.

[Réf. : Myriam Ricau, Olivier Witschger, *Les nanomatériaux, Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention* ; INRS, Ed 6050, 2012].

Les boîtes quantiques ou quantum dot

Une **boîte quantique** ou **point quantique**, aussi connu sous son appellation anglophone de **quantum dot**, est une nanostructure de semi-conducteurs. Ces boîtes ont été identifiées pour la première fois, durant les années 1980, dans une matrice vitreuse par Alexei Ekimov(en) et dans une solution colloïdale par Louis E Brus. De par sa taille et ses caractéristiques, la boîte quantique se comporte comme un puits de potentiel qui confine les porteurs de charges (électrons et trous) dans les trois dimensions de l'espace, dans une région d'une taille de l'ordre de la longueur d'onde associée aux électrons (longueur d'onde de De Broglie), soit moins de quelques dizaines de nanomètres dans un semi-conducteur. Ce confinement donne aux boîtes quantiques des propriétés proches de celles d'un atome, raison pour laquelle les boîtes quantiques sont parfois qualifiées d'« atomes artificiels ».

Les boîtes quantiques suscitent beaucoup d'intérêts pour leurs potentialités d'être appliquées dans les domaines de l'électronique, l'amélioration des cellules de panneaux photovoltaïques, l'émission de différentes longueurs d'onde dans les LEDs (Diodes électroluminescentes quantiques), ...etc. Ils peuvent être utilisés en imagerie biologique dans le marquage et le suivi de cellules vivantes, imagerie sur l'animal vivant, microscopie fluorescente, ...etc. et dans l'imagerie médicale et le repérage de cellules.

Exemple : le sélénure de cadmium CdSe possède des propriétés de fluorescence ajustable par le contrôle de leur taille. Lorsqu'il est préparé sous la forme de grains nanométriques (nanocristaux), des effets quantiques apparaissent en raison des faibles dimensions des grains. Lorsque ces cristaux sont éclairés par une lumière blanche ou ultraviolette, ils émettent une fluorescence dont la couleur varie en fonction de leur composition et de leur diamètre (cette couleur varie du bleu au rouge).

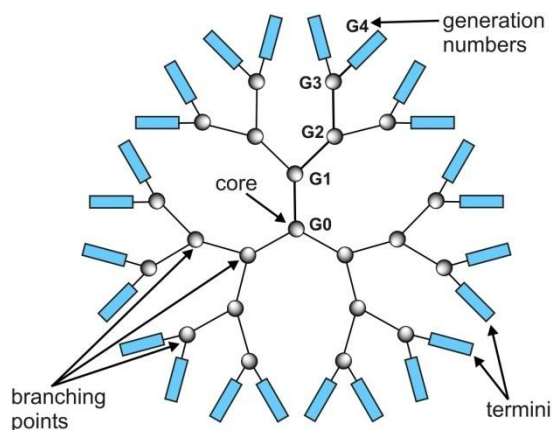
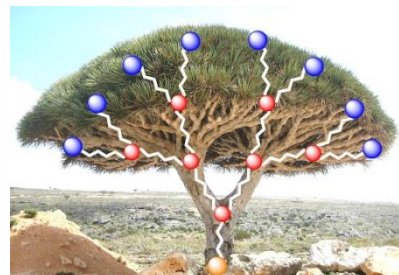
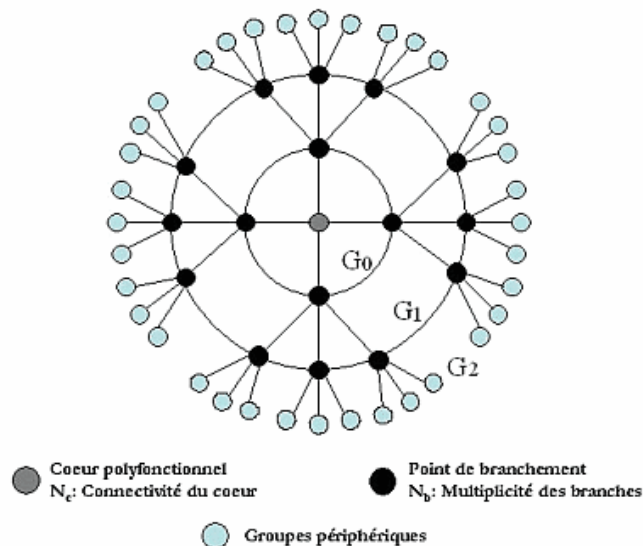
Les Dendrimères

