

I.1 Introduction :

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Ils sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère. On distingue les nanotubes de carbone simple-feuillet (SWNT ou SWCNT, pour Single-Walled (Carbone) Nanotubes). Et multi-feuillets (MWNT ou MWCNT, pour Multi-Walled (Carbone) Nanotubes).

La conductivité électrique et la conductivité thermique et résistance mécanique des nanotubes de carbone sont remarquablement élevées dans leur sens longitudinal. Ils font partie des produits issus des nanotechnologies actuellement utilisés et commercialisés dans différents domaines.

I.2 Historique :

En 2006, un éditorial de Marc Monthieux et Vladimir Kuznetsov du journal Carbone a décrit l'intéressante et pourtant méconnue origine des nanotubes de carbone. Une très grande partie des revues de toute nature attribuent, à tort, la découverte de tubes nanométriques composés de feuillets de graphite à Sumio Iijima (NEC) en 1991. Bien que ses publications aient marqué le point de départ de l'intérêt pour ces structures, Sumio Iijima n'a pas été en fait le premier à observer un nanotube de carbone (voir plus bas), mais de toute façon, il serait impossible de savoir qui a été le premier à en créer. En effet, dès la découverte du feu il y a environ 500 000 ans, il s'en produisait déjà (en infime quantité) dans la suie des foyers, où, fractionnées sous l'effet de la chaleur, les molécules de carbone voient leurs atomes se recombinaisonner d'innombrables façons, donnant naissance tantôt à de minuscules gouttes amorphes, tantôt à des nanostructures géodésiques

La première observation réelle de nanotubes semble dater de 1952, année où Radushkevich et Lukyanovich ont publié des images claires de tubes de carbone d'environ cinquante nanomètres de diamètre dans le Journal of Physical Chemistry (soviétique). Cette découverte ne s'est pas répandue, l'article étant publié en russe, les scientifiques de l'ouest n'ayant plus à cause de la guerre froide un accès que restreint aux publications de l'Académie des sciences d'URSS car elles n'étaient plus traduites en anglais.

Comme on l'a dit, des nanotubes de carbone furent produits bien avant cette date, mais c'est l'invention du microscope électronique en transmission qui rendra possible la visualisation directe de ces structures.

Les nanotubes de carbone furent donc produits et observés sous différentes conditions, bien avant 1991. Un article d'Oberlin, Endo et Koyama publié en 1976 montre clairement des fibres de carbone creuses (hollow carbon fibres) de taille nanométrique, obtenues à partir de méthodes CVD⁸. De plus, les auteurs montrent une image en MET d'un nanotube constitué d'une seule paroi. Plus tard, Endo a considéré que cette image était celle d'un nanotube monofeuillet.

En outre, en 1979, John Abrahamson présenta des preuves de l'existence des nanotubes de carbone à la 14^e Conférence biennale du Carbone de l'université d'État de Pennsylvanie. Lors de la conférence, les nanotubes de carbone furent décrits comme des fibres de carbone produites sur une anode de carbone après formation d'un arc électrique. Les caractéristiques

Chapitre I : Généralité sur les nanotubes de carbone

de ces fibres étaient données, ainsi que des hypothèses sur leur croissance en milieu azoté à basse pression.

En 1981, un groupe de scientifiques soviétiques publia les résultats de la caractérisation chimique et structurale de nanoparticules de carbone produites par dismutation thermocatalytique de monoxyde de carbone. En utilisant des images MET et aux rayons X, les auteurs suggérèrent que leurs « cristaux tubulaires multi-couche de carbone » étaient formés par enroulement de couches de graphène en cylindres.

De plus, ils supposèrent que durant cet enroulement, plusieurs dispositions du réseau hexagonal du graphène étaient possibles. Ils envisagèrent deux possibilités : une disposition circulaire (nanotubes de type « fauteuil ») et une disposition en spirale (nanotubes chiraux).

En 1993, Sumio Iijima et Donald S. Bethune d'IBM en Californie réussissent indépendamment à synthétiser des nanotubes monofeuillets.

Si Iijima obtient ses nanotubes monofeuillets en phase gazeuse, Bethune utilise quant à lui une technique de covaporisation de carbone et de cobalt.

Depuis, différentes méthodes de synthèse spécifiques ont été mises au point et ont permis l'étude en laboratoire de la structure et des propriétés physiques et chimiques de ces objets. Ces recherches ont pris un essor extraordinaire tant sont spectaculaires à la fois la structure de cet objet et ses propriétés dans différents domaines allant de la mécanique à la nanochimie en passant par la nanoélectronique et les effets de pointe sous champ électrique.

I.3 Le carbone :

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire et le sixième plus abondant dans l'univers, bien qu'il ne soit que dixième au niveau de l'abondance terrestre.

La plupart du temps sous forme de composés, et dans l'atmosphère, sous forme de CO₂, CO et de méthane.

Il y a trois isotopes : C12 (98,89 %), C13 (1,11 %) et des traces de C14.

I.3.1 Le graphite

Le graphite est un minéral noir friable utilisé depuis des siècles pour l'écriture (encre de Chine, crayon à mine). La structure du graphite est constituée d'un empilement de plans, chacun étant constitué d'un pavage régulier d'hexagones en nid d'abeilles. Chaque atome de carbone est relié dans le plan des hexagones à trois atomes voisins par des liaisons faisant entre elles des angles de 120°. Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de 0,142 nm.

Les atomes sont au contraire faiblement reliés aux atomes des plans voisins, et la distance entre plans d'hexagones est de 0,34 nm. Cette structure a une densité d'un tiers plus faible que celle du diamant et définit le graphite comme un solide très anisotrope, quasi bidimensionnel car les plans faiblement reliés glissent facilement les uns par rapport aux autres. [Michael BOZLAR 2009]

Le graphite peut être disponible naturellement ou synthétisé.



Figure I.1 : (A) Structure du graphite (B) Photo de graphite.

I.3.2 Le diamant :

Le diamant est la matière la plus dure qui ce soit. C'est un minéral transparent qui n'a été identifié qu'à la fin de XVIIIe siècle comme une forme cristalline du carbone. Il consiste en des atomes liés comme indiqués sur la Figure 1.2. Les liaisons C-C ont pour longueur 1,514 Å. Le diamant est thermodynamiquement instable par rapport au graphite, mais la transformation diamant-graphite est extrêmement lente en conditions standards. Il y a principalement trois sortes de diamant : naturel, synthétique et fabriqué par CVD. Comme le graphite, le diamant possède également une autre forme cristalline métastable : il s'agit d'une forme hexagonale. Il a un haut indice de réfraction de la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet.

Du point de vue mécanique, le diamant est considéré comme la matière naturelle la plus dure que l'on connaisse. Sa densité $\rho = 3,52 \text{ g/cm}^3$ est 56 % plus élevée que celle du graphite.

Cette matière est isolant électriquement, mais c'est un très bon conducteur thermiquement.

Le diamant est utilisé en joaillerie bien-sûr, mais aussi abondamment dans l'industrie en raison de ses excellentes propriétés mécaniques (par exemple : outils de coupe). [Michael BOZLAR2009]

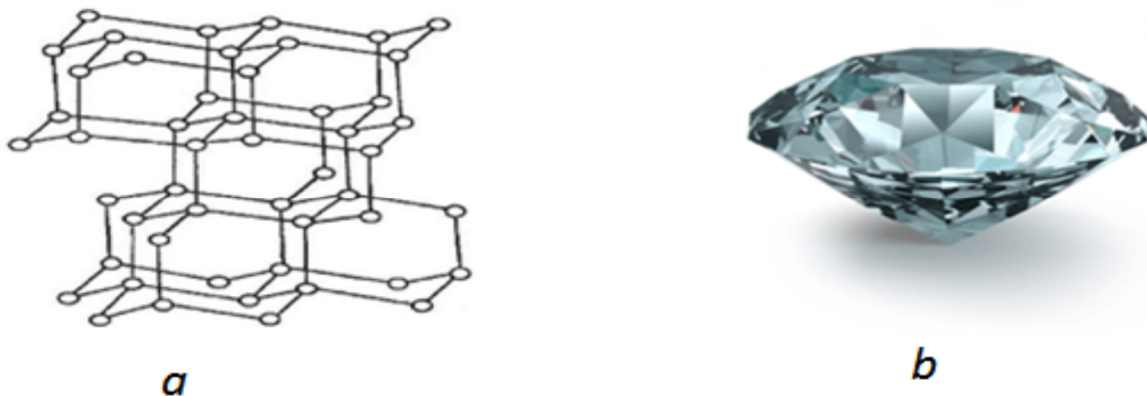


Figure I.2 : (A) Structure du diamant (B) Photo de diamant

I.3.3 Les nouvelles formes du carbone (Les fullerènes) :

