

Chapitre 2 : Les nanotubes de carbone

1 Présentation générale (la suite)

2.3.3 Echantillons « réels » : fagots, défauts et impuretés

2.4 Méthodes de caractérisation

2.4.1 Microscopies

2.4.2 Spectroscopies

2.4.3 Autres méthodes

2 Méthodes de synthèse

2.1 Synthèse par arc électrique

2.2 Synthèse par ablation laser

2.3 Synthèse par décomposition catalytique

2.3.1 Généralités sur la décomposition catalytique

2.3.2 La méthode HiPco

2.3.4 Autres méthodes de décomposition catalytique

2.4 Autres voies de synthèse

3 Propriétés

4.1 Propriétés mécaniques

4.2 Propriétés électroniques

4.3 Propriétés thermiques

4.4 Propriétés optiques

4 Propriétés de forme

5.1 Anisotropie des nanotubes et alignement

5.2 Adsorption de gaz

5.3 Intercalation

5.4 Propriétés de capillarité

5.5 Présentation du sujet

5 La surface externe des nanotubes utilisée comme moule

6 Nanotubes inorganiques

Références bibliographiques

Chapitre 2 : Les nanotubes de carbone

1 Présentation générale (la suite)

1.3.3 Echantillons « réels » : fagots, défauts et impuretés

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**. Le nombre de tubes dans un fagot est généralement d'une vingtaine à une centaine de tubes.^{25,26} La distance, centre à centre, entre deux tubes est égale à deux fois le rayon, plus l'espace inter-tubes. Les fagots sont constitués de nanotubes de même diamètre, comme représenté sur la Figure 16. On observe par contre généralement une **distribution de diamètres d'un fagot à un autre**. Dans un échantillon synthétisé par ablation laser,²⁶ une valeur de $\approx 17 \text{ \AA}$ a été déterminée pour le paramètre de maille, ce qui correspond à des nanotubes de diamètres $13,6 \text{ \AA}$ et $14,1 \text{ \AA}$, et à un espace inter-tubes de $3,2 \text{ \AA}$.

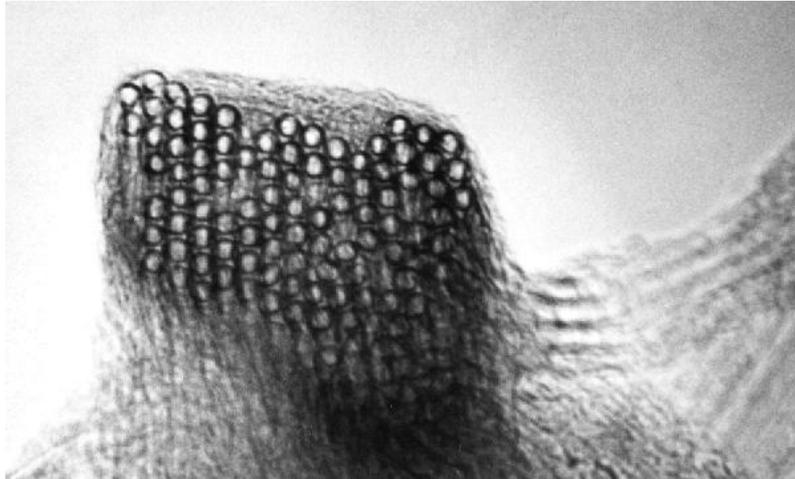


Figure 16. Image MET de fagot de nanotubes monocouches en coupe transversale.²⁶

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 :

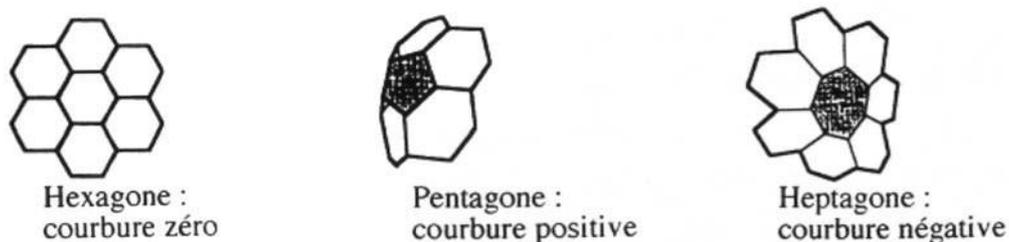


Figure 17. Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.

Sur la Figure 18 on peut voir l'influence des cycles non hexagonaux sur les feuillets de 2 nanotubes multicouches :

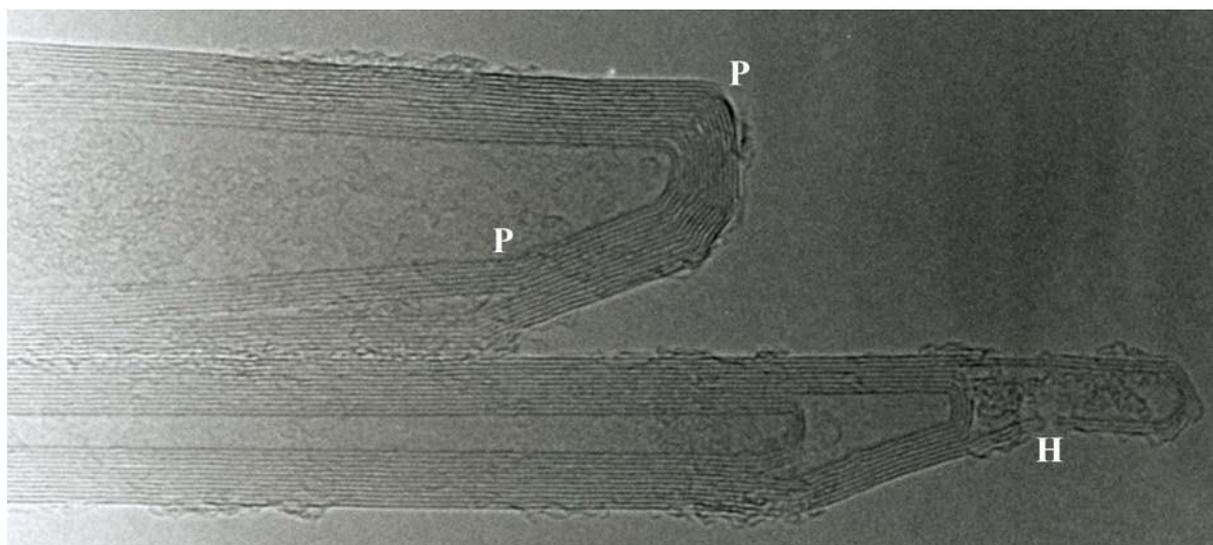


Figure 18. Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué avec des flèches quelques-uns des cycles non hexagonaux : P indique un pentagone et H un heptagone. (Image : Annick Loiseau, Jean-Michel Benoit.)

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-Wales²⁷) peut provoquer une **variation de diamètre et de chiralité le long du tube** (cf. Figure 19).

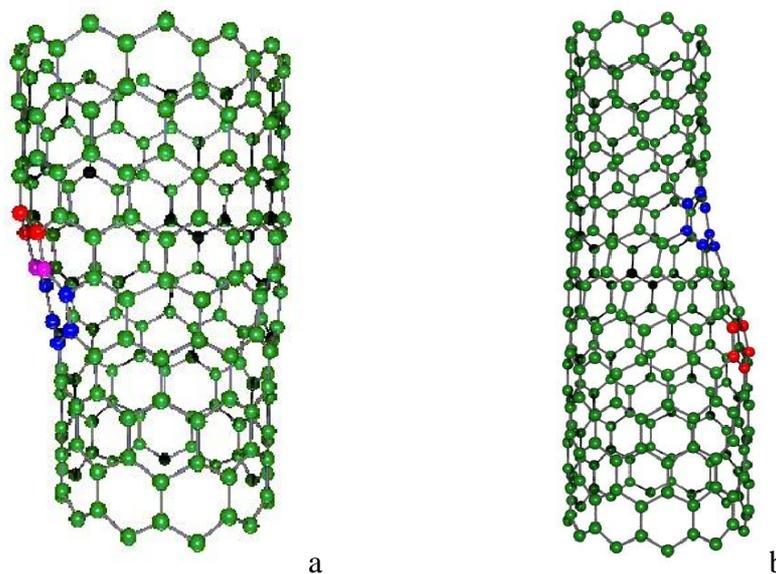


Figure 19. Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

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.).

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 :

1. 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). La Figure 20 représente l'une de ces particules de catalyseur.

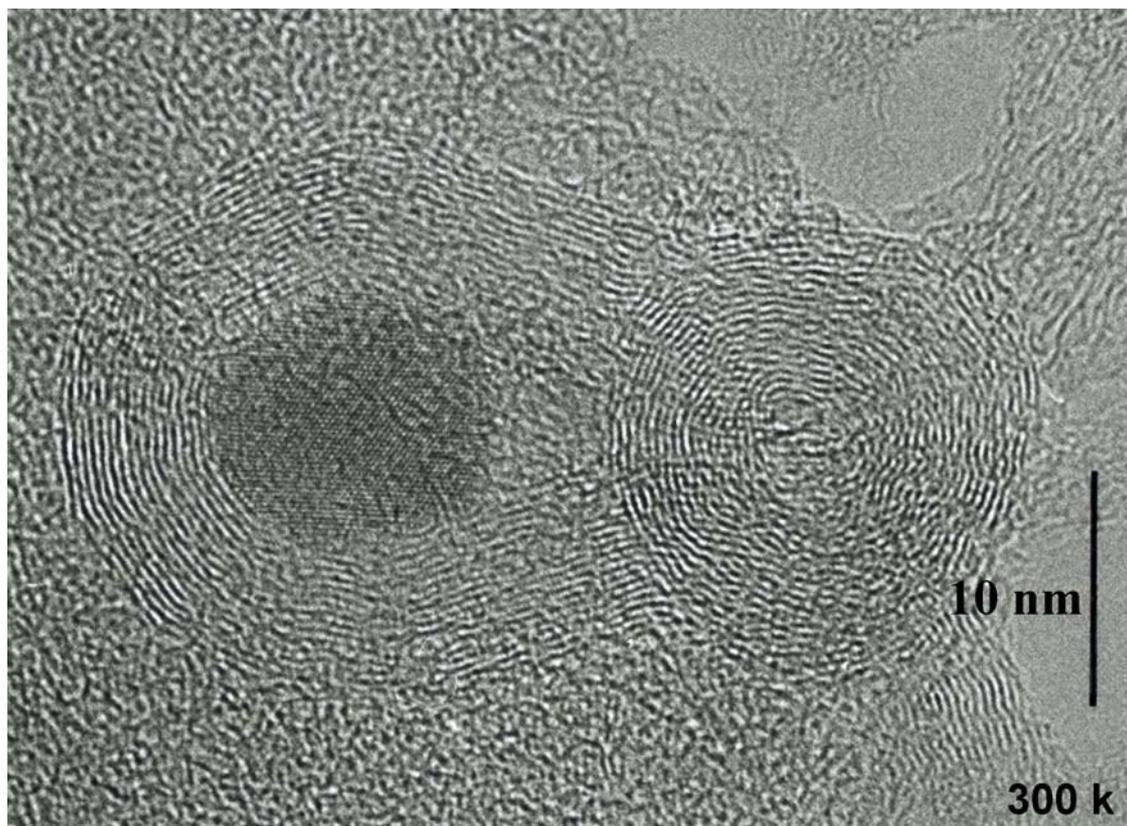


Figure 20. Image MET d'un échantillon de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, Chapitre 2). A gauche, on peut distinguer une nanoparticule de catalyseur, avec le métal enrobé d'un vingtaine de feuillets graphitiques. A droite, on peut voir un oignon de carbone.

2. Tout le carbone présent dans un échantillon brut n'est malheureusement pas sous forme de nanotubes. On trouve des **oignons de carbone** (cf. Figure 9 et Figure 20) mais aussi des particules de **graphite** et du **carbone amorphe** plus ou moins structuré (cf. Figure 21). Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes, comme du C_{60} ou des **hydrocarbures polyaromatiques**.

Nous aborderons la question de la **nature des impuretés** en fonction de la méthode de production dans 2 *Méthodes de synthèse*, et les méthodes de purification dans le paragraphe 3 *Méthodes de purification*.

