



# Nano ingénierie

## Premiers succès modestes

*Les matériaux fabriqués ou conçus avec la nanotechnologie ont enregistré ces dernières années leurs premiers succès tant attendus. L'ampleur est encore limitée, le nombre de matériaux et produits utilisables se compte sur les doigts d'une main mais la nouvelle est de bon augure. Cela veut dire que la nanotechnologie franchit ses premiers pas hors de la sphère de la recherche pure. Pourtant, les obstacles vers une production et commercialisation à plus grande échelle restent importants mais pas insurmontables. En témoignent certaines réalisations marquantes.*

**Bert Belmans, Rédacteur en chef Control & Automation Magazine**

La nanotechnologie est toujours considérée comme une des technologies cruciales qui changera l'aspect du 21<sup>ème</sup> siècle. On n'en remarque pas encore grand-chose dans la pratique. Pourtant, certains constructeurs – au capital important – ont déjà quelques succès à leur actif. Ils utilisent par-ci par-là des matériaux et techniques de fabrication à l'échelle nanographique afin de fabriquer par exemple des matériaux composites dotés de propriétés fortement améliorées comme une meilleure conductivité électrique, activité catalytique, dureté, résistance aux griffes et aux crasses et de meilleures propriétés autonettoyantes.

Dans le cadre spécifique de l'ingénierie et de l'instrumentation, il y a déjà des exemples de capteurs de gaz et d'équipement de monitoring

nettement plus sensibles que ceux recourant aux technologies classiques. En principe, tout ce qui est rejeté par une molécule peut être mesuré à la nanoéchelle. Ceci serait par exemple une excellente nouvelle pour l'industrie pharmaceutique et celle des semi-conducteurs dont le conditionnement des salles blanches dépend aujourd'hui de prises d'échantillonnage fastidieuses et d'analyses offline. L'application de la nanotechnologie peut par exemple aussi accroître l'activité de toutes sortes de catalyseurs, ce qui induit à son tour de meilleures cellules combustibles et des batteries plus légères et plus durables dans le processus de fabrication. Pour l'industrie de l'alimentation et des boissons, il existe déjà des matériaux qui empêchent l'adhésion de bactéries sur certaines surfaces traitées.

Même si ces exemples sont assez parlants, la commercialisation à l'échelle industrielle a encore un long chemin à parcourir, malgré deux décennies de recherche et de développement. Dès qu'un obstacle technologique est franchi, il s'ensuit une étude de faisabilité sur la production à échelle industrielle. Dans la plupart des cas, celle-ci se révèle négative. Selon les initiés, ce résultat est lié à une trop grande concentration de la recherche sur la technologie plutôt que sur la reproductibilité et les méthodes de production.

Pourtant, les premières nanoapplications à échelle commerciale voient le jour. Le bureau d'études de marché Cientifica estime que le chiffre d'affaires des sociétés proposant des produits fabriqués à partir d'un nanocomposant s'élève cette année à 106 milliards d'euros. D'ici 2015, ce chiffre pourrait grimper à 1 billion d'euros. Selon ce bureau, la nanotechnologie a dépassé le stade de mode et arrive à maturité comme 'opportunité de business'.

**Photo en haut:**

**En phase de recherche: une nouvelle génération de nanoagents moussants avec des propriétés d'isolation comparables à celle du vide. Les valeurs d'isolation de la mousse pourraient ainsi augmenter de 50% ou l'épaisseur de la couche de mousse pourrait diminuer de 50%. (photo: BASF)**



On retrouve les plus belles réalisations dans la technologie de matériaux. La production de nanotubes par la société wallonne Nanocyl (voir plus loin dans ce magazine) et toute une série de matériaux de BASF (voir photos) en sont un exemple. Ce géant chimique a déjà plusieurs cycles de production en cours et les premiers produits de consommation traités par nanotechnologie sont arrivés sur le marché ces dernières années. Des spécialistes confirment que bon nombre de programmes de développement sont en phase de démarrage de la commercialisation finale. Cependant, l'honnêteté nous oblige à dire qu'ils lancent ce message depuis plus de dix ans.