Un **dendrimère** est une molécule dont la forme reprend celle des **branches d'un arbre**. Le nom vient du grec *dendron*, signifiant «**arbre**». En 1979, le premier dendrimère a été synthétisé par D.A. Tomalia et d'autres chercheurs de la Dow Chemical Company, et des dendrimères ont depuis été étudiés partout dans le monde.

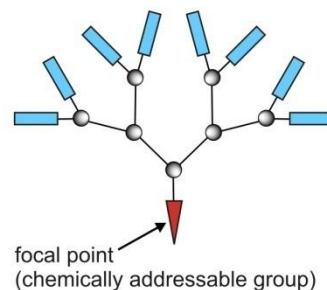
Les dendrimères sont des macromolécules de taille nanométrique caractérisées par une structure ramifiée tridimensionnelle. Ils sont apparentés à des polymères plurifonctionnels et possèdent des propriétés particulières de solubilité, viscosité, stabilité thermique, ...etc.

Ils adoptent en général une forme globulaire (globe). Les dendrimères offrent de nombreuses possibilités d'utilisation liées à leur topologie originale composée de trois régions spécifiques :

- Le cœur,
- Les branches formant la matrice dendritique,
- La périphérie constituée d'une multitude de groupes fonctionnels.



DENDRIMER



DENDRON

Les dendrimères peuvent intéresser les domaines de vectorisation et la libération contrôlée de principes actifs, la thérapie génique, la catalyse, les capteurs biologiques, ...etc.

Revêtements nanomodifiés

Les revêtements nanomodifiés sont inspirés du monde végétal. La surface de la feuille de lotus est recouverte par des nanocristaux de cire qui forment un réseau de minuscules piliers semblable à une planche cloutée. Les gouttes d'eau ne peuvent pas mouiller la surface et gardent leur forme sphérique sans s'étaler car elles sont soutenues par ces piliers. De même, les grains de poussière n'adhèrent pas (ne collent pas) et sont emportés à la première pluie. Fabriquer de telles surfaces artificielles, par bio-mimétisme (bio-simulation ou bio-copie) à l'aide de nanomatériaux est un enjeu industriel considérable tant les applications sont

nombreuses : vitres anti-salissures, peintures faciles à lessiver, revêtements antibactériens, ...etc.



Goutte d'eau millimétrique sur un substrat texturé hydrophobe : la goutte garde la forme d'une perle. La texture est un réseau de plots régulièrement organisés, ce qui confère au matériau ses couleurs.

X-. Enjeux au développement des nanomatériaux

Le développement des nanomatériaux fait émerger des enjeux importants tels que :

Une nécessaire maîtrise technologique

- caractériser à échelle nanométrique, pour une meilleure compréhension des phénomènes intrinsèques liés aux nanomatériaux,
- modéliser et simuler à échelle moléculaire voire sur des objets de dimensions plus importantes, à une échelle industrielle,
- disposer des méthodes et outils de mesure de l'impact technique des nanomatériaux, au sein des pièces dans lesquelles ils sont introduits.

Un intérêt venant de nouvelles fonctions

Des constantes relevant de l'utilisation des nanomatériaux se dégagent :

- l'exploitation de la miniaturisation permet d'obtenir des produits finis plus petits et d'agencer plus près des propriétés des nanomatériaux à valoriser afin de fournir de nouvelles fonctionnalités,

- le ratio surface/volume des nanomatériaux permet d'augmenter les performances et la sélectivité des produits dans lesquels ils sont introduits. Cette constante est stigmatisée dans une fiche thématique : celle dédiée à la catalyse,
- le développement des nanomatériaux repose sur une logique multi-matériaux : mélanges de matériaux organiques, inorganiques, polymères, métalliques,
- les nanomatériaux permettent d'envisager une réduction des coûts énergétiques,
- les nanomatériaux offrent des perspectives environnementales paradoxales : ils permettent de traiter la pollution à l'échelle moléculaire tout en n'étant pas évalué quant à leurs impacts sanitaires,
- les nanomatériaux peuvent à court terme être exploités dans une approche incrémentale afin d'améliorer les propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et thermiques des matériaux conventionnels.