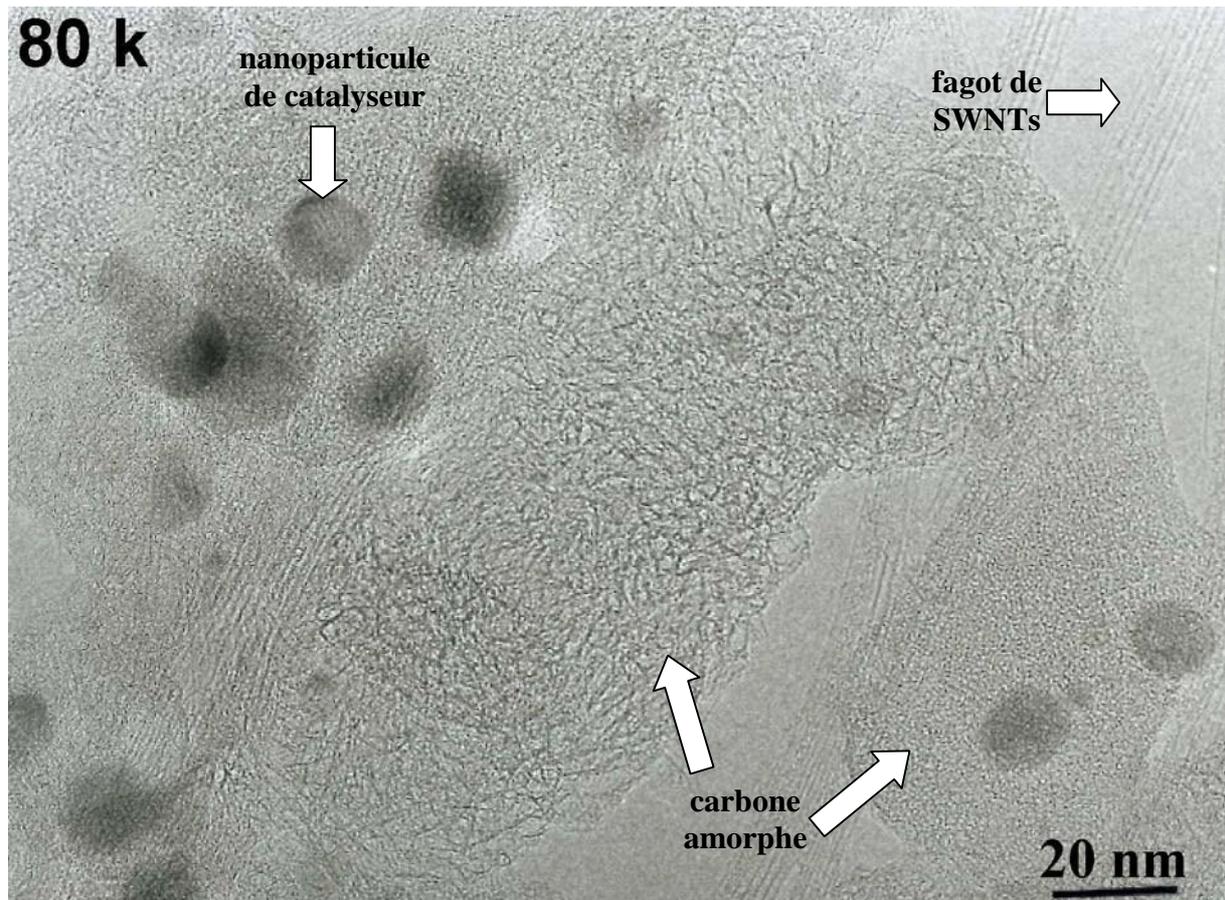


Figure 21. Image MET d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, Chapitre 2). On peut distinguer, en plus des SWNTs, des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.

2.4 Méthodes de caractérisation

2.4.1 Microscopies

Les microscopies électroniques occupent une place de choix dans les techniques de caractérisation des nanotubes. La **microscopie électronique à balayage** ne permet pas d'atteindre des grossissements suffisants pour observer des SWNTs individuels : on ne peut voir que les fagots. Elle permet, par exemple d'évaluer la pureté d'un échantillon (cf. Figure 22) ou encore de déterminer dans un composite si les nanotubes sont alignés. Lorsque les nanotubes sont déposés sur un support épais, la microscopie à transmission n'est plus possible. La microscopie à balayage se révèle alors essentielle pour caractériser la densité de surface²⁸ d'un dépôt de nanotubes ou l'orientation²⁹ de ces derniers. Prenons l'exemple d'un dépôt de MWNTs réalisé par filtration :²⁹ sur la Figure 23A, les tubes sont observés après filtration, donc perpendiculaires au filtre ; sur la Figure 23B, ils ont été couchés sur le support suite à un traitement mécanique.

La **microscopie électronique à transmission** offre beaucoup plus de ressources, du fait de la large palette de grossissements (de quelques milliers à 300 000), permettant une caractérisation d'un échantillon à des échelles très variées (du micron jusqu'à l'ångström). On peut, par exemple, compter le nombre de feuillets graphitiques d'un MWNT (cf. Figure 18), observer l'état des parois de nanotubes monocouches après une purification par oxydation ou encore compter le nombre de tubes dans un fagot (cf. Figure 16). La **diffraction électronique** peut se révéler un outil puissant pour étudier la distribution de chiralités dans un fagot de SWNTs. Des études ont permis, par exemple, de déterminer qu'aucune chiralité spécifique ne domine dans les fagots de nanotubes produits par arc électrique au GDPC.³⁰

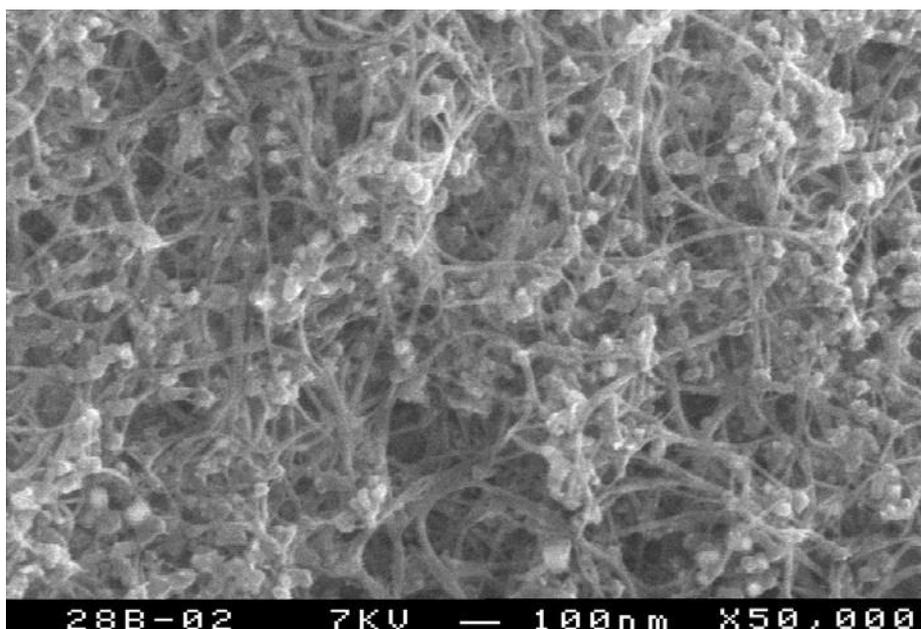


Figure 22. Image MEB d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (GDPC). Chacun des tubes observés sur cette image correspond à un fagot, les « boules » quant à elles sont des nanoparticules de catalyseur.

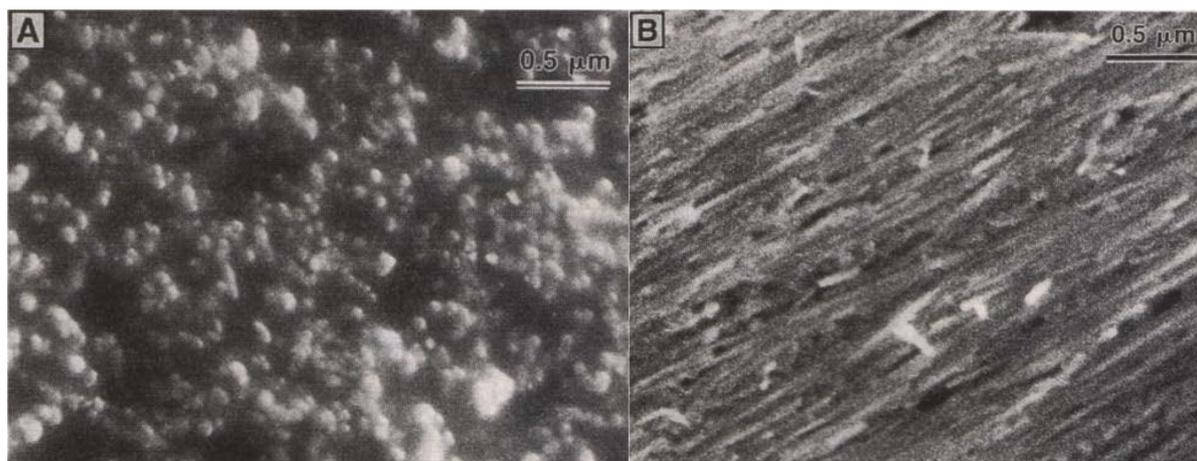


Figure 23. Images MEB de films de nanotubes multicouches alignés.²⁹ (A) Les tubes ont leurs axes perpendiculaires à la surface observée, de telle sorte que l'on aperçoit leurs pointes. (B) Après un traitement mécanique, les nanotubes sont couchés parallèlement à la surface. On peut distinguer une direction préférentielle.

La **microscopie à effet tunnel** (STM : *Scanning Tunneling Microscopy*), combinée à la spectroscopie à effet tunnel (STS : *Scanning Tunneling Spectroscopy*), ont pu fournir simultanément des informations à la fois sur la **structure atomique** (STM, cf. Figure 24) et les propriétés électroniques (STS) de nanotubes monocouches. Il a été ainsi vérifié que les propriétés électriques d'un nanotube dépendent bien de son diamètre et de sa chiralité.^{31,32,33}

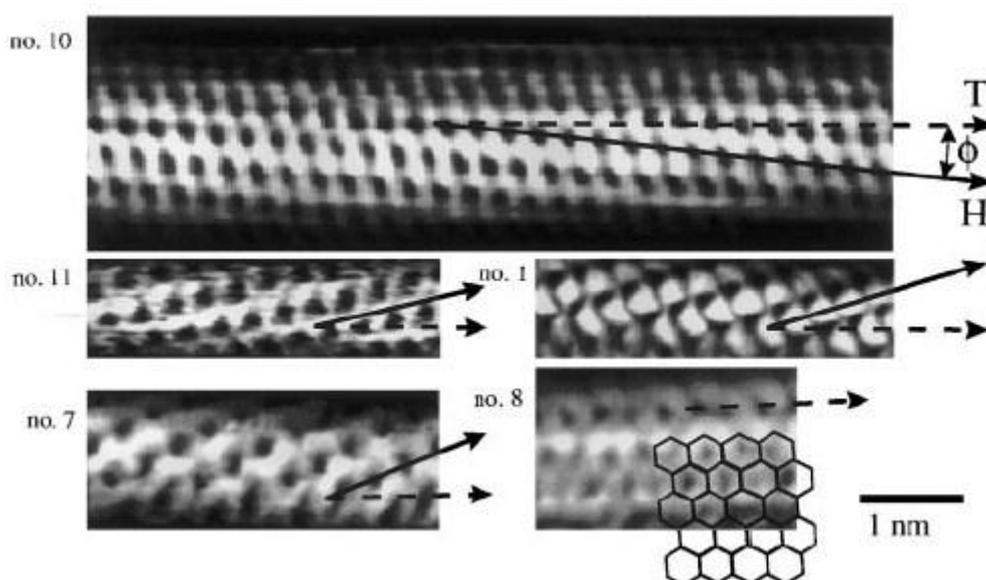


Figure 24. Images STM à résolution atomique de nanotubes monocouches individuels.³² Le réseau graphène observé en surface des nanotubes permet une identification de la chiralité. T correspond à l'axe du tube et H à la direction d'enroulement des hexagones. Les tubes 10, 11 et 1 sont chiraux, tandis que le tube 7 est zigzag et le 8 est armchair. Un réseau graphène est schématisé en surimpression de l'image STM du tube n°8, de manière à mettre en évidence sa structure armchair.

La **microscopie à force atomique** (AFM : *Atomic Force Microscopy*) apporte des **renseignements structurels** sur les nanotubes, comme la détermination de la distribution des longueurs des différentes fractions d'une chromatographie d'exclusion stérique.^{34,35} Une mesure précise des diamètres peut être réalisée, ce qui permet de déterminer si les objets imagés sont des fagots ou des nanotubes individuels. Cette dernière question est essentielle quand il

s'agit de trouver les conditions optimales pour disperser, voire solubiliser, des nanotubes en milieu liquide.^{35,36,37} On peut enfin citer l'AFM comme méthode de choix pour caractériser des dépôts contrôlés de nanotubes sur des surfaces lithographiées : il s'agit alors de déposer des SWNTs à des endroits spécifiques et avec une orientation particulière.^{38,39}

2.4.2 Spectroscopies

Les modes de vibration (phonons) dans les nanotubes de carbone sont extrêmement intéressants étant donné que le spectre varie en fonction de la symétrie (n,m), du fait de changements dans la maille élémentaire.⁴⁰ Certains des modes vibrationnels des nanotubes (comme pour le graphite) peuvent être excités en **spectroscopie de diffusion Raman**. En utilisant la longueur d'onde d'excitation convenable, des nanotubes d'un diamètre spécifique peuvent être excités préférentiellement par rapport à d'autres.^{41,42} La position du mode de respiration radiale varie avec le diamètre des tubes, cela peut être utilisé pour déterminer quel diamètre est en résonance avec la fréquence du laser exciteur. Cette technique de **diffusion Raman résonante** est devenue un outil puissant pour cartographier la distribution des diamètres dans un échantillon brut issu du réacteur de synthèse,^{43,44} tâche presque impossible avec les techniques de microscopies, qui sont beaucoup plus locales.