Et pourtant... Dans les années quatre-vingts du siècle dernier, il a fallu attendre longtemps la percée technologique tant annoncée de la biotechnologie. Celle-ci est finalement arrivée, notamment sous l'impulsion du monde universitaire. C'est l'analogie possible entre la biotechnologie et la nanotechnologie qui maintient l'intérêt des éventuels investisseurs. En effet, ce n'est certainement pas l'intérêt des investisseurs qui fait défaut. On escompte cette année 16 milliards d'euros d'investissement dans le monde entier. Tant les petites entreprises et jeunes pousses que les sociétés multinationales, les laboratoires réputés et les universités réussissent donc toujours facilement à trouver des fonds pour leur recherche. Et cela, malgré le fait que les technologies commercialisables n'arrivent qu'au compte-gouttes et semblent – du moins dans cette phase – le privilège de socié-



**En production: le liant COL.9, un matériau composite extrêmement dur issu de la nanoconception. Ce liant est à la base d'une peinture de façade que BASF fabrique et vend depuis le début de l'année 2008. La peinture étalée paraît plus longtemps neuve, elle est exempte de griffes, rejette les crasses et continue à respirer. Sur la photo, Dr Franka Tiarks et Dr Jörg Leuninger, tous deux chercheurs chez BASF dans le domaine des polymères d'anoblissement. L'avantage pour le consommateur: il doit moins sou-**  
**tenir ses murs. (photo: BASF)**

tés comme BASF ou DuPont qui disposent de vastes installations de recherche. Néanmoins, les instances publiques semblent également manifester de l'intérêt. Aux Etats-Unis, la principale force unifiante était et reste la National Nanotechnology Initiative (NNI), un programme de recherche et de développement à long terme qui coordonne les activités nanotechnologiques de 22 départements du gouvernement américain. Depuis la création de la NNI, plus de 40 pays ont déjà annoncé des programmes nanotechnologiques prioritaires, parmi lesquels le Japon, l'Allemagne, le Taiwan et la Corée.

### Des propriétés de matériau nettement meilleures

Qu'est-ce qui rend la nanotechnologie tellement intéressante pour l'ingénierie – du moins au niveau de la technologie du matériau? Réponse: le rapport inversé entre la taille des particules et la surface des matériaux. Les nanoparticules au niveau quantique ont en effet une surface disponible particulièrement grande en comparaison aux matériaux classiques. Cela veut dire que pour une surface égale, le matériau fabriqué par nano-ingénierie présentera un poids beaucoup plus petit. Aux Etats-Unis, le GRC, le centre de recherche central de General Electric, travaille à cet égard sur un matériau céramique pour moteurs d'avion. Puisque le moteur est plus léger, l'avion consomme moins de carburant. Ce type d'application de la nanotechnologie rapproche le seuil de rentabilité de la commercialisation.

D'autre part, de nombreux nanomatériaux – dont les métaux, les oxydes métalliques, toutes sortes de silices, des types d'argile et de nouvelles liaisons de carbone – affichent des propriétés physiques qui dépassent de loin les caractéristiques de leurs pendants macroscopiques. Ce même GRC a par exemple un programme de recherche sur les alliages de nanométaux, qui doivent rendre le même moteur d'avion insensible aux températures excessivement élevées. Cela veut dire que le moteur fonctionne plus efficacement, ce qui se traduit par une consommation de carburant encore plus faible. "Nous faisons aussi de la recherche sur les nanomatériaux pour l'énergie éolienne et solaire. Des pales plus petites peuvent mieux capter le vent et des cellules solaires de nanoconception captent plus de lumière du soleil. Cela peut accélérer, à terme, la rentabilité de ces productions d'énergie alternative" remarque Todd Hartman du centre GRC dans la revue américaine Control Engineering.