« Fullerène » est un nom générique donné à une molécule de carbone de forme sphérique. La découverte de cette molécule en 1985 par Richard Smalley, Harold Kroto et Robert Curl, leur a valu la distinction du prix Nobel de chimie en 1996. Elle doit son nom à l'architecte

Chapitre I : Généralité sur les nanotubes de carbone

Américain Richard Buckminster Fuller, créateur du concept de géode. Les fullerènes sont formes alternativement d'hexagones et de pentagones. Le nombre de pentagones est strictement égal à 12, alors que le nombre d'hexagones est arbitraire mais pair [Michael BOZLAR 2009]

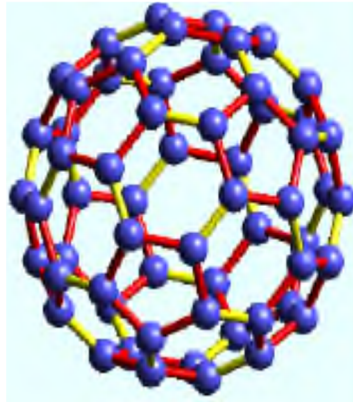


Figure I.3 : Fullerène C60

Les liaisons C-C communes à un hexagone et un pentagone sont représentées en rouge, les liaisons communes à deux hexagones sont représentées en jaune dans la figure I.4.

En coupant en deux parties égales le C60 et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure (cf. Figure), on peut construire le C70 (25 hexagones, 12 pentagones) et le C80 (30 hexagones, 12 pentagones). Figure I.5 Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge.

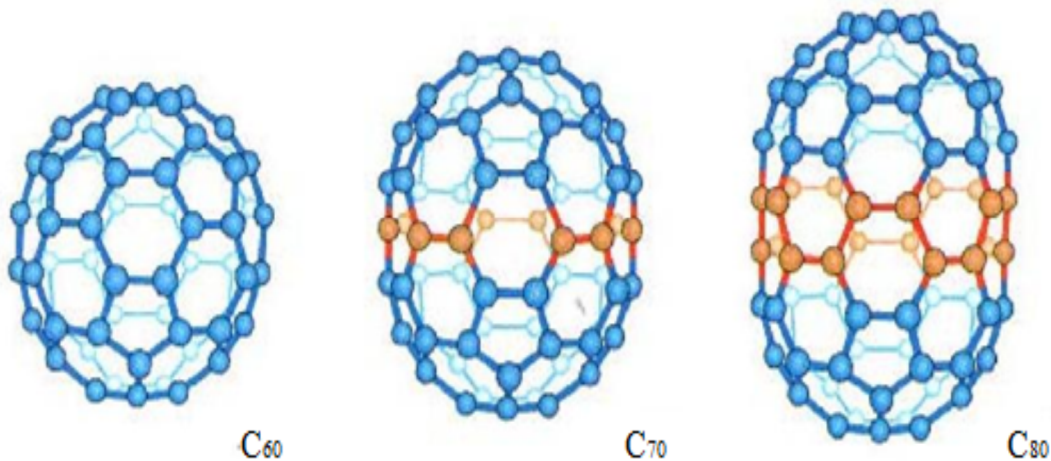


Figure I.4 : Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge.

En ajoutant encore des carbones, on arrive à un fullerène allongé avec plusieurs centaines à plusieurs millions d'hexagones et 12 pentagones : on obtient un nanotube de carbone. [Michael BOZLAR 2009]

I.4 Structure :

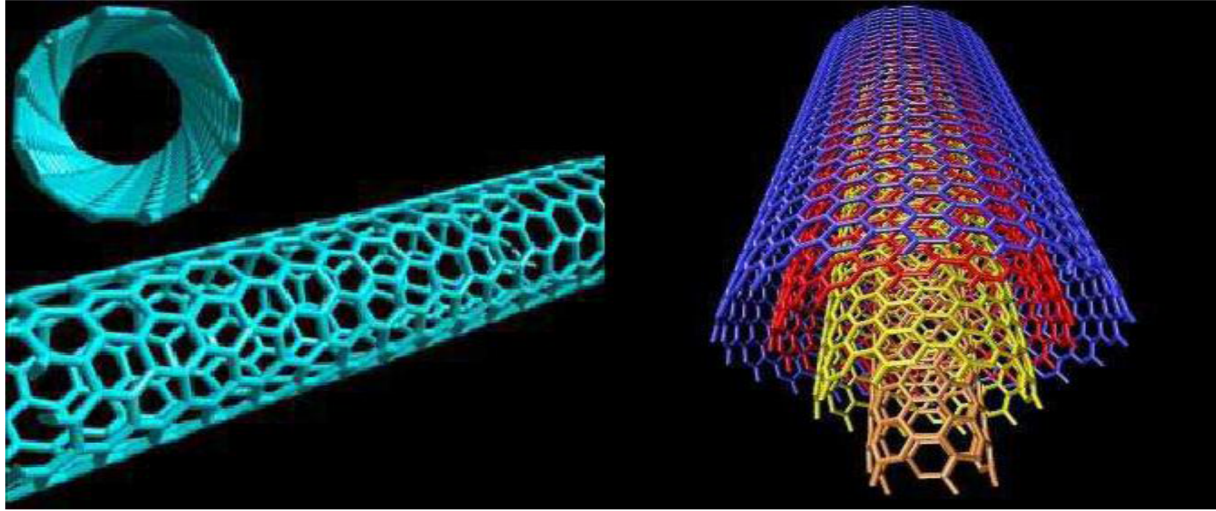


Figure : I.5 : un nanotube de carbone monofeuillet et multifeuillet

Il existe deux types de nanotubes de carbone :

- les nanotubes de carbone monofeuillet, (en anglais single-walled carbon nanotubes, SWNT ou SWCNT) ;
- les nanotubes de carbone multifeuillet, (multi-walled carbon nanotubes, MWNT ou MWCNT).

On parle aussi de nanotubes de carbone double-feuillets (double-walled carbon nanotubes, DWNT ou DWCNT) aux propriétés à mi-chemin entre les deux types précédents.

Un SWNT non supporté a un diamètre compris entre 0,44 et 6 nanomètres pour une longueur variable, pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres

I.4.1 Nanotubes de carbone monofeuillet (SWNT, single-walled nanotubes) :

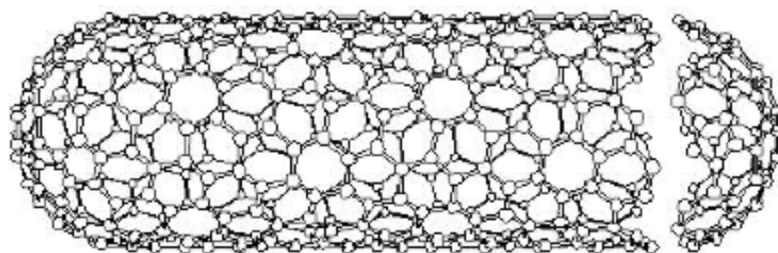


Figure I.6 : Nanotube de carbone (SWNT°)

La structure d'un nanotube de carbone monofeuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé ou non à ses deux extrémités par une demi-sphère. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé chiralité, qui fixe la structure du nanotube. La chiralité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants.