La diffusion Raman peut aussi constituer un outil de caractérisation de la pureté d'un échantillon, du fait de la présence d'une bande caractéristique du carbone amorphe. Comme nous l'aborderons dans la suite de cet exposé, la diffusion Raman permet de **mettre en évidence le greffage covalent** de groupements divers sur les parois des SWNTs : un tel greffage s'accompagne en effet d'une diminution de l'intensité du mode radial et d'une augmentation de la bande D.^{45,46}

Dans le cas d'un échantillon de nanotubes alignés, les intensités des différentes bandes d'un spectre Raman vont varier les unes par rapport aux autres lorsqu'on fait varier la direction de polarisation de la lumière incidente.^{47,48,49} La diffusion Raman en lumière polarisée permet ainsi de prouver l'**orientation macroscopique** de nanotubes alignés.^{50,51,52}

La spectroscopie Raman résonante est largement utilisée pour étudier les nanotubes de carbone, qu'il s'agisse des MWNTs ou des SWNTs. Par contre, les résultats expérimentaux concernant la **spectroscopie infrarouge** sont très peu nombreux à cause du peu de signal disponible. Elles sont souvent réalisées en **réflexion diffuse**.^{53,54,55,56} Le signal inhérent à des groupements greffés sur la paroi d'un nanotube est plus facile à observer que les modes de vibration du squelette carboné du tube lui-même. On peut citer à ce sujet une publication de Hamon et coll. où, du fait de la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance et la concentration, la quantité de chaînes alkyles greffées sur des SWNTs a pu être quantifiée. En la rapportant à la masse de nanotubes observés, une stœchiométrie de greffage a ainsi pu être déterminée.⁵⁷

La **spectroscopie d'absorption UV-visible** peut se révéler un outil intéressant pour mettre en évidence les modifications dans la structure électronique des nanotubes, suite à un greffage des parois⁵⁸ ou à un dopage avec un accepteur d'électrons.⁵⁹

L'énergie absorbée lors d'une transition dans l'UV-visible dépend du gap dans la densité d'états électroniques (cf. Figure 25). Or la largeur de ce gap dépend pour un SWNT du diamètre : elle varie en $1/D$. C'est pourquoi l'étude du spectre UV-visible peut aussi fournir des renseignements sur la distribution de diamètres d'un échantillon (cf. Figure 26).⁶⁰ Bahr et coll. relatent l'utilisation de la spectroscopie d'absorption UV-visible pour déterminer la solubilité de nanotubes monocouches dispersés dans différents solvants organiques.⁶¹ Il s'avère qu'une loi de Beer, reliant l'absorption à la concentration de la solution en nanotubes, a pu être établie à 500 nm.

L'étude des nanotubes monoparois en **spectroscopie de résonance magnétique** a principalement pour but d'apporter des éclaircissements sur les caractéristiques électroniques de ces matériaux. La présence d'impuretés catalytiques magnétiques dans les échantillons constitue un frein à l'emploi de ces spectroscopies. Deux possibilités s'offrent pour contourner cette difficulté : ^{62,63}

1. une purification par traitement acide, suivie d'un recuit à haute température, avec pour inconvénients une oxydation partielle des parois des nanotubes, ainsi que la subsistance de traces d'impuretés magnétiques ;
2. l'emploi d'un mélange catalytique non ferromagnétique, tel que Rh/Pt.

En ce qui concerne la **RMN**, deux types de spins nucléaires ¹³C ont été identifiés avec différents temps de relaxation spin-réseau. ^{62,63} La composante de relaxation rapide, attribuée aux tubes métalliques, suit un comportement de relaxation conforme à celui attendu pour un métal. La densité d'état au niveau de Fermi augmente lorsque le diamètre du tube décroît. La composante de relaxation lente correspond à une densité d'états au niveau de Fermi significativement plus basse.

Une étude **RPE** de MWNTs purifiés a permis de relier la forme des spectres au contact entre tubes. ⁶⁴ La RPE a également été envisagée comme sonde pouvant fournir des informations sur l'environnement chimique des électrons non appariés : les spectres de SWNTs bruts, purifiés, coupés et fonctionnalisés ont été comparés. ⁶⁵

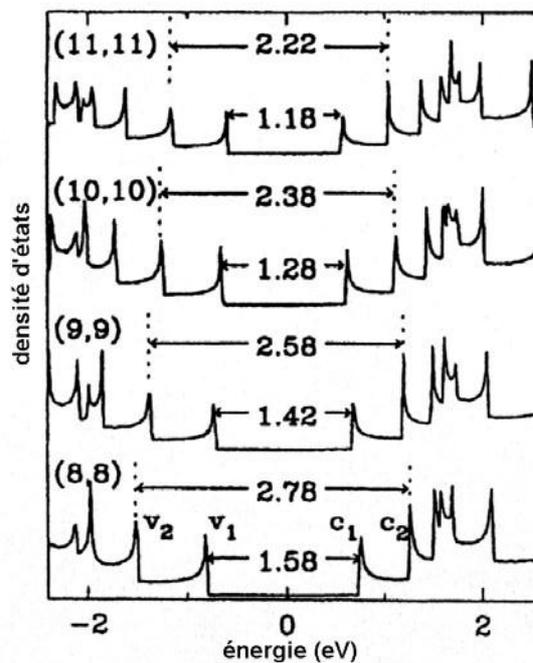


Figure 25. Densités d'états électroniques (DOS) calculées pour différents nanotubes armchair (8,8), (9,9), (10,10) et (11,11). Les transitions donnant lieu à une absorption optique ont lieu entre un pic de la DOS et son symétrique par rapport au niveau de Fermi (« pics miroirs »). Par exemple, pour un (8,8) les transitions possibles sont $v_1 \rightarrow c_1$ et $v_2 \rightarrow c_2$, comme indiqué sur le schéma. Les énergies de ces transitions sont indiquées en eV sur la figure. ¹³⁵

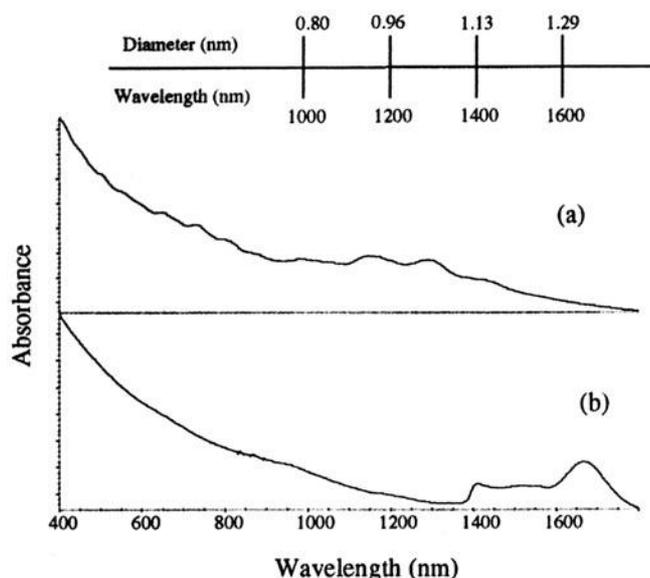


Figure 26. Spectres UV-visible-proche IR de nanotubes monocouches issus de deux méthodes de synthèse différentes : le spectre (a) correspond à des SWNTs produits par le procédé HiPco, le spectre (b) à des SWNTs produits par ablation laser.⁶⁰ Le nombre de pics est beaucoup plus important dans le spectre (a) et ils sont davantage situés vers les faibles longueurs d'onde. Les nanotubes produits par le procédé HiPco présentent donc une distribution de diamètres plus large, ainsi que des valeurs de diamètres plus faibles.

La **spectroscopie de photoélectrons X** peut se révéler très utile pour déterminer notamment la présence ou non de liaisons covalentes entre les carbones des parois des tubes et des groupements fonctionnels. Cependant peu de données existent encore à l'heure actuelle sur ce sujet.^{66,67,68,69,70} Il existe également peu d'études en ce qui concerne la **spectroscopie d'absorption X**. Citons une étude EXAFS sur des nanotubes monocouches qui a permis de quantifier la fraction de carbones portant des fonctions oxygénées suite à un processus de purification.⁷¹

2.4.3 Autres méthodes

La **diffraction des rayons X** peut apporter des renseignements très utiles sur l'arrangement des nanotubes. Lorsqu'il s'agit de SWNTs, **l'arrangement des tubes au sein des fagots** (cf.

Figure 27) donne un pic vers $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta \approx 6^\circ$) ainsi que quatre autres pics (jusqu'à $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$) inhérents à un réseau triangulaire,^{25,26,72} dont le paramètre de maille permet de remonter au diamètre des nanotubes. La largeur de ce pic est d'autant plus importante que la distribution des diamètres des nanotubes est large. Elle sera d'autant plus faible que le nombre de tubes par fagots sera élevé. A des angles plus élevés, des pics relatifs aux impuretés apparaissent, tels que les oignons de carbone, des particules de graphite et de catalyseur.

Le dopage de SWNTs par des alcalins influence le réseau cristallin des fagots, en introduisant un désordre dans ce réseau 2D et en entraînant son expansion, observée par diffraction des RX.⁷³ Cette expansion dépend de la taille des cations intercalés entre les tubes, au sein des faisceaux.

L'alignement macroscopique de nanotubes peut également être étudié par diffraction des RX. Le degré d'orientation de SWNTs arrangés en fibres a pu être déterminé quantitativement.^{74,75}

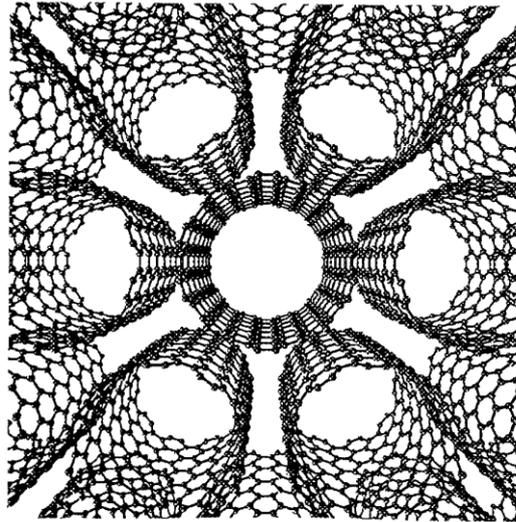


Figure 27. Représentation d'un réseau triangulaire de nanotubes armchair (10,10).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) possède l'atout essentiel d'être **quantitative**, à la différence d'autres techniques telles que la diffusion Raman ou la diffraction des RX. En représentant la dérivée du signal d'ATG, nommée DTG, on obtient une série de pics que l'on peut ajuster avec une série de Lorentziennes, chacune attribuée à un composé. Dans le cas donné en exemple sur la Figure 28 : ⁷⁶ le pic 1 (351°C) est associé au carbone amorphe, le pic 2 (471°C) aux nanotubes, le pic 3 (568°C) aux fullerènes et le pic 4 (635°C) aux oignons de carbone. L'aire de chaque pic est proportionnelle à la masse du composé qui lui correspond. Le pic 2 attribué aux SWNTs constitue 37.0 % de la perte de masse totale.

L'ATG peut également apporter des renseignements plus qualitatifs sur **la qualité du réseau graphène** des parois des nanotubes. La réaction d'oxydation des carbones des parois se fera à des températures d'autant plus basses que le réseau graphène comportent des défauts. En effet, **la réaction d'oxydation s'initie préférentiellement au niveau de ces défauts**. Ce phénomène peut s'illustrer très bien sur un échantillon de nanotubes purifiés à l'acide : ⁷² ces SWNTs comportent des défauts du fait du traitement acide, leur combustion démarre à $\approx 400^\circ\text{C}$. Après une phase de recuit sous vide, améliorant la cristallinité du réseau graphène, ces mêmes SWNTs voient leur combustion s'initier à $\approx 600^\circ\text{C}$.

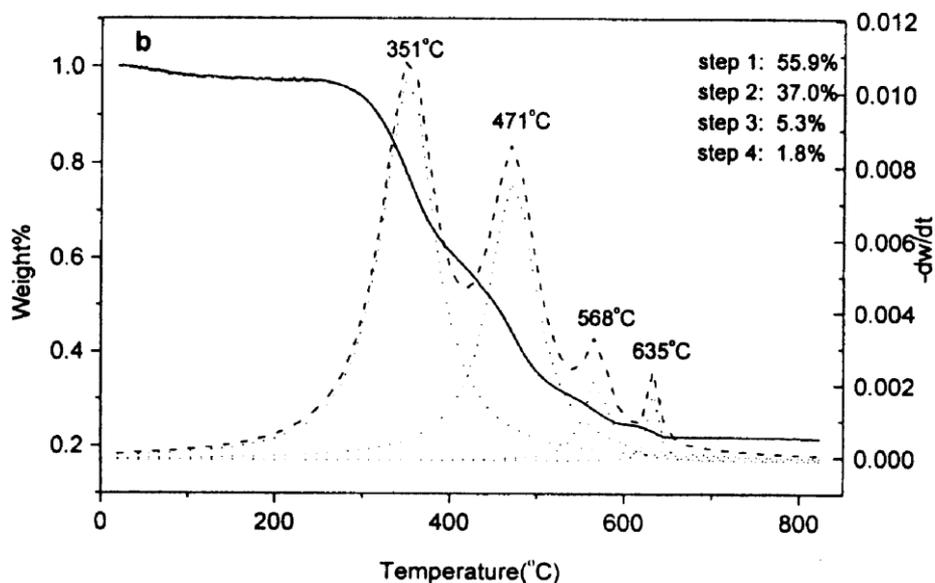


Figure 28. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon brut de nanotubes produits par arc électrique. Le signal ATG (masse w en % en fonction de la température t) est représenté en trait continu. La courbe dérivée $-dW/dt$ est représentée en pointillés longs. La décomposition de cette courbe de DTG en Lorenziennes est représentée en pointillés courts.⁷⁶

2. Méthodes de synthèse

Les nanostructures de carbone telles que les nanotubes mono- et multicouches, les fullerènes ou encore les oignons de carbone peuvent être produits par de nombreuses méthodes.⁷⁷ Beaucoup d'entre elles sont basées sur la **sublimation de carbone sous atmosphère inerte** telles que la synthèse par arc électrique, par voie solaire ou par ablation laser. Les **méthodes chimiques** sont aujourd'hui en pleine expansion et notamment la décomposition catalytique de précurseurs carbonés. Cette variété de méthodes semble aboutir à des systèmes très ressemblants, mais une inspection détaillée de leurs caractéristiques montre de subtiles différences, dont on ne connaît pas très bien l'origine, au niveau de la nature et la quantité des impuretés, de la distribution des longueurs et des diamètres des nanotubes, de la cristallinité des parois, etc.