### Des nanotubes de carbone

La nanotechnologie suscite les plus grandes attentes dans la sphère médicale. Cela semble évident car la technologie médicale suppose par définition des marchés de masse et de gigantesques chiffres d'affaires. Les marchés industriels n'affichent pas la même taille. Pourtant, c'est précisément sur le plan industriel que la nanotechnologie enregistre ses premiers succès et

## Pistes de production

Il existe un éventail de méthodes disponibles ou en développement pour fabriquer des nanoparticules de différents matériaux. En général, six méthodes sont couramment utilisées pour la fabrication de nanoparticules – d'un diamètre d'environ 1 à 100 nanomètres - de tous types de métaux.

- Les méthodes à arc de lumière plasma et hydrolyse de flamme (parmi lesquelles l'ionisation de flamme), utilisant un plasma à haute température ou un réacteur d'ionisation de flamme (avec des méthodes tant de gaz que de gouttes dans la particule)
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou chemical vapor deposition) : un matériau de base s'évapore, puis se condense sur une surface, en général dans des conditions de vide
- Les techniques de dépôt électrolytique : des substances spécifiques sont retirées de manière très contrôlée d'une solution afin de former une nanocouche de surface
- La synthèse sol-gel, une méthode chimique humide par laquelle des nanomatériaux d'une grande pureté et homogénéité peuvent être synthétisés à des températures plus faibles et dans des conditions plus douces qu'avec les méthodes concurrentielles à haute température. (La piste anorganique ou 'colloïdale' utilise comme matériau de base des sels de métaux dans une solution aqueuse - comme le chlorure, le nitrate d'oxychlorure ; la piste métal-organique ou 'alcoxyde' utilise des alcoxydes de métal dans des solvants organiques)
- le bris mécanique dans des broyeurs à billes : des matériaux de base traditionnels (comme les oxydes de métal) sont finement brisés à l'aide de broyeurs à billes traditionnels à grande énergie
- L'utilisation des nanomatériaux rencontrés dans la nature : certains matériaux rencontrés dans la nature, comme les zéolites, peuvent être synthétisés et modifiés avec une chimie conventionnelle afin de produire des nanoparticules. <<



quasi exclusivement dans la technologie de matériaux. Les nanotubes, les composites et la céramique en sont des exemples.

Le nanotube de carbone est une structure de matériau spéciale à l'échelle nanométrique qui suscite pas mal d'intérêt. Après un travail révolutionnaire réalisé par des chercheurs chimistes de la Houstons Rice University au début des années nonante, il existe aujourd'hui une pléthore de programmes dans les universités et les entreprises. Citons à titre d'exemple Hyperion Catalysis International, Carbon Nanotechnologies, Showa Denko, Mitsui, le National Institute of Advanced Industrial Science and Technology japonais et le Tokyo Institute of Technology. Toutes ces organisations cherchent assidûment des pistes de commercialisation (voir encart) pour les méthodes rentables, afin de produire spécifiquement des nanotubes de carbone. En Belgique aussi, Nanocyl, une société wallonne, effectue un travail de précurseur avec la production de nanotubes.

Les nanotubes de carbone sont des cylindres sans soudure composés d'atomes de carbone, disposés simplement de manière hexagonale. Ils sont fermés des deux côtés par des bouchons de fermeture semi-ronds. Le diamètre des nanotubes est mesuré en dixièmes de nanomètre. Ils sont fabriqués en monoparois (single-wall nanotubes ou SWNT) ou en multiparois (multi-wall nanotubes ou MWNT). En général, les nanotubes en carbone présentent une superficie allant jusqu'à 1.500 m<sup>2</sup>/g et une densité de 1,33-1,40 g/cm<sup>3</sup>. En fonction de leur structure, ils peuvent faire office de conducteur ou semi-conducteur pour l'électricité et la chaleur. Ils ont une stabilité thermique et chimique excessivement élevée, ils sont très élastiques (avec un module d'élasticité de l'ordre de 1000 Gigapascal) et supportent 10 à 30% d'extension avant de rompre.