➤ Enroulement :

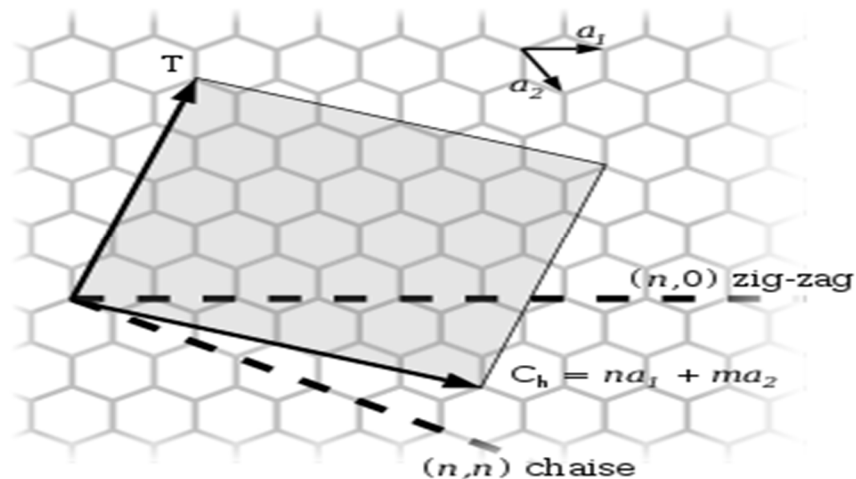


Figure I.7 : Le nanotube monofeuillet peut être modélisé par l'enroulement

Le nanotube monofeuillet peut être modélisé par l'enroulement d'une feuille de graphène sur elle-même. Cette feuille de graphène présente une structure de type nid d'abeille, dont on peut donner deux vecteurs directeurs, a_1 et a_2 . On définit ensuite le vecteur de chiralité, C_h , axe selon lequel le graphène s'enroule pour former le nanotube. Ce vecteur peut donc être décomposé en deux composantes, selon les vecteurs a_1 et a_2 . Soient m et n les scalaires tels que $C_h = n a_1 + m a_2$.

Selon la valeur de ces deux scalaires, trois types d'enroulements, donc trois types de nanotubes peuvent être décrits :

- si $m = 0$, le nanotube a une structure de type « zig-zag » ;
- si $m = n$, le nanotube a une structure de type « chaise » ;
- dans tous les autres cas, le nanotube est « chiral ».

Ces différences de chiralité donneront aux nanotubes de carbone des propriétés différentes. Notamment, en ce qui concerne les propriétés électriques. Un nanotube de carbone de type « chaise » possède un comportement électrique métallique par exemple. D'autres chiralités ont des comportements semi-conducteurs.

➤ Extrémité :

On obtient ainsi un tube ouvert à ses deux extrémités, il reste donc à le fermer. Pour cela il faut introduire des défauts de courbure dans le plan de graphène, il s'agit ici de pentagones.

Ces pentagones introduisent une courbure de 112° dans le feuillet et les lois mathématiques d'Euler montrent qu'il faut un minimum de douze pentagones pour fermer le feuillet (soit six pentagones à chaque extrémité du tube). Les études montrent que la molécule de C_{60} contient justement douze pentagones et vingt hexagones : il s'agit donc du plus petit fullerène possible. Cependant, alors qu'une distribution théorique régulière de ces pentagones donne une forme hémisphérique, on observe le plus souvent une pointe de forme conique.

I.4.2 les nanotubes de carbone multifeuillet, (multi-walled carbon nanotubes, MWNT ou MWCNT) :

Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multi-feuillets :

- le modèle poupée russe : les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques ;
- le modèle parchemin : un seul feuillet de graphène est enroulé sur lui-même, comme une feuille de papier.

La distance de feuillet à feuillet est de 0,34 nm.

I.5 Propriétés :

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module de Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes mono-feuillets ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (angle d'enroulement de la feuille de graphène).

Ces propriétés extraordinaires sont cependant à modérer car ces objets de taille nanométrique ne sont jamais utilisés seuls mais dispersés dans une matrice hôte. Le composite ainsi formé verra ses propriétés mécaniques, électriques, thermiques, etc., changer en fonction du taux d'incorporation et de la qualité de la dispersion. Par exemple, une matrice polymère diélectrique verra sa conductivité électrique augmenter à la suite de l'ajout de nanotube de carbone si le seuil de percolation électrique est dépassé. L'intérêt majeur du nanotube de carbone est son très haut facteur de forme (ratio diamètre sur longueur). Cette forme particulière permet de changer les propriétés d'une matrice hôte avec des taux infimes de nanoparticules. Le taux de nanotubes de carbone dans un composite final dépasse rarement le pourcent massique.

I.5.1 Propriétés mécaniques :

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles car l'énergie des liaisons C-C est très forte. Leur géométrie hexagonale permet d'avoir une répartition uniforme des contraintes et des déformations. Des calculs théoriques ont permis de connaître approximativement la valeur du module d'Young axial pour un SWNTC. Ces valeurs sont comparables à celle du module d'Young tangentiel pour un feuillet de graphène (environ 1,2TPa)

D'autres mesures furent réalisées, en utilisant la microscopie à force atomique (AFM).

Elles donnèrent un module d'Young de 1,3TPa pour les MWCNTs et de 1,0 TPa pour les SWCNTs.

La flexibilité du feuillet graphène permet d'avoir des nanotubes de carbone très flexibles.

Du fait de ces propriétés, voici quelques applications actuellement étudiées dans la Littérature :

- Forte résistance de traction utilisée pour renfort de fibre ou matériau.
- Grande élasticité utilisée pour pointe pour la microscopie à champ proche. [Pacchini Sebastien 2008]

Chapitre I : Généralité sur les nanotubes de carbone

I.5.2 : Propriétés thermiques :

La conductivité thermique théorique des nanotubes de carbone a été calculée dans le sens longitudinal pour un SWNT armchair [16] à température ambiante. Une valeur voisine de 6600 W.m-1.K-1 a été obtenue mais la structure des nanotubes était alors supposée sans défaut. [16] ont démontré que les défauts altéraient fortement cette grandeur qui peut alors chuter de plus de 50 % si les calculs les prennent alors en considération.

C'est avec ces valeurs théoriques « corrigées » que les valeurs expérimentales sont les plus cohérentes. [16] ont respectivement mesuré des conductivités de 3 000 et 2 069 W.m-1.K-1 pour des MWNT de diamètres compris entre 14 et 9,8 nm.[16] ont d'ailleurs tiré la conclusion que cette conductivité augmentait à mesure que le diamètre du tube isolé diminuait. Cependant, ces valeurs impressionnantes de conductivité thermique (égales voir supérieures à celle du diamant pur entre 2000 et 2500 W.m-1.K-1) chutent lorsque celles-ci ne sont pas calculées dans le sens longitudinal des nanotubes de carbone. [16] ont effectué la mesure théorique sur un fagot de SWNT de configuration chirale (10,10), dans le sens longitudinale et transversale (pour des valeurs respectives de 950 et 5,6 W.m-1.K-1).

Tableau I.1 : Propriétés des nanotubes de carbone

Propriétés	Valeurs	Comparaison
Mécaniques	Résistance à la traction : 150 GPa Module d'Young (élasticité) : 1TPa Faible densité	300 fois plus résistantes et 6 fois plus léger que l'acier
Electriques	Résistivité électrique : 10-4Ω.cm Densité de courant max : 1013A/m-2 Conducteur ou semi-conducteur	Supérieure au cuivre Supérieure à celle des conducteurs classiques
Thermiques	Conductivité thermique ~ 3000 Wm- 1K-1	Diamant ~ 1000 Wm-1K-1

Sur le tableau au-dessus, nous avons apporté un récapitulatif des propriétés essentielles des nanotubes de carbone ainsi qu'un comparatif avec des matériaux jusqu'alors exceptionnels.

Les nanotubes de carbone rassemblent donc eux seuls de nombreuses qualités exceptionnelles qui sont un lien direct avec l'intérêt des scientifiques pour cette nouvelle matière. . [Pacchini Sebastien 2008]

I.5.3 Propriétés électroniques :

Du fait de leur unidimensionnalité, la structure électronique des nanotubes monofeuillets présente plusieurs particularités. La structure de bandes d'un tube monofeuillet, dans le modèle des liaisons fortes de la structure de bandes du graphène [Saito1998], [Ducastelle 2003], [Charlier 2003]. Les propriétés électroniques du nanotube sont calculées à partir de celles d'un feuillet de graphène bidimensionnel, mais en rajoutant des conditions périodiques selon leur vecteur de chiralité. [Izard 2004] En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers n et m qui définissent l'hélicidité du tube ainsi que son diamètre (fig. I.17). Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas suivants: [Mintmire 1993] :

-Les nanotubes de configuration armchair (n, n) sont métalliques

-Les tubes (n, m) avec $(n-m)$ multiple de 3 non nul sont des semi-conducteurs de faible gap.