Malgré cette variété de méthodes, les recherches sur les nanotubes, visant des applications à grande échelle, sont encore limitées par l'étape de production et un objectif demeure : mettre au point une technique capable de produire en masse et à faible coût des nanotubes aux propriétés parfaitement contrôlées. Les prix à la vente, à l'heure actuelle, d'un gramme de SWNTs se situent entre 500 et 1000 €.

Parmi les méthodes de synthèse présentées ici, nous nous attarderons plus particulièrement sur la production des nanotubes monocouches utilisés lors de notre étude, à savoir :

- SWNTs produits par **arc électrique** au Groupe de Dynamique des Phases Condensées de Montpellier ;
- SWNTs commerciaux (*Tubes@Rice*, Houston) produits par **ablation laser** ;
- SWNTs commerciaux (*Carbon Nanotechnologies Incorporated*, Houston) produits par **décomposition catalytique**.

2.1 Synthèse par arc électrique

Son principe est basé sur la création d'une **décharge entre deux électrodes de graphite** sous atmosphère inerte. Les hautes températures engendrées entre ces électrodes durant le processus entraînent la sublimation du graphite. En creusant un trou dans l'anode en son centre, on peut y introduire un mélange de métaux finement divisés et de poudre de graphite. Un grand nombre de paramètres tels que la nature des catalyseurs et leurs concentrations, la pression et la nature de l'atmosphère inerte, le courant ou encore la géométrie du réacteur interviennent lors de la production.^{78,79,80,81} Nous allons décrire plus précisément la méthode de production de SWNTs utilisée au GDPC (cf. Figure 29).

Dans ce montage l'arc est généré entre deux électrodes dans un réacteur sous hélium (660 mbar).^{25,82} La cathode est un bâton de graphite (16 mm de diamètre, 40 mm de longueur), ainsi que l'anode (6 mm de diamètre, 100 mm de long). Dans cette dernière un trou (3,5 mm de diamètre, 40 mm de profondeur) est rempli d'un mélange de poudres de catalyseur et de graphite, de composition molaire 4,2 % Ni / 1 % Y / 94,8 % C. Le courant passant entre les électrodes lors des décharges est de 100 A. Une différence de potentiel de 30 V est maintenue en gardant constante la distance entre les deux électrodes (≈ 3 mm). En effet, l'anode se « consume » au cours du temps. La température moyenne du plasma créé dans la région entre les deux électrodes est de l'ordre de 4 000 K. La durée typique d'une synthèse est de 2 à 10 minutes (pour une masse totale de carbone de 2 g), à l'issue desquelles 4 types de produits, suivant leur localisation dans

le réacteur, peuvent être récupérés. C'est la *collerette* ($\approx 20\%$ de la masse totale), récupérée autour de l'anode, qui est le produit le plus riche en SWNTs. Les nanotubes ont des diamètres autour de 1,4 nm et s'organisent en fagots d'une vingtaine d'unités.

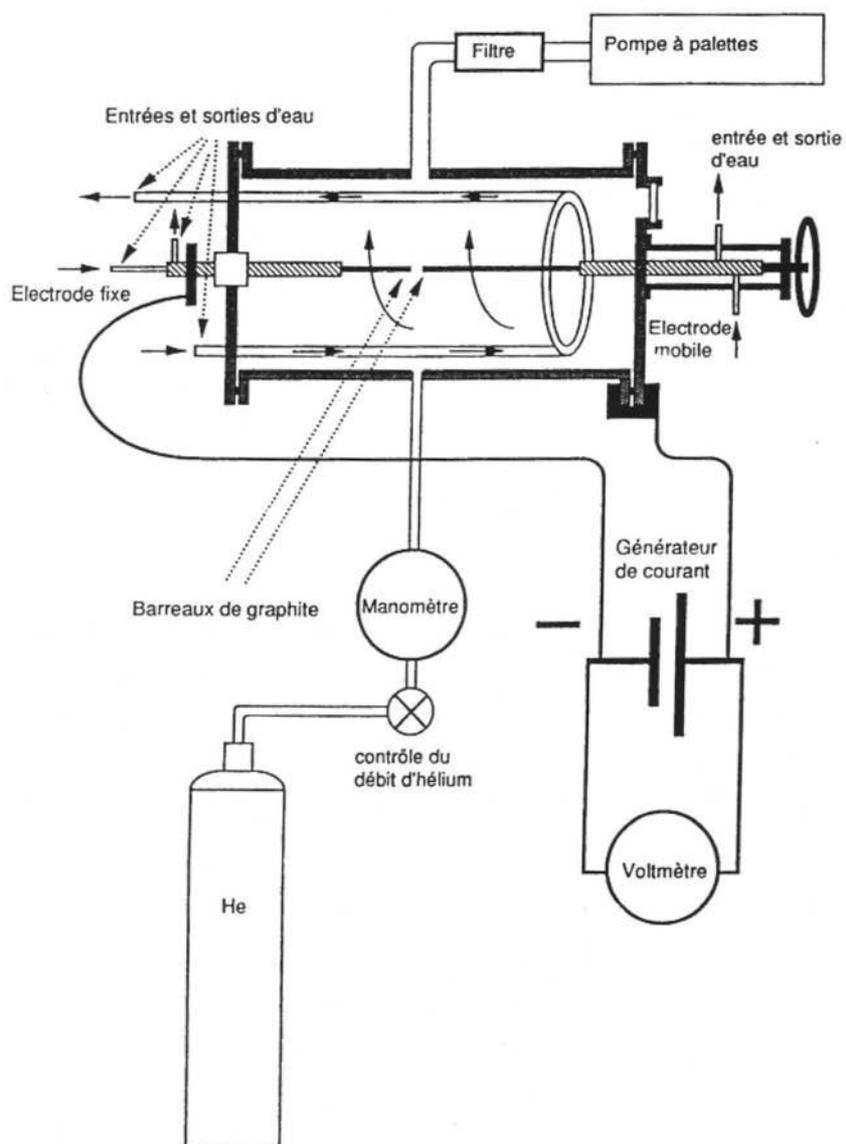


Figure 29. Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes monocouches par arc électrique.

2.2 Synthèse par ablation laser

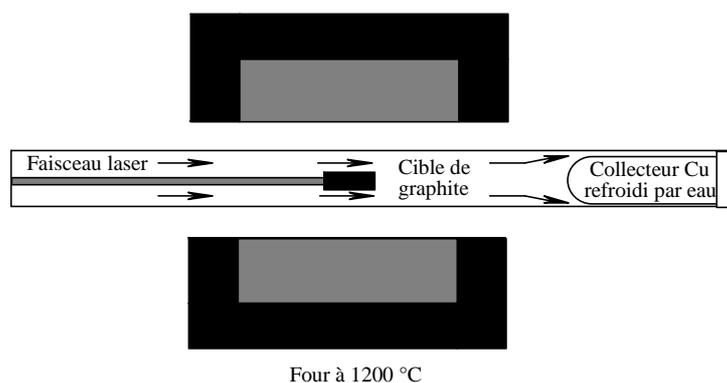


Figure 30. Schéma de principe de la méthode de synthèse par ablation laser. ⁷⁷

Une seconde technique performante pour la synthèse de nanotubes monocouches est l'ablation laser. Rappelons que l'ablation laser fut historiquement la première méthode pour générer des fullerènes en phase gazeuse. ⁸ La **sublimation du carbone est provoquée par un laser pulsé et focalisé** à la surface d'un disque de graphite sous un flux de gaz inerte. ^{83,84,85} La cible de graphite est placée au centre d'un four permettant de contrôler la température autour de 1200°C. Les vapeurs de carbone sublimé sont entraînées jusqu'à un collecteur où elles se condensent (cf. Figure 30).

Les nanotubes commerciaux Tubes@Rice sont synthétisés par une méthode d'ablation laser qui présente la particularité d'utiliser **deux faisceaux lasers**. ^{26,72,86} Les deux lasers pulsés sont synchronisés de manière à ce que l'impulsion du second laser soit absorbée par les vapeurs créées par le premier laser. Ceci minimise la formation de sous-produits en brisant les particules de taille importante arrachées à la première impulsion, ce qui augmente d'autant la quantité de carbone utilisable pour la production des nanotubes. Un tube de quartz de 4'' de diamètre interne est placé au centre d'un four à 1100°C. Il contient une cible cylindrique de graphite de 2'' de longueur et 1'' de diamètre, avec pour catalyseurs Ni/Co (composition molaire : 1 % Co / 1 % Ni / 98 % C). Cette cible tourne sur elle-même et les impulsions lasers la balayent verticalement, de manière à avoir une érosion homogène (cf. Figure 31). Deux lasers pulsés (30 Hz, 1064 nm) fournissent des impulsions de 930 mJ, séparées l'une de l'autre de 40 ns. Avec en outre un débit d'argon de 750 sccm (sous une pression de 500 Torr), le système est capable dans ces conditions de produire en 48 heures 20 g de matériau brut, contenant 40 à 50 % en volume de nanotubes monocouches. Le constructeur assure une distribution relativement étroite de diamètres autour de 1,2 nm (cf. Figure 32), avec un mélange de différentes chiralités. Les longueurs, quant à elles, sont pour la plupart comprises entre 0,2 et 2 µm.

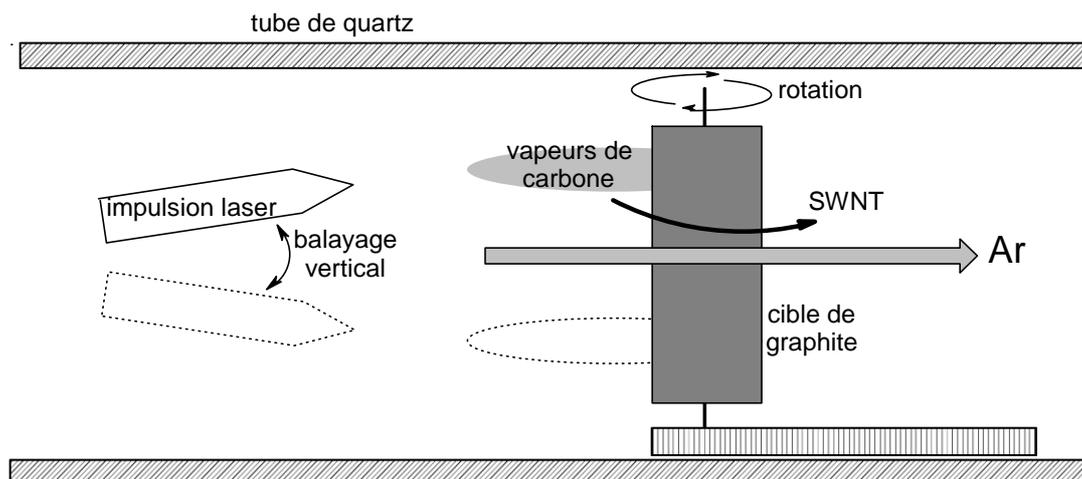


Figure 31. Schéma du montage d'ablation laser Tubes@Rice.⁷²

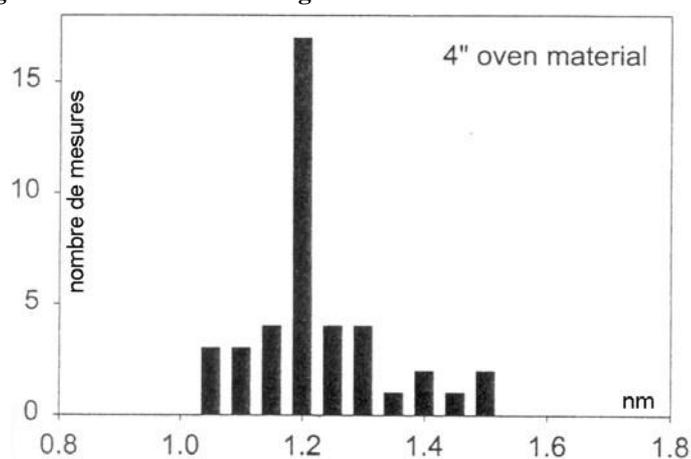


Figure 32. Distribution, déterminée par MET, de diamètres de SWNTs synthétisés par le procédé d'ablation laser Tubes@Rice.⁷²

2.3 Synthèse par décomposition catalytique

II.3.1 Généralités sur la décomposition catalytique

La méthode consiste à faire passer, dans un four sous pression atmosphérique, un flux de précurseurs carbonés gazeux sur un support solide (une céramique par exemple) contenant des particules de catalyseur. Cette méthode peut présenter deux gros avantages :

- Dans certaines méthodes, les nanotubes croissent perpendiculairement au support contenant le catalyseur, d'où l'obtention d'échantillons orientés.
- La croissance des nanotubes peut se faire suivant des motifs prédéfinis, en répartissant le catalyseur suivant un motif.