Leur caractéristique la plus appréciée est probablement leur force de traction, qui peut s'élever à plus de 65 GPa (avec une valeur annoncée de pas moins de 200 GPa). Une comparaison souvent citée: la force de traction des nanotubes en carbone est 100 fois supérieure à celle de l'acier, avec seulement un sixième de son poids. Ces surprenantes propriétés de matériau ouvrent théoriquement la porte à d'innombrables applications industrielles.

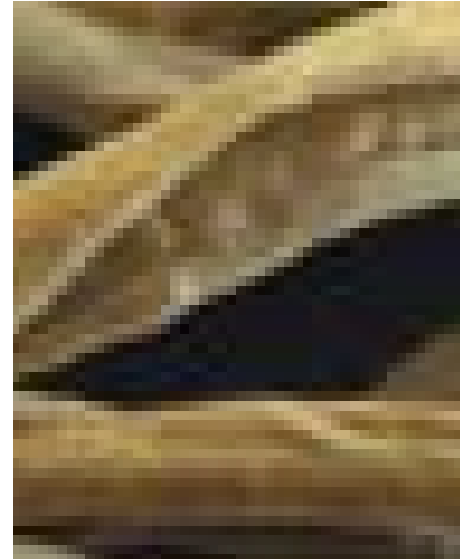
Ce n'est plus la barrière technologique mais la méthode de production des nanotubes qui constitue aujourd'hui l'obstacle à franchir. Les chercheurs examinent plusieurs pistes de production concurrentielles pour fabriquer les nanotubes de carbone de manière rentable et en série. Le principal défi consiste à fabriquer des nanotubes ayant des dimensions prédictibles et cohérentes, avec un degré de pureté acceptable et un minimum de défauts structurels. Et c'est là que le bât blesse: chaque défaut structurel peut radicalement modifier le comportement attendu des nanoparticules.

Aujourd'hui, les nanotubes de carbone sont déjà intégrés dans toutes sortes de liants, parmi lesquels des uoropolymères comme l'éthylène tétra uoroéthylène (ETFE) et le poly uorure de vinylidène (PVDF), afin de produire des

**En phase de recherche:** des chercheurs de BASF travaillent sur des piles à combustible miniatures à base d'hydrogène pour des appareils électroniques comme des GSM, des portables ou des lecteurs CD. Le stockage de l'énergie extraite de l'hydrogène pose toutefois un problème. Les nanotubes à base de MOF (Metal Organic Frameworks) sont une piste de ré exion. (photo: BASF)



**En production:** une surface de fibre de laine de bois recouverte de nanoparticules. La fibre de laine de bois est utilisée pour la fabrication de textile technique, par analogie aux propriétés de répulsion d'eau et de poussière de la eur de lotus. Elle comprend tellement de nanoparticules qu'aucune particule de crasse ou d'eau ne peut passer. (photo: BASF)



**En production:** Z-Cote, un oxyde de zinc spécial ajouté aux crèmes solaires. La nanopoudre fait office de filtre à large spectre contre les rayons UVA et UVB nocifs. (photo: BASF)

matériaux composites ultralégers d'une exceptionnelle résistance - offrant d'autres avantages fonctionnels par rapport aux matériaux conventionnels - et de réaliser des membranes fines, des fibres, des mousses et des revêtements sophistiqués. De tels matériaux composites avancés trouvent déjà un marché (restreint) dans le secteur automobile, l'électronique et le traitement de matériaux. Les constructeurs utilisent le matériau surtout lorsqu'un contrôle très précis

de l'électricité statique est requis ou lorsqu'il faut assurer une meilleure résistance chimique, une plus grande barrière contre la perméation chimique, des propriétés lubrifiantes inhérentes ou une meilleure résistance contre la perte de revêtement. Des recherches ont également lieu sur leur fonction en tant que composant principal dans les futurs capteurs, appareils électroniques et optiques, catalyseurs, batteries et piles à combustible sophistiqués. Il a par exemple



été démontré dans les piles à combustible que l'utilisation de nanotubes de carbone améliore le fonctionnement des piles à combustible industrielles tout en réduisant sensiblement la quantité nécessaire de catalyseur au platine.