-Les autres nanotubes sont des semi-conducteurs à gap large ou des isolants Plus généralement, on considère que les nanotubes de configuration (n, m) sont métalliques si $n-m$ est un multiple de 3. Dans le cas contraire, ils sont semi-conducteurs.

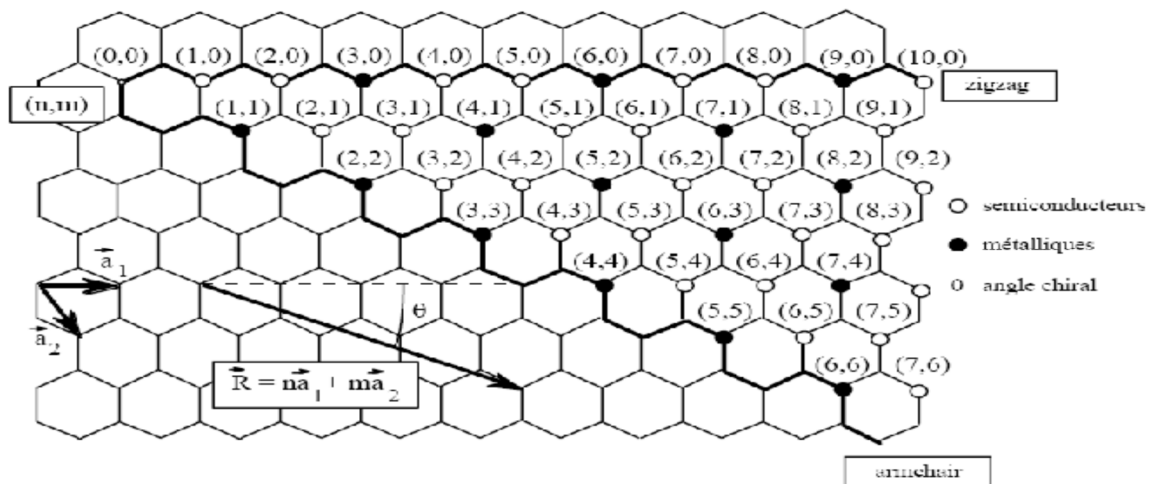


Figure I.8 : Propriétés électroniques des nanotubes de carbones monocouches en fonction de leurs indices de chiralité (n, m).

I.6 Synthèses des nanotubes :

Quatre procédés ont principalement été développés pour la synthèse des nanotubes de Carbone :

L'arc électrique, L'ablation laser, La CVD ou CCVD ((Catalytic) Chemical vapor (Déposition)) et la décomposition catalytique (HiPCO).

I.6.1 Méthode de l'arc électrique :

La technique de l'arc électrique est un procédé de synthèse haute température. Cette technique a permis de synthétiser les fullerènes en grande quantité, et de produire les premiers nanotubes multifeuillet identifiés par S. Iijima [Iijima 1993 (2)]. Cette méthode crée des

Chapitre I : Généralité sur les nanotubes de carbone

nanotubes par vaporisation électrique de deux tiges de carbone, la cathode et l'anode. Ces tiges sont séparées approximativement de 1mm et enfermées dans un gaz inerte (hélium, argon) à basse pression entre (50 et 700 mbar). Des recherches ont prouvé qu'il est également possible de créer pression entre (50 et 700 mbar). Des recherches ont prouvé qu'il est également possible de créer Des nanotubes avec cette méthode dans un liquide (N₂) [Jung 2003]. Un courant continu (50 à 100A) avec une tension de (20V) créent une décharge à haute température entre

les deux électrodes. [Marcoux 2002] La décharge vaporise l'anode et forme un petit dépôt sur la cathode. La production de nanotube de carbone à haut rendement dépend de l'uniformité de l'arc du plasma et de la température de dépôt formé sur l'électrode de carbone [Ebbesen 1992]. Des mesures montrent que la variation du diamètre dépend du mélange d'hélium et d'argon. Ces mélanges ont différents coefficients de diffusions et de conductivités thermiques. Ces propriétés effectuent la vitesse avec laquelle les molécules de carbone et de catalyseur se répandent et se refroidissent. La température, la densité de carbone et du catalyseur agissent également sur la variation du diamètre des nanotubes. [Sébastien 2008]

La synthèse de nanotubes de carbones monofeuillets nécessite l'emploi d'une anode en graphite contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et vont permettre aux fagots de nanotubes de croître. Les catalyseurs les plus employés sont (Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu...) À l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes monofeuillets se retrouve dans une zone appelée collerette, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux. [Izard 2004]

I.6.2 Méthode d'ablation laser :

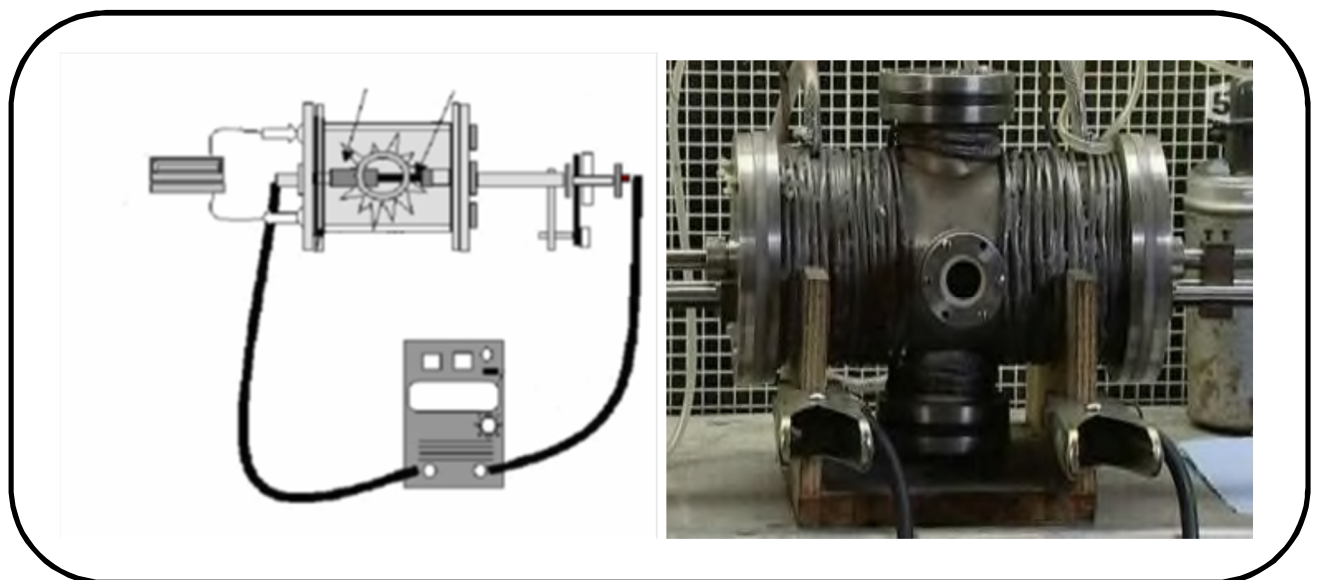


Figure I.9 : production de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique

Chapitre I : Généralité sur les nanotubes de carbone

La technique de synthèse par ablation laser est la méthode qui a permis à Kroto et Smalley de découvrir les fullerènes en 1985 [Kroto 1985]. Cette technique repose sur l'évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser, la cible étant placée dans un four à (1200 °C) [Thés 1996]. Le laser employé est un laser Nd-YAG impulsif nanoseconde. Sous l'effet de l'irradiation, la température de la cible atteint localement (4000 K). Pour assurer une sublimation homogène, la cible est en rotation à l'intérieur de l'enceinte, afin que le faisceau laser balaye sa surface. Deux impulsions lasers successives sont employées pour améliorer le rendement de synthèse. La première impulsion utilise l'harmonique du ND-YAG (532 nm), tandis que la seconde utilise le fondamental (1064 nm). La seconde impulsion permet d'augmenter la dissociation des agrégats de carbone formés par la première impulsion. Un flux de gaz inerte (Ar) permet d'évacuer les produits formés, qui sont récoltés sur un collecteur en cuivre refroidi à l'eau comme dans le cas de la synthèse par arc électrique il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite pour former des nanotubes monofeuillet [Izard 2004].