Prenons l'exemple d'une synthèse de MWNTs par décomposition catalytique d'éthylène (pendant 15 à 60 minutes) sur un support de silicium poreux à 700°C sous argon.⁸⁷ Les molécules de C₂H₄ apportent des atomes de carbone au niveau du catalyseur en diffusant à travers la porosité du silicium et des nanotubes (cf. Figure 33a). La croissance s'effectue ainsi depuis le substrat recouvert de particules de fer et perpendiculairement à ce dernier. L'objectif ici est d'utiliser les extrémités des nanotubes comme pointes émettrices d'électrons (pour fabriquer un écran par exemple). Les nanotubes doivent donc être organisés suivant un motif

précis (Figure 33c), c'est pourquoi le catalyseur est réparti en utilisant un masque (cf. Figure 33b).

Une multitude d'autres protocoles ont été décrits, avec divers ensembles support/catalyseur/précurseur : silice mésoporeuse/Fe/acétylène,²⁶ silice microporeuse/Co/acétylène,⁸⁸ alumine/Mo/CO,⁸⁹ MgO/Fe-Co/méthane.⁹⁰ Dans certains cas le catalyseur peut constituer également le précurseur de carbone, comme le ferrocène⁹¹ ou encore la phtalocyanine de fer II.⁹² La décomposition catalytique est une méthode très étudiée car elle semble la plus apte à être **transposée un jour à une échelle industrielle**, et notamment les **synthèses où précurseur et catalyseur sont tous deux gazeux** : à titre d'exemple, une synthèse de MWNTs par décomposition catalytique de ferrocène et de xylène a été mise au point.⁹¹ Du fait que le substrat (du quartz) ne supporte pas de catalyseur, il ne requiert pas de traitement préalable. En outre, les conditions de température (675°C) et de pression (1 atm) ne sont pas très exigeantes, et la vitesse de croissance ($\approx 25 \mu\text{m/h}$) est

relativement élevée. Cela fait de ce processus de synthèse un candidat pour une méthode de production semi-continue à grande échelle de MWNTs.

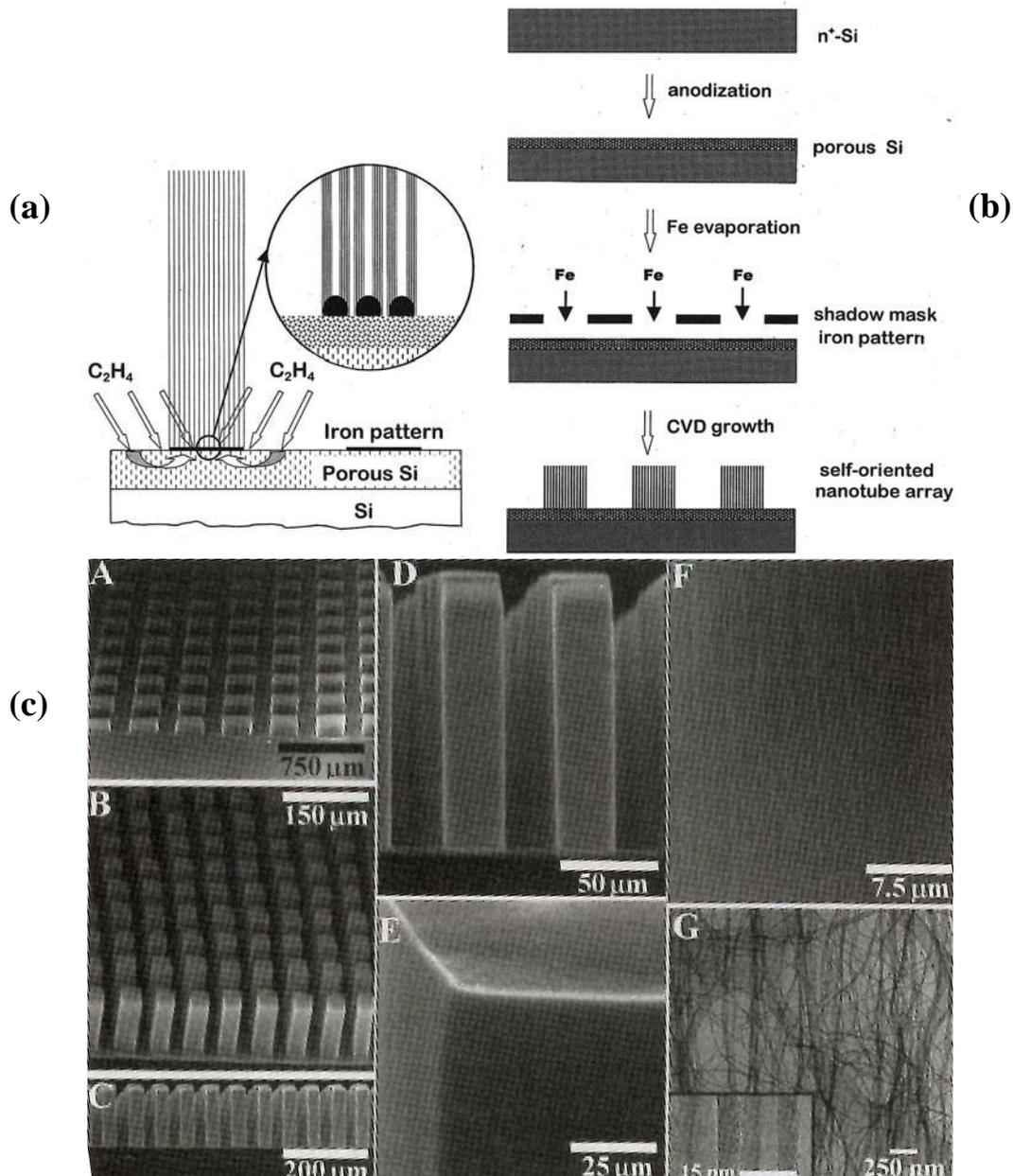


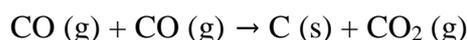
Figure 33. Exemple de synthèse de nanotubes multicouches par décomposition catalytique d'éthylène en présence de fer.⁸⁷ (a) Schématisation du processus de croissance orientée depuis les particules de catalyseur. (b) Méthode de préparation des dépôts de catalyseur suivant des motifs. Le substrat est du silicium poreux dopé. (c) Images MEB des MWNTs orientés perpendiculairement à la surface et disposés en un motif périodique.

2.3.2 La méthode HiPco

Cette méthode consiste en la décomposition catalytique de CO en présence de $Fe(CO)_5$. Elle fait suite à de nombreuses études sur la production, en flux continu et en phase gazeuse, de fibres de carbone^{93,94} ou de nanotubes de carbone.⁹⁵ De telles méthodes de synthèse peuvent en effet produire de larges quantités de nanotubes en introduisant **en continu à la fois la source de**

carbone et le catalyseur. Les particules catalytiques sont formées in situ par l'introduction d'espèces organométalliques dans le flux et leur condensation en clusters de taille appropriée.

Comme son nom l'indique, le procédé HiPco consiste en la **dismutation de CO à haute pression**.⁹⁶ Du $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est injecté dans un courant de CO à hautes température et pression (10 atm, 1200°C, cf. Figure 34). Les produits de la décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (des complexes intermédiaires $\text{Fe}(\text{CO})_n$, $0 \leq n \leq 4$) réagissent pour former des clusters de fer en phase gazeuse. Ces derniers agissent comme des sites de nucléation pour la croissance de nanotubes monocouches, le carbone solide étant produit par la **réaction de Boudouard (catalysée à la surface des particules de fer)** :



Cette réaction donne naissance à des dépôts noirs sur les parois du tube de quartz à l'extérieur du four. Ils consistent essentiellement en des nanotubes monocouches et des nanoparticules (3 à 5 nm) d'oxyde de fer recouvertes de feuillets graphitiques. Les SNWTs ainsi produits sont de petit diamètre (cf. Figure 35), jusque 7 Å, la taille d'un C_{60} , ce qui constitue le plus petit diamètre possible attendu (d'après Yakobson et coll.⁹⁷) pour un nanotube stable chimiquement.

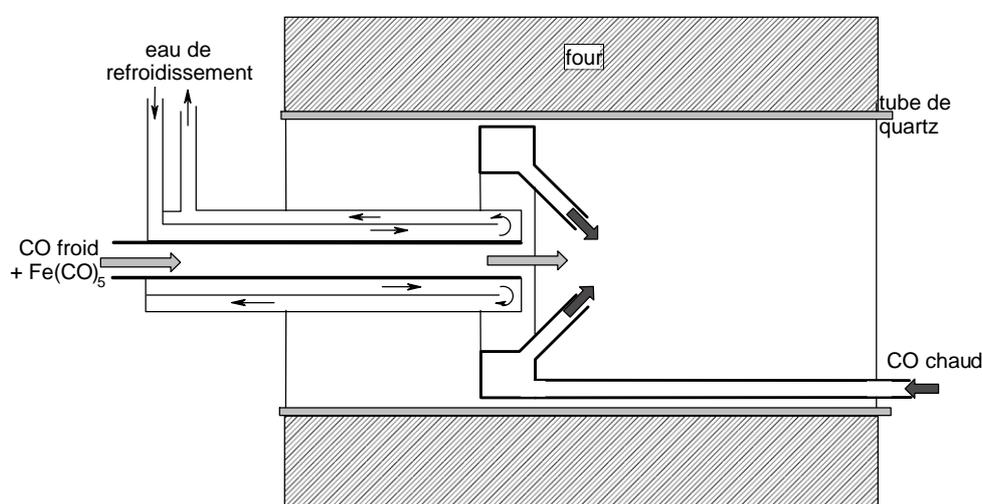


Figure 34. Coupe schématique du réacteur HiPco, montrant la tuyère d'injection refroidie à l'eau et le mélangeur de type « pommeau de douche ». ⁹⁶ Le four maintient une température de 1200°C.

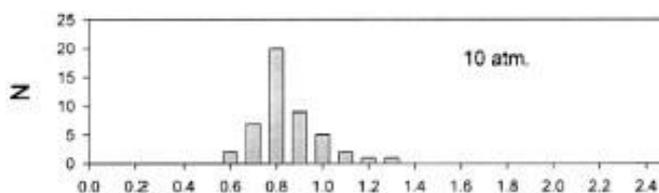


Figure 35. Distribution, déterminée par MET, de diamètres de SWNTs synthétisés par le procédé HiPco (1200°C, 10 atm).⁹⁶

Au niveau du mécanisme, les clusters de fer croissent par collision avec d'autres clusters, jusqu'à atteindre un diamètre comparable à celui d'un SWNT (0,7 à 1,4 nm), ce qui correspond à 50 à 200 atomes de fer. Le CO se dismute alors à la surface du cluster pour le recouvrir partiellement d'un « héli-fullerène », une moitié de C_{60} par exemple. Le carbone solide continuant à se former va alors permettre la croissance du nanotube depuis la particule de fer, l'hémifullerène formant l'extrémité refermée du tube en croissance (mécanisme de Yarmulke).⁹⁸ Ce dernier a pour diamètre la taille de la particule métallique, qui croît également, **au moment de la nucléation du tube**. Tant que la particule catalytique est à peu près de la même taille que le diamètre du tube en croissance à sa surface, il est énergétiquement plus favorable pour le

carbone formé de s'ajouter au nanotube que de former un feuillet autour de la particule. Cependant, lorsque la particule métallique devient plus grande (5 à 10 nm), l'énergie de contrainte d'un feuillet graphitique entourant la particule devient plus faible. Il arrive donc un moment où c'est la formation du feuillet qui est favorisée par rapport à la croissance du SWNT. Le dénombrement, dans le produit final, des tubes par rapport aux particules de fer vient confirmer ce modèle : ⁹⁶ le nombre de SWNTs est approximativement égal au nombre de particules de fer.

2.3.4 Autres méthodes de décomposition catalytique

Des méthodes de **synthèse en milieu confiné** permettent d'envisager un contrôle précis des dimensions et de la forme des nanotubes préparés. On peut même envisager dans le futur de réaliser des réseaux interconnectés à 2D ou 3D de nanotubes. Un premier exemple consista en la synthèse des nanotubes de carbone de plus petit diamètre connu, autour de 4 Å. Pour cela, la tripropylamine adsorbée **dans les canaux d'une zéolithe** de géométrie hexagonale 2D, l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$, fut pyrolysée sous vide ($\approx 10^{-6}$ bar) à 800°C pendant 5 h. ^{99,100} En dehors de la valeur remarquable obtenue pour le diamètre, il faut souligner :

1. **l'homogénéité en diamètre** de l'échantillon, inhérente au confinement des nanotubes dans une matrice cristalline ;
2. **l'alignement des nanotubes** : tous les SWNTs d'un même monocristal de zéolithe (environ 100 μm de section et 400 μm de longueur) ont rigoureusement la même orientation. ^{50,101,102,103} Des expériences de diffraction des rayons X ¹⁰⁴ ont prouvé la très bonne orientation des nanotubes dans la zéolithe ($< 1^\circ$).