## Composites polymères

Outre les nanotubes de carbone, des nanoparticules de toutes sortes d'autres matériaux sont utilisées comme additifs dans la production de matériaux composites sophistiqués. En mélangeant de petites quantités de nanoparticules à des résines polymères, les matériaux composites qui en résultent affichent de meilleures propriétés, comme une conductibilité électrique, une activité catalytique, une dureté et une résistance aux griffes, un effet retardataire d'incendie, une paroi de diffusion et même des propriétés autonettoyantes (ou facilitant le nettoyage) et antimicrobiennes. DuPont, BASF, Evonik (anciennement Degussa), Toyobo et d'autres prennent des initiatives dans ce sens.

L'utilisation de nanoparticules comme additifs fonctionnels permet d'utiliser des charges beaucoup plus petites par rapport aux additifs conventionnels. Un nanocomposite comprend ainsi en général seulement 3 à 5 % de nanoparticules d'argile ou d'autres nanoparticules, alors qu'il faut généralement rajouter aux composites traditionnellement renforcés 20 à 40 % de charges de la taille du micromètre comme du talc, du mica, du carbonate de calcium, de l'amiante, du graphite et toutes sortes d'oxydes. De telles vitesses de charge relativement élevées induisent des compromis tels qu'un polymère moins pur (l'ajout de particules de la taille du micromètre entraîne une perte de transparence par diffusion de la lumière), une plus grande fragilité et une plus grande densité. Ceci n'est pas le cas lors de l'utilisation de petites proportions de nanoparticules.

## Céramique avancée

La céramique de grande qualité est habituellement fabriquée à partir de poudres d'un diamètre de particule d'un peu moins d'un micromètre, soit 1.000 nanomètres. Bien que les pièces en céramique résistent généralement aux températures élevées et à la corrosion, elles sont très fragiles et difficiles à utiliser. Les années précédentes, des améliorations ont été obtenues en fabriquant de la céramique à partir de poudres présentant des particules nettement plus petites – disons d'un diamètre de 100 nanomètres ou moins. On utilise ainsi des nanopoudres d'oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>B<sub>2</sub>) et d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comme composant dans la céramique structurelle afin d'améliorer la solidité et la résistance contre les fissures et écaillages. Une telle céramique améliorée trouve progressivement son application dans un équipement industriel exposé à des températures élevées, des conditions d'utilisation agressives et une énorme usure comme les pièces de pompe, les outils de coupe et moules d'extrusion, les roulements et bourrages, les filtres et membranes à

haute température, les matériaux résistants au feu, les catalyseurs, les capteurs sophistiqués, les composants électroniques et composants de moteurs de voiture.

L'utilisation de poudres nanocéramiques offre encore un autre avantage. Des études montrent que la possibilité de réduire la taille de particule du matériau initial à environ 20 nanomètres abaisse de 1.400°C à 1.100°C la température de frittage pour l'oxyde de zirconium, vu la forte relation qui existe entre la température de frittage et la taille des particules.

## Produits de consommation

Les constructeurs de filtres solaires, de cosmétique et d'autres produits de soins personnels ont découvert que l'utilisation de nanoversions d'additifs habituels peut améliorer l'efficacité et le pouvoir d'attraction esthétique de nombreux produits par rapport aux formules traditionnelles. Avec l'arrivée de méthodes de production et d'utilisation 'plus abordables' des nanoparticules des simples bloqueurs UV à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et d'oxyde de zinc (ZnO), les fabricants de filtres solaires peuvent par exemple utiliser ces nouveaux moyens de blocage UV à large spectre pour fabriquer des lotions transparentes, esthétiquement supérieures aux crèmes d'un blanc opaque qui sont la marque des surfeurs et sauveteurs. On utilise ainsi des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pour donner un effet UV bloquant aux vernis, fibres textiles et films d'emballage. Merck fabrique des nanoparticules qui améliorent l'aspect des plis. Cela donne l'impression que le pli n'est pas aussi profond qu'avant (ou qu'il a complètement disparu).