Cette technique est complexe dans sa mise en œuvre, car elle repose sur l'utilisation de deux impulsions lasers successives de fréquences différentes. Une autre méthode plus simple de synthèse par ablation laser utilise un faisceau laser qui est focalisé sur une cible obtenue en compactant de la poudre de graphite. Cette technique peut être couplée à des mesures in situ permettant ainsi l'étude et la modélisation des conditions de synthèse. ONERA (Laboratoire d'Etudes des Microstructures, Châtillon) dispose de ce type de montage où la forte puissance du laser continu (CO₂) permet de fournir une énergie de (1500 W) suffisante pour vaporiser une quantité importante de matière par unité de temps. [Casti gnolles 2004]

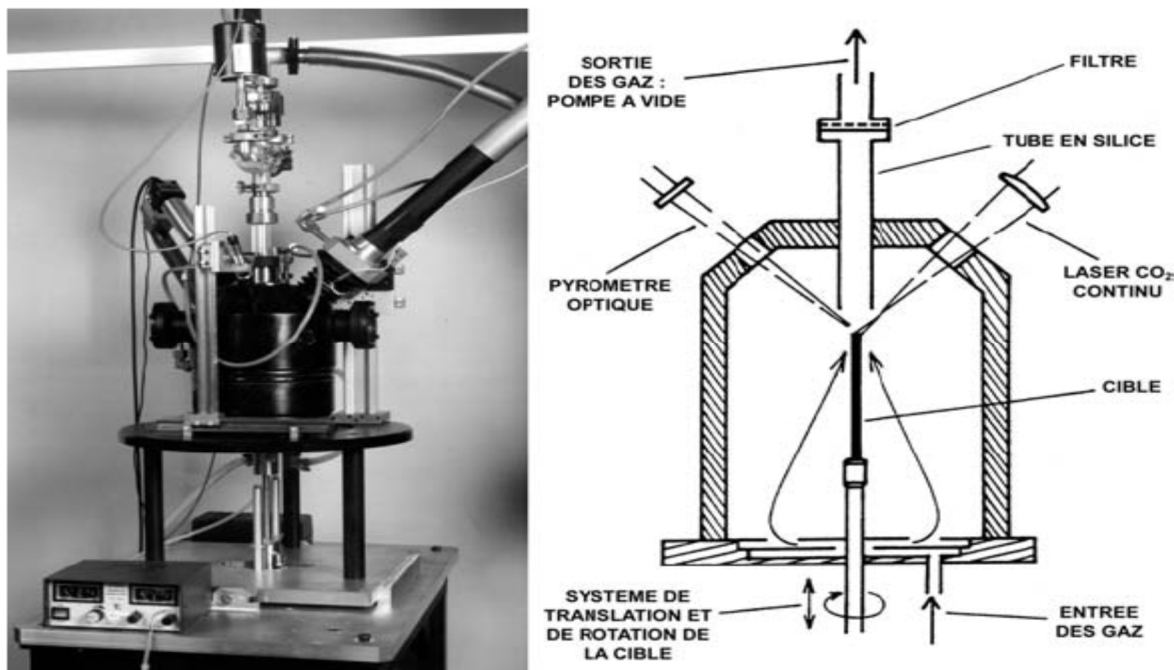


Figure I.10 : Réacteur de synthèse laser continu (CO₂) de l'ONERA [Casti gnolles 2004]

I.6.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur:

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Déposition) a été effectuée pour la première fois par Endo et al [Endo 1995]. Comme l'arc électrique ou l'ablation laser, la CVD est une méthode catalytique qui nécessite la présence de métaux de transitions, typiquement (Ni, Fe, Co...), pour la croissance de (NTC). Le principe de la synthèse repose, en effet, sur la décomposition d'un gaz carboné à la surface d'une particule catalytique de taille nanométrique. La croissance du nanotube ayant lieu au niveau de la particule catalytique, il est par conséquent possible, en contrôlant le positionnement du catalyseur, de contrôler la localisation des nanotubes. Ces nanotubes peuvent donc être utilisés sans passer par des phases de purification. Cela constitue un avantage majeur vis-à-vis des méthodes « haute température » présenté précédemment dans la figure présente un schéma d'un réacteur CVD simple. L'échantillon est placé dans un four alimenté par un flux de gaz carboné (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , CO) généralement dilué dans un gaz porteur le plus souvent réactif (NH_3 , H_2). Le catalyseur peut être supporté par un substrat où peut se présenter soit sous forme de poudre dans un creuset. Le temps de croissance varie de la minute à quelques heures. Le gaz est décomposé soit par chauffage du four, soit par l'intermédiaire d'un filament chaud porté à une température comprise entre ($1500\text{-}2000^\circ\text{C}$) (on parle alors de Hot Filament-CVD) et situé à 1 cm au-dessus du substrat ou bien directement par chauffage du porte substrat ($T < 1200^\circ\text{C}$). [Gohier 2007]

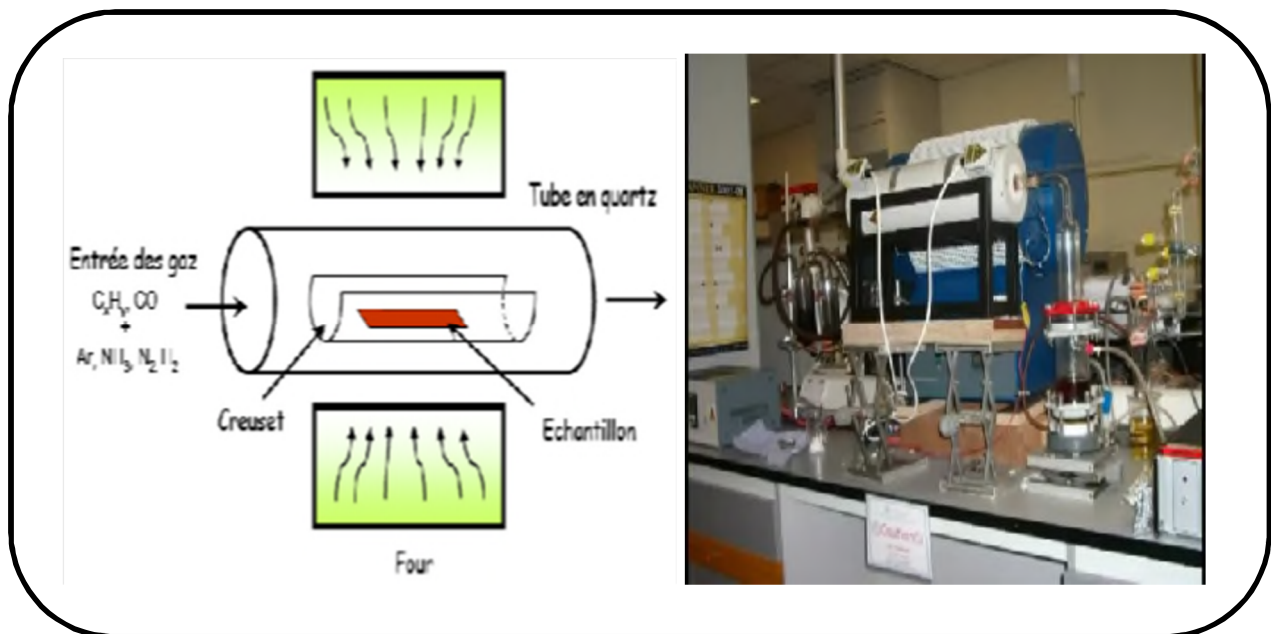


Figure I.11 : Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007]

Il existe également une technique de synthèse de forêts de (SWNT) par CVD assistée avec de l'eau qui supprime le carbone amorphe et permet ainsi une croissance non limitée. Les (SWNT) ainsi créés peuvent atteindre une hauteur de plus de (2cm). De plus, il est possible d'aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface (fig. I.115). Nous obtenons alors des (pelouses) de nanotubes [Thess 1996]. Cette propriété est très intéressante pour

toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes. L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes monoparois. Enfin, le fait de faire croître les nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (peut pas les recueillir, les déplacer). [Bernard 2007]