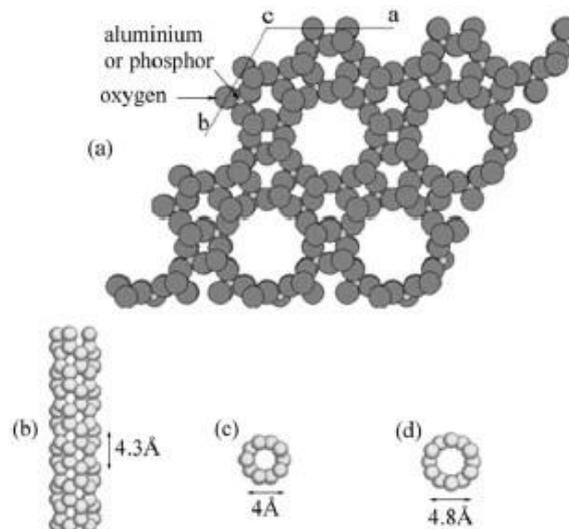


Figure 36. (a) Structure de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$, le long de l'axe cristallographique c , mettant en évidence les canaux où sont confinés les nanotubes produits. Ces canaux ont pour diamètre interne 7,3 Å. (b) Vue d'un nanotube (5,0) perpendiculairement à son axe long. (c) Nanotube (5,0) projeté le long de son axe. (d) Nanotube (6,0) projeté le long de son axe. ¹⁰⁴

Une autre technique possible consiste à produire à 300°C des nanotubes multicouches dans une **matrice d'alumine synthétisée par voie sol-gel** en présence d'acétylacétone. Le gel est ensuite imprégné avec une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, le ligand acétylacétonate permet alors « l'ancrage » du cobalt dans la matrice. ¹⁰⁵ Le sol peut être mis sous forme de film (100 à 245 nm) par spin-coating, pour donner ensuite une matrice de croissance 2D pour les nanotubes (cf. Figure 37). C'est un traitement thermique sous air à 300°C qui provoque la formation des MWNTs, avec

pour source de carbone les acétylacétonates, et la formation de nanoparticules de Co_3O_4 et CoAl_2O_4 .

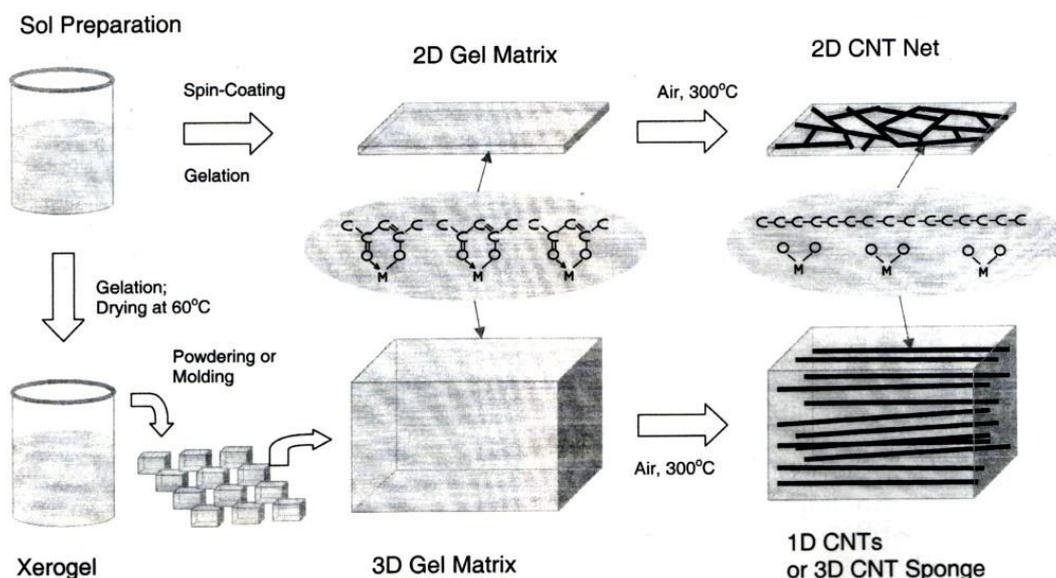


Figure 37. Schéma de synthèse de nanotubes multicouches dans une matrice préparée par voie sol-gel. Cette matrice d'alumine est dopée au cobalt : en effet, des groupes acétylacétonates sont ancrés dans le gel, formant des complexes Co-acétylacétonate (les hydrogènes ne sont pas montrés). Les nanotubes sont formés par chauffage sous air à 300°C .¹⁰⁵

2.4 Autres voies de synthèse

La **voie solaire**, comparable à l'ablation laser, consiste à concentrer le rayonnement solaire sur un creuset rempli de poudre de graphite et de catalyseur métallique, dans une enceinte en Pyrex sous atmosphère inerte. Après sublimation du carbone, les vapeurs produites sont entraînées par un flux d'hélium ou d'argon et se condensent dans une zone refroidie du réacteur. Au four solaire d'Odeillo,^{77,106} la lumière solaire est collectée par un miroir plat pour être réfléchi vers un miroir parabolique qui focalise le rayonnement directement sur la cible. Elle peut, dans de bonnes conditions, atteindre une température de 3000 K. Les diamètres des SWNTs produits sont autour de 1,3 nm.¹⁰⁷

Citons enfin 2 méthodes de production de nanotubes multicouches :

1. La **synthèse électrochimique** de MWNTs a été réalisée en faisant passer un courant dans un sel fondu (LiCl , 600°C) entre deux électrodes de graphite.¹⁰⁸
2. Une **synthèse hydrothermale** de MWNTs a été récemment décrite.¹⁰⁹ Elle recourt à un mélange eau/polyéthylène en présence de Ni, à $700\text{-}800^\circ\text{C}$ et sous hautes pressions (60-100 MPa).

3. Propriétés et applications

3.1 Propriétés mécaniques

La force des liaisons C-C confère aux nanotubes des propriétés mécaniques exceptionnelles. Des calculs théoriques prédisent tout d'abord ces propriétés : des valeurs de 1 à 5 TPa furent calculées pour le **module d'Young axial** de SWNTs (des valeurs comparables à celle du module d'Young tangentiel pour un feuillet graphène, à savoir $\sim 1,0$ TPa).¹¹⁹ Les premières valeurs expérimentales du module d'Young ont été estimées sur des nanotubes multicouches isolés, par la mesure de leurs vibrations intrinsèques thermiques en microscopie électronique à transmission. Elles sont de l'ordre du TPa, avec une moyenne estimée à 1,8 TPa,¹²⁰ mais avec des valeurs pouvant atteindre 4 TPa. D'autres mesures furent réalisées, en utilisant cette fois-ci la microscopie à force atomique. Elles donnèrent des valeurs de 1,3 TPa pour des MWNTs¹²¹ et de 1,0 TPa pour des SWNTs.¹²²

Les nanotubes peuvent subir en tension des déformations extrêmes (jusqu'à 10 %-20 %¹²³) sans montrer de signes de déformation plastique ou de rupture fragile. **La forte capacité des nanotubes à subir des déformations réversibles** est due à la flexibilité du feuillet graphène, à la possibilité qu'ont les atomes de carbone de se réhybrider avec un **degré d'hybridation sp^2/sp^3 dépendant de la contrainte**. Ces réhybridations permettent, lors de l'application d'une contrainte, la propagation des défauts dans les réseaux graphènes des parois.¹²⁴

Notons enfin que la compression de nanotubes monocouches conduit à une réduction de volume exceptionnellement grande et réversible. La densité augmente rapidement avec la pression, jusqu'à approcher celle du graphite, et retrouve sa valeur initiale après l'arrêt de l'application de la pression.¹²⁵ Cette **capacité des SWNTs à absorber réversiblement de l'énergie mécanique** a été attribuée à un changement de forme réversible de la section transversale des tubes, passant de circulaire à elliptique et vice-versa.

Applications :

1. 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** (typiquement quelques milliers), tout en étant suffisamment courts pour être coulés à travers les équipements classiques de mise en forme des polymères, autorisant ainsi des formes complexes.
2. La grande élasticité et la forme effilée des nanotubes en ont fait de bonnes pointes 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 : i) d'accroître la résolution latérale ; ii) d'augmenter la durée de vie de la pointe (elle résistera mieux aux incidents tels qu'un *crash* sur la surface sondée). La Figure 43, ainsi que la Figure 44, sont consacrées à un exemple d'utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM.¹²⁶

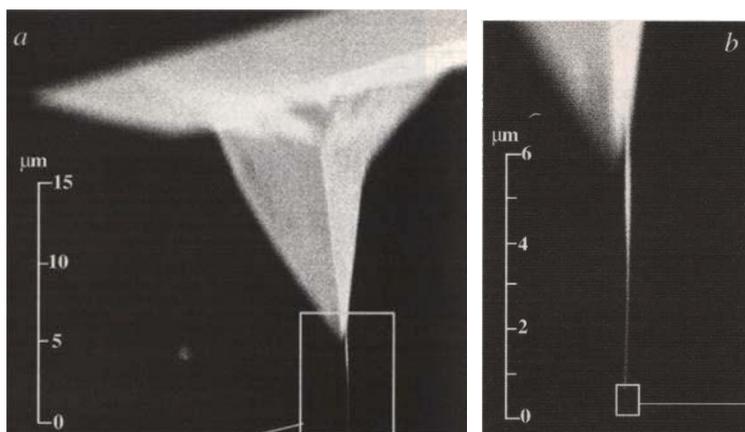


Figure 43. Utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM. ¹²⁶ La figure (a) représente l'image MEB d'une pointe classique (en Si_3N_4), de forme pyramidale, à l'extrémité de laquelle a été collé un fagot de 5-10 nanotubes multicouches. La figure (b) est un agrandissement de l'encadré de la figure (a) : on y distingue l'extrémité effilée du fagot, qui se termine par un seul MWNT. C'est ce dernier qui constitue la pointe.

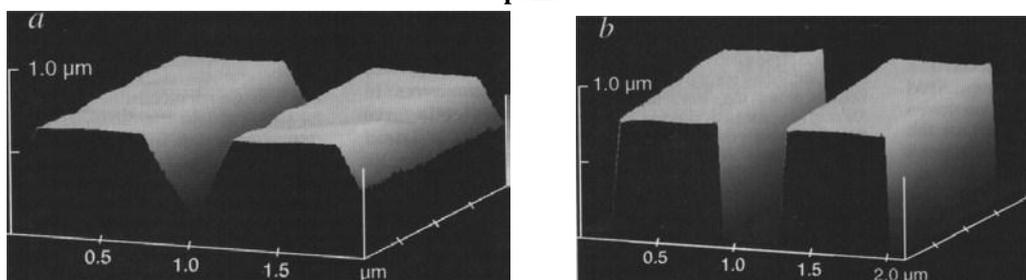


Figure 44. Images AFM en mode tapping d'une tranchée de 400 nm de large et de 800 nm de profondeur. ¹²⁶ La figure (a) représente l'image obtenue avec une pointe nue de Si_3N_4 . La forme triangulaire apparente de la tranchée est un artefact dû à la forme pyramidale de la pointe (cf. Annexe C). La figure (b) indique l'image prise avec un MWNT attaché à ce même type de pointe. Ce fin et long nanotube est capable d'atteindre le fond de la tranchée.

3.2 Propriétés électroniques

En ce qui concerne les nanotubes monocouches, **les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers n et m** qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre (cf. Figure 14). Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas de figure suivants : ^{127,128}

- 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. La Figure 45 résume ces résultats.

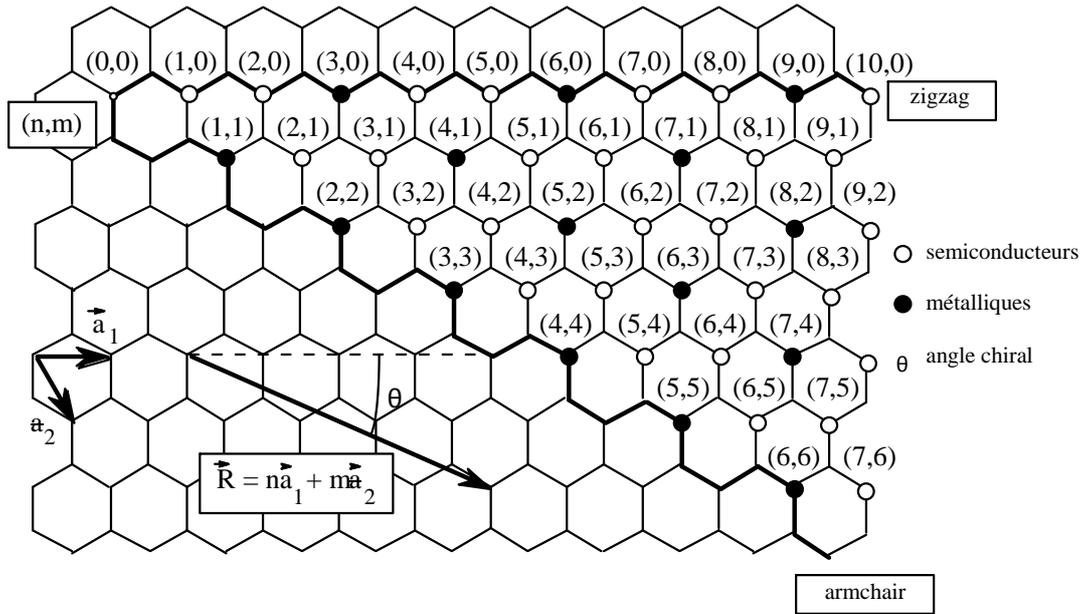


Figure 45. Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité (n,m) .