Références

[Réf. : Myriam Ricau, Olivier Witschger, *Les nanomatériaux, Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesure de prévention* ; INRS, Ed 6050, 2012].

[Réf. : D. Carlac'h et Y. Hemery, *Etude prospective sur les nanomatériaux, Développement et Conseil, pour le compte de MINEFI/DIGITIP/SIMAP, mai 2004*].

[Réf. : E. Gaffet, *Elaboration des Nanomatériaux*, NanoMaterialsResearch Group / NRG UMR 5060, CNRS / UTBM – Site de Sévenans, F90010 Belfort Cedex] .

[Réf. : M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, *Les nanosciences, tome 1 : Nanotechnologies et nanophysique*, Collection Echelles, Editions Belin 2009].

[Réf. : Didier Noël, *Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique*, Collection Recherche et Développement EDF, 2014, Lavoisier, Paris ; ISBN : 978-2-7430-1504-6 ; ISSN : 1773-5300 ; www.editions.lavoisier.fr].

[Réf. : Marie-Thérèse Giorgio, *Nanoparticule, nano-objet, nanomatériau, matériau nanostructuré : définitions*, <https://www.atousante.com/risques-professionnels/nanoparticule-nano-objet-nanomateriau/>].

[Réf. : O. Bajjou, *Méthodes de synthèse des nanomatériaux*, Faculté des Sciences de Fes - Maroc].

Sites :

- The Virtual Journal of Nanotechnology,
Environment, Health and Safety
<http://www.icon.rice.edu/virtualjournal.cfm>

- Nanotechnology : Health and Environmental Implications,
An inventory of current research
<http://www.nanotechproject.org/inventories/ehs/>

- Safe Production and use of nanomaterials,
<http://www.nanosafe.org/>

Nanojournal.org [USA]

<http://www.nanojournal.org>

Site répertoriant les publications d'articles dans le domaine des nanotechnologies

Chemical Industry R&D Roadmap for Nanomaterials By Design: From Fundamentals to Function [USA]

http://www.chemicalvision2020.org/pdfs/nano_roadmap.pdf

Site Internet consacré à l'industrie Chimique. Le lien renvoie plus spécifiquement à une étude portant sur les enjeux des nanomatériaux pour l'industrie chimique

Nanomaterials Laboratory [Japan]

Etude prospective nanomatériaux

http://www.nims.go.jp/nanomat_lab/

Répertoire des groupes de recherche japonais en nanotechnologies et nanomatériaux

Nanotechnologies and nano-sciences, knowledge-based multifunctional materials and new production processes and devices [Europe]

<http://www.cordis.lu/fp6/nmp.htm>

Site Internet de la Commission Européenne dédié à la priorité thématique 3 du 6^{ème} PCRD consacré aux nanosciences et aux nanomatériaux

NANOFORUM [Europe]

<http://www.nanoforum.org/>

Source d'information européenne sur les nanotechnologies. Propose notamment un glossaire des nanotechnologies

Nanotechnologies and nano-sciences, knowledge-based multifunctional materials and new production processes and devices [Europe]

<http://www.cordis.lu/fp6/nmp.htm>

Site Internet de la Commission Européenne dédié à la priorité thématique 3 du 6^{ème} PCRD consacré aux nanosciences et aux nanomatériaux

Institute of Nanotechnology [UK]

<http://www.nano.org.uk/>

Institut britannique des nanotechnologies proposant des publications, des images nano, des liens et une bibliographie d'ouvrage et études

[Ref. : L'actualité Chimique, Le Journal de la Société Chimique de France, N° 417, Avril 2017]

[Ref. : J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd. NY, NY, 2001].

[Ref. : D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas, « Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, and Nanomedicine », Chem. Rev., vol. 110, 2010, p. 1857-1959 (DOI 10.1021/cr900327d)]