I.6.4 Décomposition catalytique (HiPCO):

Le procédé (HiPCO) (High Pressure dismutation of CO) a été développé par le groupe de R. Smalley. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température. Un flux continu de penta carbonyle de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de (10 atm) dans une enceinte chauffée à (1200°C). L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est formé in situ par la décomposition du gaz précurseur. de surcroît, le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à (1200°C), ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillets. [Izard 2004]

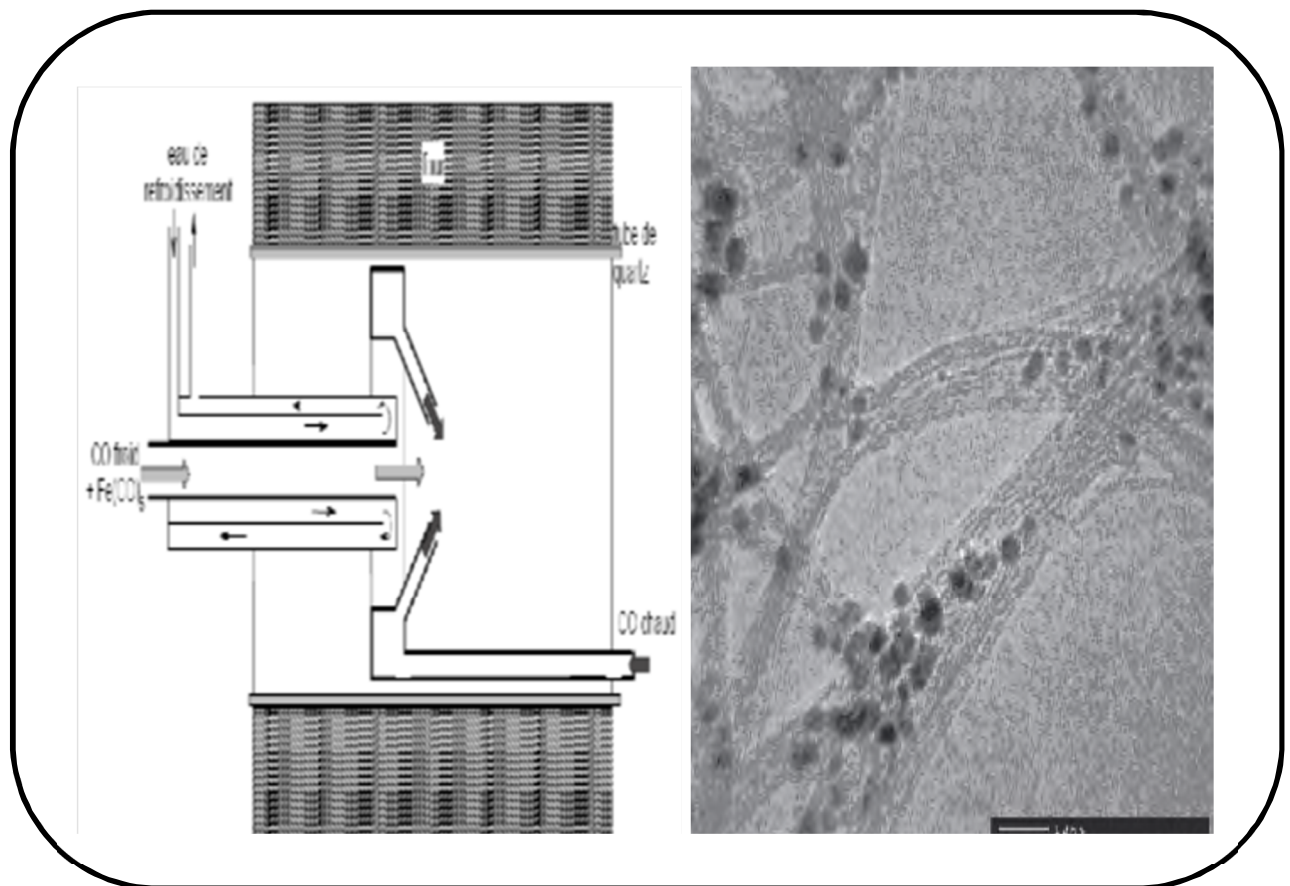


Figure I.12 : à gauche : Schéma de la Production de nanotubes par méthode HiPCo [Marcoux 2002]. A droite: Image TEM de nanotubes (HiPCO). [Nikolaev1999]

L'avantage de cette méthode est de permettre la production d'échantillons de nanotubes, a priori sans carbone amorphe. Les seules "impuretés" dans le produit de synthèse sont les particules de catalyseurs métalliques (fig.I.12). D'autre part, cette méthode permet de produire des nanotubes dans des quantités comparables à celles obtenues par la méthode d'ablation laser. D'après les auteurs elle permettra certainement de pouvoir produire des nanotubes par kilogramme [Nikolaev 1999] De plus, cette méthode permet d'obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen plus petit de l'ordre de (0,7 nm). D'ailleurs, une société commerciale propose des nanotubes synthétisés par cette technique. [Izard 2004]

I.7 Purification des nanotubes :

Dans la plupart des cas, un mélange de nanotubes, de carbone amorphe et de résidus catalytiques est récupéré à l'issue de la synthèse. L'utilisation des nanotubes implique, quel que soit leur type et la méthode de synthèse, la mise en œuvre d'un processus de purification préalable pour éliminer les impuretés. On peut distinguer: Les impuretés solubles : des fullerènes (C60, C70), des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les impuretés insolubles : du carbone amorphe, des particules de graphite, des oignons de carbone, des particules métalliques de catalyseur (recouvertes de feuillets graphitiques).

Il est très facile de se séparer des impuretés solubles, un lavage au (CS₂) [Bandow 1997] ou au toluène permet d'y parvenir. La question des impuretés insolubles est naturellement plus délicate et une grande variété de méthodes de purification ont été décrites, qu'on peut classer comme suit :

I.7.1 Les méthodes chimiques:

Elles reposent sur la différence de réactivité entre les nanotubes et les impuretés, le carbone amorphe et les espèces mal graphitisées étant plus réactives. Les réactions mises en jeu sont des réactions d'oxydation, avec un oxydant liquide [Vaccarini 1999](la plupart du temps) ou gazeux. [Zimmerman 2000], [Mizoguti 2000]. Elles doivent dégrader les impuretés en produits solubles ou gazeux. Elles permettent de se séparer du carbone amorphe et des particules métalliques, bien que les feuillets graphitiques entourant le métal constituent souvent un obstacle à son oxydation.

I.7.2: Les méthodes physiques :

Elles reposent sur la différence de forme entre les nanotubes, très longs et très anisotropes, et les nanoparticules d'impuretés, bien souvent de forme approximativement sphérique. Les techniques utilisées sont principalement la microfiltration, tangentielle [Rinzler 1998] ou directe, [Shelimov 1998] ou la chromatographie, d'exclusion stérique [Duesberg 1999], [Duesberg 1998]. Des séparations reposant sur la différence de densité existent également, il s'agit alors de purification par centrifugation. [Bonard 1997] Ces méthodes physiques permettent de se séparer des nanoparticules (catalyseur, graphite, oignons), le carbone amorphe étant trop divisé pour pouvoir être éliminé par ces méthodes. [Marcoux 2002]

Quasiment tous les protocoles de purification sont une combinaison de plusieurs types de méthodes. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux Tubes@Rice [Rinzler 1998] consiste en un traitement à l'acide pour oxyder le carbone amorphe (méthode chimique), suivi d'une microfiltration tangentielle pour séparer les nanoparticules des (SWNTs)

(méthode physique). Un autre exemple de purification de (SWNTs) [Shi 1999] décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air (350°C), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de (HCl) concentrée. Deux microfiltrations directes (une à 1 µm, l'autre à 0,2 µm), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules. [Marcoux 2002]