## Applications (photo)catalytiques

Le développement de catalyseurs super efficaces profite de l'énorme avantage de surface des nanoparticules. Des nanoparticules en or sont par exemple utilisées pour améliorer des processus d'oxydation à basses températures, parmi lesquels l'oxydation du monoxyde de carbone dans un flux d'hydrogène, l'oxydation sélective de propène en propylène et l'oxydation de produits chimiques contenant de l'azote.

Il en va de même pour l'exposition à la lumière ultraviolette (UV). Dans ce cas, des substances photocatalytiques comme la forme anatase du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) assurent la forte absorption du rayonnement UV. En présence d'eau, d'oxygène et de lumière UV, ces substances génèrent des radicaux libres qui décomposent des substances chimiques indésirables et réduisent les forces d'adhésion qui stimulent le dépôt de la crasse et des algues sur diverses surfaces. Cet effet photocatalytique est utilisé pour des applications commerciales comme l'épuration de l'eau et de l'air ou pour conférer à diverses surfaces des propriétés autonettoyantes, antimicrobiennes et de répulsion d'algues. Il est par exemple utilisé pour décomposer la suie sur les murs des tunnels routiers au Japon. <<

*Avec tous nos remerciements à Dechema*

## Capteurs de gaz et autres appareils d'analyse

En vue de développer des capteurs de gaz et autres appareils d'analyse extrêmement sensibles, les chercheurs se concentrent fortement sur l'exploitation optimale de la surface exceptionnelle et l'amélioration de la réactivité et des caractéristiques catalytiques des nanomatériaux. Les capteurs destinés à l'inspection de la qualité alimentaire, l'amélioration de la détection de maladies et la surveillance d'éventuels dangers chimiques, biologiques, radiologiques et nucléaires ne sont que quelques exemples.

Les capteurs de gaz à oxydes métalliques moins fragiles (par exemple avec des nano-oxydes de zinc, étain, titane et fer) s'appuient sur un changement de la conductivité électrique à la surface du capteur lorsque celui-ci entre en contact avec le gaz à analyser. L'utilisation de nanoparticules des principaux matériaux peut sensiblement accroître la sensibilité de détection des gaz, la sélectivité et le temps de réaction en augmentant la surface réactive au point de sonde.

Le problème est double: le comportement des surfaces de capteur dotées de nanomatériaux et le manque de toute forme de standardisation. Lorsqu'un capteur réagit par exemple à la présence d'un gaz toxique, le processus de réaction se joue à l'échelle moléculaire. Cela sort du terrain d'action de toute technique de mesure existante. Cette réaction doit être convertie d'une manière ou d'une autre en un signal électrique quantifiable et stable, converti à son tour en un flux d'information utilisable. La société américaine Nanomix a déjà fortement progressé dans ce domaine.

Le second obstacle est le manque de toute forme de standardisation. En tant que science, la nanotechnologie ne connaît aucune forme de normalisation ou de standardisation. Avant de pouvoir passer à une production à l'échelle industrielle, il faut instaurer des règles pour des aspects comme la reproductibilité, la précision des répétitions et la vérification. D'autres questions non résolues portent sur la sécurité: comment protéger le personnel de production contre les nanoparticules qui se libèrent? Comment réagit le corps? Quelle est la durée de vie des nanomatériaux? Comment les détruire en toute sécurité? L'IEEE et la Nanelectronics Standards Roadmap Initiative aux États-Unis fournissent un travail remarquable à cet égard. <<