Il est intéressant de comparer la dépendance en énergie des densités d'états pour des tubes métalliques et semi-conducteurs, et plus particulièrement près du niveau de Fermi E_F placé à $E=0$. La Figure 46 représente les densités d'états pour un tube métallique $(9,0)$ et un tube semi-conducteur $(10,0)$. Dans le cas du $(10,0)$ il existe un gap autour du niveau de Fermi, la densité d'états y est nulle. Par contre, en ce qui concerne le $(9,0)$, il existe une densité faible, mais non nulle, d'états autour du niveau de Fermi. Dans les deux cas on observe des pics répartis symétriquement par rapport à $E = 0$. Ces différents pics sont appelés **singularités de Van Hove** et leur position dépend principalement du diamètre^{129,130} (cf. Figure 25).

Cependant, ces données concernent des tubes infinis, idéaux et isolés et doivent par conséquent être relativisées. Ainsi certains paramètres géométriques, comme l'organisation des nanotubes en fagots, sont susceptibles de modifier la structure électronique. Il a été montré notamment que l'énergie des singularités de Van Hove dépend non seulement du diamètre mais aussi de la chiralité lorsque les nanotubes sont organisés en fagots.^{131,132,133,134}

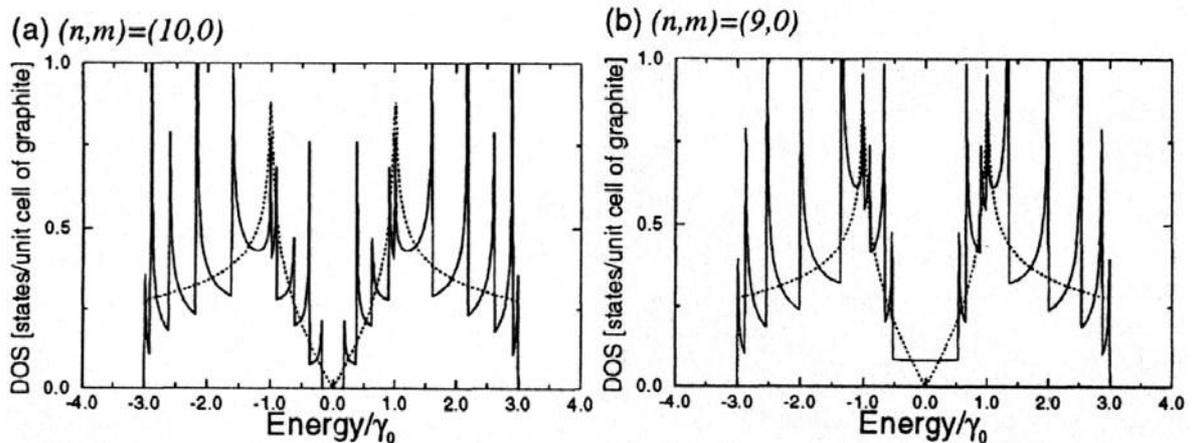


Figure 46. Densités d'états de deux SWNTs zigzag : (a) le nanotube $(9,0)$, qui a un comportement métallique et (b) le nanotube $(10,0)$ qui est semiconducteur.¹³⁵ γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone adjacents. La ligne en pointillés représente la densité d'état d'un feuillet graphène.

Pour des nanotubes isolés, l'énergie E_{ii} correspondant à la transition entre la singularité i de la bande de valence et la singularité i de la bande de conduction est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube et dépend de sa nature (métallique ou semi-conducteur) : ¹³⁴

$$E_{iiM} = \frac{6ac_{d-c}}{d} \gamma_0$$

$$E_{SCii} = \frac{2ac_{d-c}}{d} \gamma_0$$

où a_{c-c} représente la distance entre deux atomes de carbone adjacents (1,42 Å), γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux C adjacents (2,9 eV) et d le diamètre du SWNT. On remarque que, pour un diamètre donné, l'énergie de transition d'un tube métallique est trois fois plus importante que celle d'un tube semiconducteur. Pour un SWNT semiconducteur de diamètre donné, les transitions possibles sont E_{SCii}^{SC} , $2E_{SCii}^{SC}$, $4E_{SCii}^{SC}$, $5E_{SCii}^{SC}$, $7E_{SCii}^{SC}$, etc., et pour un tube métallique, E_{ii}^M , $2E_{ii}^M$, etc.

Applications :

1. 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 souci 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 peut 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. ¹³⁴ Ainsi, l'introduction de tels défauts peut induire une jonction métalmétal, semiconducteur-métal ou semiconducteur-semiconducteur de taille nanométrique. ^{136,137} Récemment, Yao et coll. ont effectué des mesures de transport électrique sur ce type de jonctions intramoléculaires (cf. Figure 47). ¹³⁸ Ils ont montré qu'une **jonction métal-semiconducteur** 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. ¹³⁹ Assemblés en réseau bi ou tridimensionnel, les nanotubes monocouches pourraient être utilisés à la fois comme connexions et comme composants.

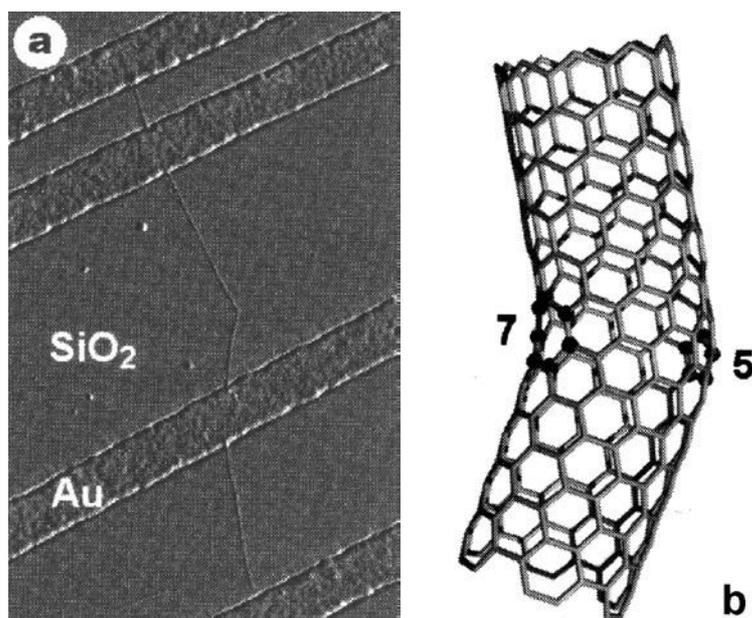


Figure 47. Exemple d'une jonction intramoléculaire de type métal-semiconducteur.¹³⁸ (a) Image AFM en mode tapping d'un SWNT présentant un coude de 36°. (b) Illustration de la structure du coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type armchair (métallique) à une section de type zigzag (semiconductrice).

2. Les nanotubes utilisés comme émetteurs d'électrons semblent être les candidats idéaux pour la nouvelle génération d'**écrans plats à effet de champ**.¹⁴⁰ En effet les nanotubes peuvent avoir des qualités émissives exceptionnelles (jusqu'à 1 A.cm⁻²) à bas champ d'extraction (3-5 μV.cm⁻¹). La Figure 48 représente un des dispositifs mis au point pour réaliser un écran avec des nanotubes, il s'agit de celui décrit par Kim et coll.¹⁴¹

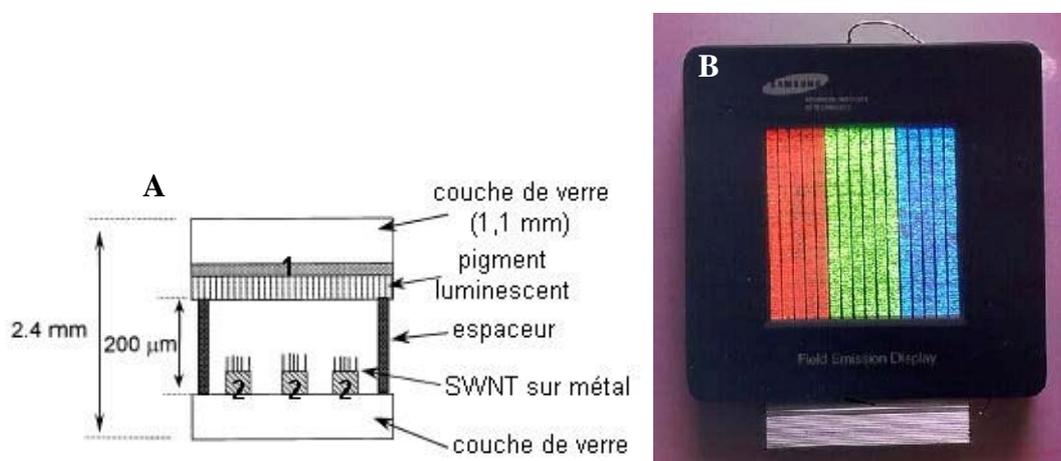


Figure 48. Ecran plat à effet de champ utilisant des nanotubes de carbone monocouches comme émetteur d'électrons.¹⁴¹ (A) Schéma de la structure de l'écran : une première couche de métal (1) joue le rôle d'anode tandis qu'une seconde (2), en contact avec les SWNTs, constitue la cathode. Les pixels sont donc formés à l'intersection de la cathode et de l'anode. (B) Photographie de l'écran.

3. Des **détecteurs chimiques** basés sur des nanotubes monocouches individuels sont à l'étude. En effet, il a été montré que la résistance de SWNTs semiconducteurs variait fortement après exposition à des gaz, tels que NO₂ ou NH₃.¹⁴² 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. ont décrit les variations de la résistance électrique de SWNTs exposés à

O2. 143

4. Les nanotubes font preuve de propriétés intéressantes dans la **conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique** (cf. Figure 49).¹⁴⁴

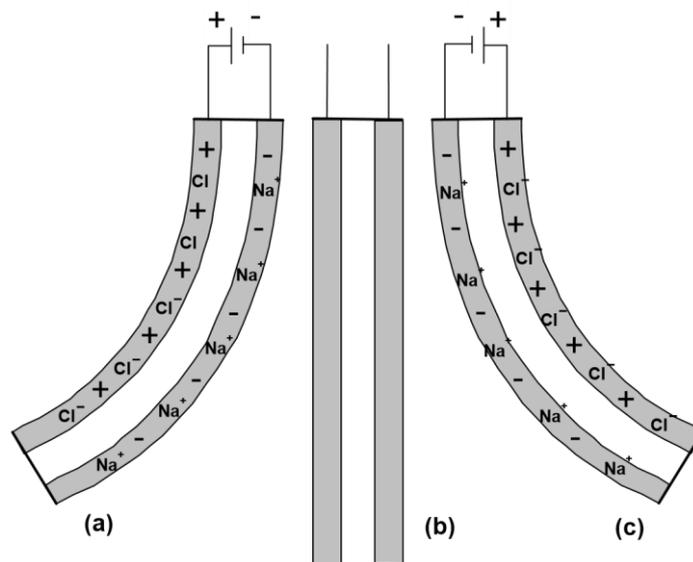


Figure 49. Schéma du dispositif de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique décrit par Baughman et coll.¹⁴⁴ Ce dispositif consiste en deux films de SWNTs (en grisé) collés de part et d'autre d'une bande adhésive double-face isolante (en blanc). L'ensemble est plongé dans une solution aqueuse de NaCl 1 M. (a) Une différence de potentiel est appliquée entre les deux faces conductrices en nanotubes. Des charges sont ainsi injectées dans ces couches (représentées par les + et - dans les couches grisées) Les ions Na^+ et Cl^- représentent les ions de la double couche qui sont présents à la surface des fagots et compensent ainsi les charges injectées dans les nanotubes. Les deux faces n'adoptant pas la même longueur, l'ensemble du dispositif se courbe vers la gauche. (b) Si le voltage est ramené à 0 V, la déviation redevient nulle. (c) Si la différence de potentiel est de signe opposée, la déviation sera inversée.

3.3 Propriétés thermiques

Les matériaux carbonés et les fibres de graphite sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité thermique. Le diamant et le graphite présentent les plus hautes conductivités thermiques jamais mesurées à température ambiante¹⁴⁵ (la conductivité thermique tangentielle du graphite est $\sim 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). C'est pourquoi la découverte des nanotubes en 1991 a rapidement conduit à prédire¹⁴⁶ pour cette nouvelle forme allotropique unidimensionnelle de carbone une conductivité thermique égale ou supérieure à celle du diamant ou du graphite. Les propriétés thermiques de nanotubes, qu'ils soient multicouches ou monocouches, ont encore été relativement peu explorées.