Aucune de ces méthodes n'est sélective à (100%) et la purification reste aujourd'hui un problème tout aussi crucial que la synthèse. Les réactions d'oxydation n'attaquent pas entièrement le catalyseur et le carbone amorphe, alors même qu'elles oxydent partiellement les parois des nanotubes. Les processus de filtration sont souvent rendus difficiles par le colmatage des membranes et enfin l'efficacité des centrifugations est diminuée par l'agrégation entre les nanoparticules et les nanotubes. Nous allons dans la suite de ce paragraphe décrire brièvement quelques méthodes de purification de nanotubes monocouches. [Marcoux 2002]

La littérature permet de classer les méthodes de purification en deux grandes catégories: filtration et traitements acides. Ces méthodes peuvent être associées entre elles. D'un point de vue pratique, les (MWNT) produits catalytiquement sont plus faciles à purifier car ils ne contiennent comme impureté que le catalyseur et son support, alors que les (SWNT) produits par arc électrique ou ablation laser contiennent énormément de carbones amorphes de petites tailles. Les (SWNT) sont souvent purifiés à l'aide de techniques de filtration car la technique d'attaque acide peut entraîner leur destruction [Dujardin 1998]. On distingue deux types de filtration :

- Filtration directe : Le flux de liquide à filtrer est perpendiculaire à la membrane, dans la même direction que le filtrat. C'est la méthode classique de filtration.
- Filtration tangentielle : Le flux de liquide à filtrer est tangentiel à la membrane. C'est le cas lorsque la solution filtrée est remise en circulation. [Marcoux 2002]

La purification des (MWNT) produits par voie catalytique est souvent effectuée à partir d'un traitement à l'acide fluorhydrique [Leroux 1999], destiné à éliminer le support, suivi d'un traitement à reflux avec (HNO₃) [Rinzler 1998] afin d'éliminer le catalyseur. Une étape supplémentaire de retraitement thermique à haute température (> 2000 °C) peut être ajoutée afin d'évaporer les particules résiduelles de catalyseur et d'éliminer les éventuels défauts [Hamwi 1997] Dillon et al. [Dillon 1997] ont décrit un processus conduisant à (98%) de (MWNT) purs.

Ce dernier combine un reflux avec (HNO₃) à un traitement sous air à (550°C). Chiang [Chiang 2001] utilise un processus proche de celui de Dillon, les nanotubes étant traités avec (HCl) après oxydation sous air

I.7.3 : Ouverture des nanotubes :

Dans la plupart des cas, les nanotubes sont fermés par des hémisphères de type (C₆₀) ou dans le cas de la synthèse par voie catalytique, par une particule de catalyseur. On distingue deux méthodes principales d'ouverture: Oxydation chimique et thermique

Tsang et al. [Tsang 1994] ont développé une méthode chimique d'ouverture des Nanotubes Ceux-ci sont placés à reflux dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures, à (140°C).

Environ (90%) des tubes sont ouverts. L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des points de courbure en bout de tube. De telles courbures sont engendrées par la présence de cycles à 5 atomes de carbone (à la place de cycles à 6 atomes) dont la tension inhérente fragilise l'extrémité du tube.

L'utilisation de (HCl) permet également d'ouvrir les (MWNT) en employant un léger reflux [Sloan 1998]. Hwang [Hwang 1995] a testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de ($K_2Cr_2O_7$) et (H_2O_2) en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour ($KMnO_4$) en présence de (MnO_2) (85% d'ouverture), ($OsCl_3$) en présence de ($NaIO_4$) (81 %) et ($RuCl_3$) en présence de ($NaIO_4$) (91%). L'oxydation s'effectue à ($100^\circ C$), sur une durée comprise entre (30 et 60 minutes). Dans le cas de ($RuCl_3(NaIO_4)$), l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes

L'ouverture par reflux dans l'acide nitrique (qui est la plus utilisée), comme l'utilisation d'autres oxydants présentent l'inconvénient de conduire à la fonctionnalisation des atomes de carbone en bout de tube (formation de liaison ($C=O$) et rupture de liaison ($C-C$) ainsi qu'à celle des parois du tube. [Ago 1999]

Une deuxième façon d'ouvrir les tubes consiste en une oxydation sous air. Selon Ajayan et al. [Ajayan 1993 (2)], les conditions optimales impliquent un chauffage à ($700^\circ C$) pendant 15 minutes. Le rendement d'ouverture est alors d'environ (20%). L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des tubes. Il arrive que les débris carbonés provenant de l'ouverture forment un bouchon. Afin de remédier à ce problème, un recuit à haute température peut être effectué. [Ugarte 1998]

I.8 Défauts des nanotubes de carbone :

Du fait d'interactions van der Waals attractives entre parois, les nanotubes monocouches ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux de nanotubes appelés fagots. Du fait de la présence de cycles non hexagonaux, il existe des défauts dans le réseau graphène constitutif d'une paroi, qu'il s'agisse d'un (MWNT) ou d'un (SWNT). Un pentagone introduit une courbure positive tandis qu'un heptagone conduira à une courbure négative (fig.): [Marcoux 2002]



Figure I.13 : Influence du type de cycle sur la courbure de la surface

Chapitre I : Généralité sur les nanotubes de carbone

Sur la figure (I.14) on peut voir l'influence des cycles non hexagonaux sur les feuillettes de 2 nanotubes multicouches :

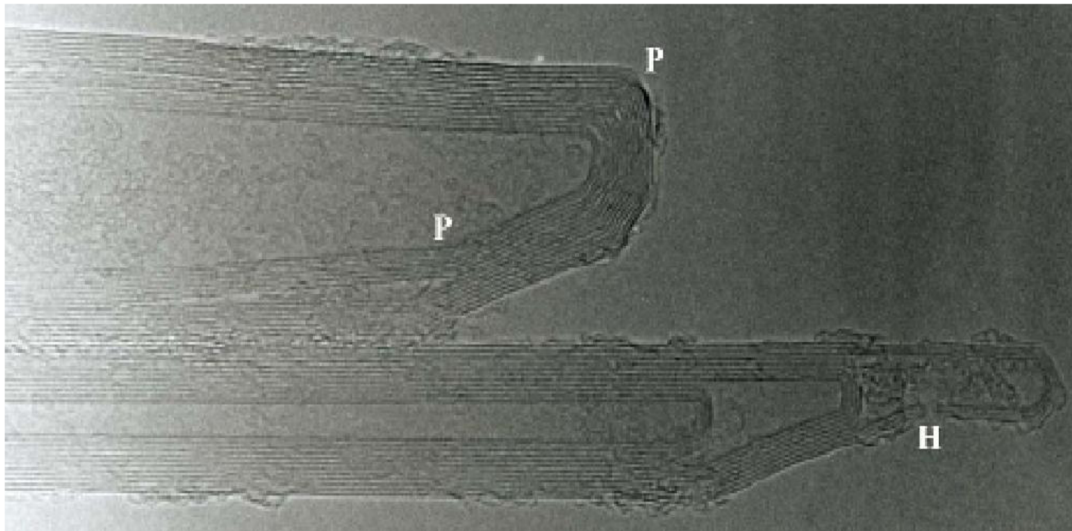


Figure I.14 : Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone.
(Image : Annick L'oiseau, Jean- Michel Benoit).

La combinaison de plusieurs de ces défauts sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ainsi, du fait de l'annulation de leurs courbures respectives à un niveau global mais non à un niveau local, une paire heptagone-pentagone (appelé défaut de Stone-Wales [Stones 1986]) peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube.

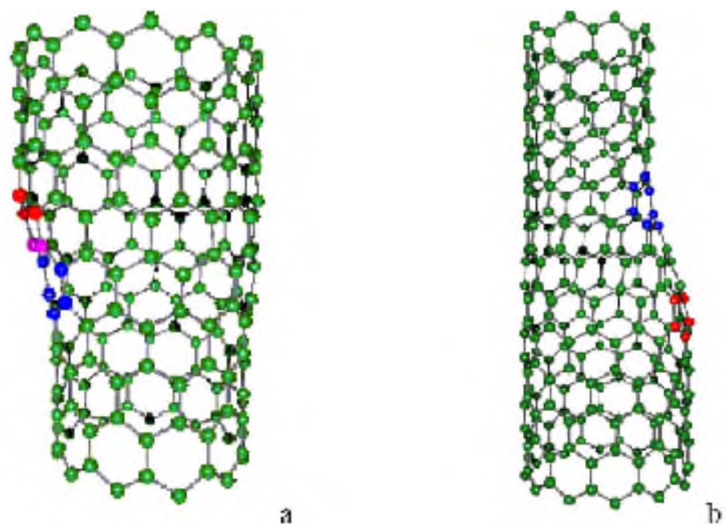


Figure I.15 : Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

Chapitre I : Généralité sur les nanotubes de carbone

De telles combinaisons peuvent expliquer la forme torsadée de certains nanotubes multicouches produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. En introduisant ces défauts en plus grand nombre dans le réseau graphitique, il est possible d'imaginer une grande quantité de structures variées (jonctions en Y, en T, etc.) (Fig.).

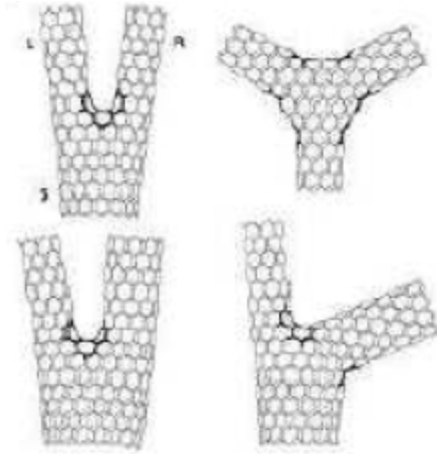


Figure I.16: Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions

En plus de ces défauts qu'on pourrait qualifier d'intrinsèques, il faut tenir compte d'impuretés, carbonées ou non, s'ajoutant aux nanotubes. La nature de ces impuretés dépend naturellement du mode de synthèse des nanotubes: [Marcoux 2002]

Lorsqu'un catalyseur métallique est employé dans la synthèse on le retrouve dans l'échantillon brut. Il est d'autant plus difficile de s'en séparer qu'il est le plus souvent sous forme de particules nanométriques (rendant difficile une séparation par filtration ou centrifugation) et recouvert de plusieurs feuillets graphitiques (rendant peu efficace une élimination par oxydation).

Tout le carbone présent dans un échantillon brut n'est malheureusement pas sous forme de nanotubes. On trouve des particules de graphite et du carbone amorphe plus ou moins structuré. Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes, comme du (C60) ou des hydrocarbures poly aromatiques. [Marcoux 2002]

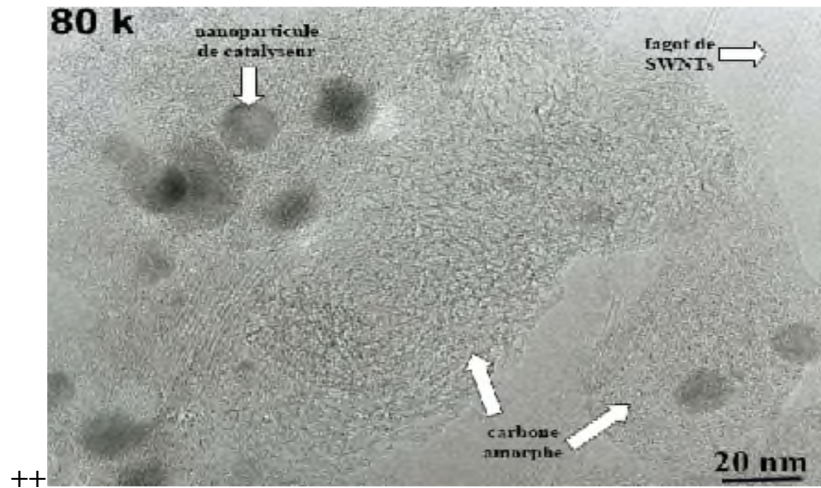


Figure I.17 : Image (MET) d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique). On peut distinguer, en plus des (SWNTs), des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.

I.9 Applications des nanotubes de carbone :

I.9.1 Applications mécaniques :

Les nanotubes de carbone devraient constituer des fibres de renfort idéales pour les matériaux composites. Ils présentent en effet une forte résistance à la traction. En outre, ils ont un rapport longueur/diamètre très élevé, tout en étant suffisamment courts pour être coulés à travers les équipements classiques de mise en forme des polymères, autorisant ainsi des formes complexes.

La grande élasticité et la forme effilée des nanotubes en ont de bonnes points pour la microscopie à champ proche. Idéalement, une pointe devrait être aussi précisément définie que l'objet sondé et devrait conserver son intégrité malgré un usage répété, que ce soit sous vide, dans l'eau ou l'air. L'utilisation de nanotubes en tant que pointe de microscope à force atomique permet (d'accroître la résolution latérale) d'augmenter la durée de vie de la pointe (elle résistera mieux aux incidents tels qu'un crash sur la surface sondé).

I.9.2 Applications électroniques :

Au vu de leurs propriétés électroniques, la première idée fut de les utiliser dans des composants électroniques, la recherche de la miniaturisation étant dans ce domaine un sous primordial. Ainsi les nanotubes monofeuillets paraissent aujourd'hui de bons candidats en tant que conducteurs unidimensionnels intégrés à de futurs composants électroniques de taille nanométrique. Comme en outre les propriétés des SWNTs varient suivant la chiralité, on put envisager, en assemblant des tubes d'indices (n, m) différents, réaliser des composants électroniques à base de nanotubes. Il a été montré que l'introduction d'une paire pentagone – heptagone dans le réseau graphène pouvait changer l'hélicité du tube et avoir ainsi une forte influence sur la structure électronique. Ainsi, l'introduction de tels défauts peut induire une jonction métal-métal, semi-conducteur-métal ou semi-conducteur-semi-conducteur de taille nanométrique. Récemment, Yao et coll. [yao1999] ont effectué des mesures de transport

électrique sur ce type de jonctions intramoléculaires. Ils ont montré qu'une jonction métal semi-conducteur avait des caractéristiques fortement asymétriques et se comportait ainsi comme une diode rectificatrice. Une telle diode fut aussi créée peu de temps après par superposition de deux SWNTs se croisant perpendiculairement. Assemblés en réseau bi ou tridimensionnel, les nanotubes monocouche pourraient être utilisés à la fois comme connexions et comme composants.

Les nanotubes utilisés comme émetteurs d'électrons semblent être les candidats idéaux pour la nouvelle génération d'écrans plats à effet de champ. En effet les nanotubes peuvent avoir des qualités émissives exceptionnelles (jusqu'à 1 A.cm^{-2}) à bas champ d'extraction ($3\text{-}5 \mu\text{V.cm}^{-1}$).

Des détecteurs chimiques basés sur des nanotubes monocouches individuels sont à l'étude. En effet, il a été montré que la résistance de SWNTs semi-conducteurs variait fortement après exposition à des gaz, tels que NO_2 ou NH_3 . Ces nanotubes « détecteurs » font preuve à température ambiante d'une rapidité de réponse et d'une sensibilité plus élevée que les détecteurs actuels existants. Dans cette même optique, Collins et coll. [collins2000]. Ont décrit les variations de la résistance électrique de SWNTs exposés à O_2 .

Les nanotubes font preuve de propriétés intéressantes dans la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique.

I.9.3 Application thermiques :

Les nanotubes pourraient accroître fortement la conductivité thermique de composites à fibre discontinue. Ces derniers pourraient bénéficier en outre, des propriétés mécaniques des tubes. [Marcoux2002]

I.9.4 Applications optiques :

Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'œil et les détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission, de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur.

Des études commencent à porter également sur l'utilisation de nanotubes comme détecteur infrarouge. [Marcoux2002]

I.10 Conclusion

A travers ce premier chapitre, on comprend mieux pourquoi les nanotubes de carbone jouent un rôle de premier plan dans le domaine des nanosciences. Vu de leurs dimensions et de leurs propriétés remarquables (mécanique, électroniques, thermiques...), ces macromolécules semblent trouver leur utilité dans de vastes domaines d'application. Dans ce chapitre, nous avons détaillé quelques exemples de méthodes de synthèse des nanotubes de carbone en nous attachant à faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. Nous avons aussi étudié la structure des nanotubes de carbone monoparoiet les nanotubes de carbone multi-paroi. Enfin les nanotubes sont d'excellents matériaux pour le renforcement des matrices polymères. Ils seraient également susceptibles d'être employés comme un renfort dans un matériau composite.