Des mesures aboutirent à des valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de 1800 à $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un fagot isolé et à température ambiante.¹⁴⁷ Des valeurs aussi élevées sont imputées à un **libre parcours moyen particulièrement élevé pour les phonons** (de l'ordre de 100 nm). Une valeur de $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ fut obtenue pour un nanotube (10,10) isolé et à température ambiante,¹⁴⁸ ce qui est **comparable à la conductivité thermique d'un hypothétique feuillet de graphène isolé**.

Applications :

Les nanotubes pourraient accroître fortement la conductivité thermique de composites à fibres discontinues. Ces derniers pourraient bénéficier en outre des propriétés mécaniques des tubes.

3.4 Propriétés optiques

Les nanotubes possèdent des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde, depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Des seuils faibles de non linéarité et de grandes densités optiques ont été obtenues lors de l'étude de dispersions aqueuses de nanotubes monocouches.¹⁴⁹ Ces performances égalent ou surpassent celles d'autres bon limiteurs optiques, comme le C₆₀ ou le noir de carbone, que ce soit dans le visible ou le proche infrarouge. Les dispersions liquides de nanotubes monocouches apparaissent donc comme des **systèmes prometteurs pour une limitation optique à bande large**. D'autres solvants ont été essayés, comme l'éthylène glycol¹⁵⁰ ou le chloroforme.¹⁴⁹ Plusieurs phénomènes optiques non linéaires peuvent être à l'origine d'une limitation optique : réfraction, absorption, diffusion. L'origine de la limitation dans le cas des nanotubes est essentiellement une forte diffusion non linéaire engendrée par la formation de bulles de solvant à la surface des nanotubes et par une sublimation des tubes à plus forte fluence.¹⁵¹ Il est à noter que des MWNTs dispersés dans un film de polymère, en l'occurrence du PMMA, ont montré également des propriétés de limitation optique large bande.¹⁵²

Applications :

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**.¹⁵³

4 Propriétés de forme

Nous allons aborder séparément les propriétés de forme des nanotubes car ces sont ces dernières qui ont motivé notre étude sur les SWNTs. On peut distinguer plusieurs éléments remarquables dans la morphologie des nanotubes :

- Un nanotube de carbone monocouche constitue une **macromolécule hautement anisotrope** : avec un diamètre de l'ordre du nm et une longueur de l'ordre du μm , le rapport d'anisotropie est typiquement de plusieurs milliers.
- Les SWNTs qui ne sont ni armchair ni zigzag sont des **molécules chirales**.
- Les nanotubes possèdent en leur centre un **canal lisse, droit et unidimensionnel**, que l'on peut voir comme un **réservoir** nanométrique ou encore comme un **moule** ou un **réacteur**.

4.1 Anisotropie des nanotubes et alignement

Il est relativement délicat d'aligner des nanotubes malgré leur forte anisotropie. L'orientation des nanotubes est rapidement devenu un sujet majeur parmi les préoccupations liées à la mise en forme. En effet, pour certaines applications, comme le renfort mécanique de composites par exemple, il est important de conférer aux nanotubes une direction préférentielle.

On peut distinguer les méthodes d'alignement post-synthétiques des cas où **les nanotubes s'orientent au cours même de leur croissance**. C'est le cas pour certaines méthodes de production par décomposition catalytique où les nanotubes s'orientent perpendiculairement au support de croissance, comme dans l'exemple de la Figure 33. Pour obtenir un tel alignement il

est préférable de contraindre les nanotubes à croître dans une certaine direction. On peut, par exemple, insérer les nanoparticules catalytiques dans une matrice de silice mésoporeuse, ²⁸ de manière à orienter le début de la croissance des nanotubes (cf. Figure 50). Il existe également un mode de synthèse où la croissance est contrainte sur toute la longueur des nanotubes : il s'agit de la synthèse de SWNTs dans les canaux d'une zéolithe de géométrie hexagonale 2D (cf. Figure 36). ⁹⁹ Le degré d'alignement des tubes au sein d'un même monocristal de zéolithe est alors optimal et a été caractérisé par diffusion Raman ^{100,101} et par diffraction des rayons X. ¹⁰⁴

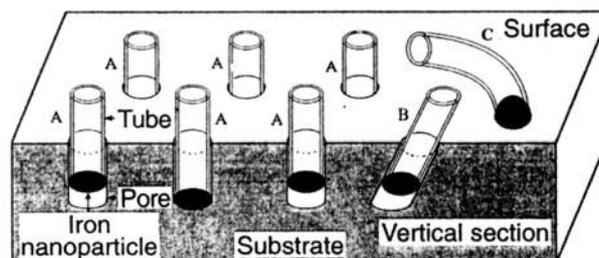


Figure 50. Modèles possibles de croissance pour des MWNTs formés sur des nanoparticules de fer insérées dans une silice mésoporeuse. ²⁸ Les nanotubes formés sur des nanoparticules insérées dans des mésopores verticaux poussent perpendiculairement à la surface du substrat (cas A). Lorsque la particule est insérée dans un pore qui n'est pas vertical (cas B), le nanotube correspondant va pousser obliquement par rapport à la surface. Enfin lorsque la particule catalytique n'est que déposée en surface (cas C), il n'y a plus de contrainte sur la direction de croissance et le MWNT pousse dans une direction aléatoire.

En ce qui concerne les méthodes d'alignement post-synthétiques, on peut les classer en méthodes d'orientation en phase solide et d'orientation en phase liquide. Historiquement, **les premières orientations furent décrites en phase solide**. Le premier exemple porta sur des nanotubes multicouches insérés dans un composite polymère/MWNTs. La méthode d'alignement consistait à couper de très fines tranches de ce composite, ¹⁵⁴ l'orientation préférentielle étant la direction prise par la lame de coupe. L'épaisseur de ces tranches était en fait plus courte (50 à 200 nm) que la longueur de la plupart des tubes insérés dans le composite. Le processus d'alignement fut décrit comme une forme d'orientation sous écoulement. Le deuxième exemple comporta à la fois une phase d'orientation en phase liquide et une seconde en phase solide, il s'agit de la méthode décrite par de Heer et coll. ²⁹ Dans un premier temps, une suspension de nanotubes multicouches dans l'éthanol est filtrée à 0,2 μm : c'est alors l'orientation β qui est obtenue (cf. Figure 51), comme on peut le voir sur la Figure 23A. L'orientation α peut alors être imposée aux MWNTs filtrés en les pressant contre une autre surface (cf. Figure 23B).

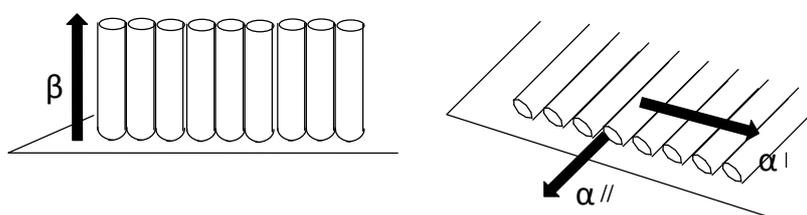


Figure 51. Méthode d'orientation décrite par de Heer et coll. ²⁹ L'orientation β , perpendiculaire au support, est obtenue après filtration d'une suspension de MWNTs en phase liquide. L'orientation α peut ensuite être atteinte en pressant le film de nanotubes contre une autre surface en téflon.

La plupart des exemples d'orientation post-synthétique sont en fait en phase liquide, et font appel à des alignements sous champ électrique, magnétique ou sous écoulement. Nous allons rapidement en aborder quelques-uns. La plupart de ces exemples sont parus en 2000.

Bubke et coll. décrivent l'orientation de nanotubes multicouches dispersés dans l'éthanol **sous l'action d'un champ électrique**.¹⁵⁵ Ce dernier était oscillant pour éviter les phénomènes de migration à l'une des électrodes déjà observés avec un champ continu.¹⁵⁶ L'anisotropie de la dispersion fut caractérisée par le biais de sa biréfringence. Après coupure du champ la dispersion redevenait isotrope et le temps de relaxation de ce phénomène fut discuté en fonction de paramètres structuraux, tel que la longueur des tubes dispersés.

Genett et coll. relatent **l'alignement de nanotubes monocouches par formation de macrofagots** (*'superbundles'* selon le terme des auteurs).¹⁵⁷ Il s'agit de fagots de 0,4 à 1 μm de diamètre et de 5 à 10 μm de longueur, comportant quelques centaines à un millier de SWNTs. Ils sont formés par sonification haute-densité (90 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 2 heures) d'une suspension liquide de nanotubes, de manière à rompre un maximum de fagots pour obtenir des tubes isolés. Après arrêt des ultrasons, la suspension est laissée à reposer afin que les tubes puissent se réagglomérer en fagots plus gros. Divers solvants furent testés et l'eau donna les meilleurs résultats, laissant ainsi à penser que le moteur de la formation des macrofagots est avant tout la minimisation des énergies de surface. Une grande majorité de tubes dans un même macrofagot sont alignés à $\pm 10^\circ$.

La même année, Gommans et coll. décrivent **l'orientation de SWNTs par agrégation sur une fibre de carbone** progressivement retirée d'une dispersion de nanotubes dans le DMF.⁵¹ Une fibre de carbone commerciale (8 μm de diamètre) est plongée dans la suspension. Un fil de platine est également immergé, de manière à pouvoir appliquer dans la dispersion une différence de potentiel entre la fibre de carbone (en tant qu'électrode positive) et le platine. Avec 1 à 2 V de voltage, un « nuage » de nanotubes se forme autour de la fibre de carbone au bout de 10 à 30 minutes. Elle est alors retirée lentement du liquide au moyen d'un moteur. Les auteurs pensent que la formation du nuage est dû à la présence de charges négatives sur les SWNTs, qui entraînent leur migration vers l'électrode positive. Le processus d'agrégation et d'alignement sur la fibre de carbone résulte ainsi à la fois : i) du champ électrique présent au voisinage de la fibre ; ii) de la tension de surface présente au niveau du ménisque où les nanotubes s'agrègent. Les mesures de spectroscopie Raman accèdent qu'une grande majorité (86 %) de nanotubes sont alignés à $\pm 30^\circ$ dans l'axe de la fibre de carbone.

Haggenmueller et coll. rapportent de bons degrés d'alignement pour un composite poly(méthyl méthacrylate)/SWNTs.⁵² Après préparation du composite, ce dernier est **extrudé** à 320°C à travers une buse de 600 μm de diamètre. Le refroidissement se fait à l'air lors de la sortie de la fibre (à des vitesses allant jusqu'à 200 m/min).

Smith et coll. relatent quant à eux **l'utilisation d'un fort champ magnétique** (25 T) pour réaliser des films (appelés aussi *'buckypaper'*) de nanotubes monocouches orientés.⁷⁵ Un film, de 1 à 7 μm d'épaisseur, est réalisé par filtration, sous champ magnétique, d'une suspension de nanotubes sur une membrane en nylon. Le champ est orienté parallèlement au plan de la membrane. Après observations en MET, les auteurs constatent que la majorité des tubes sont couchés dans le plan du film et **orientés parallèlement au champ**. La distribution d'orientation des tubes a été caractérisée par diffraction électronique et diffraction des RX.⁷⁵ Les films alignés ont montré en outre de hautes conductivités électrique (σ) et thermique (κ) parallèlement à la direction d'alignement, tandis que σ est beaucoup plus faible dans la direction perpendiculaire ($\sigma_{//}/\sigma_{\perp}=24$ pour un film recuit).¹⁵⁸ **Moins les nanotubes sont agrégés dans la dispersion filtrée et meilleur sera leur alignement** dans le film réalisé. Des essais similaires ont donc été réalisés par la suite en filtrant une dispersion de SWNTs dans l'eau en présence de Triton X-100.¹⁵⁹ Les films ainsi réalisés se caractérisent par une très nette anisotropie des propriétés mécaniques (présence d'une direction de clivage) et optiques (cf. Figure 52).

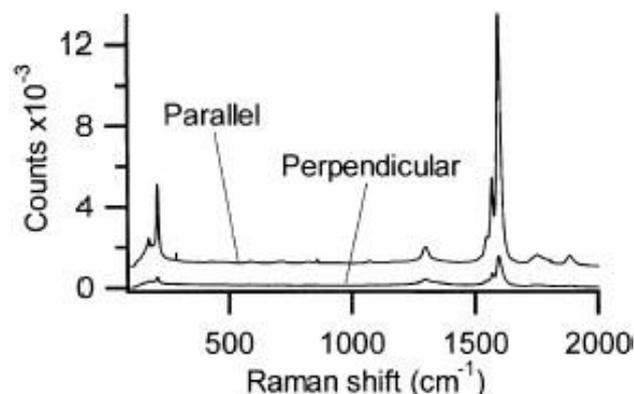


Figure 52. Spectres de diffusion Raman caractéristiques obtenus en irradiant une zone de $2 \mu\text{m}$ sur un film de nanotubes alignés magnétiquement.¹⁵⁹ Les spectres sont réalisés avec deux directions différentes pour la polarisation de la lumière incidente : parallèle à la direction d'alignement des SWNTs, ou perpendiculaire. La lumière diffusée est (7 ± 2) fois plus forte lorsque la polarisation incidente est parallèle à la direction d'alignement des tubes.

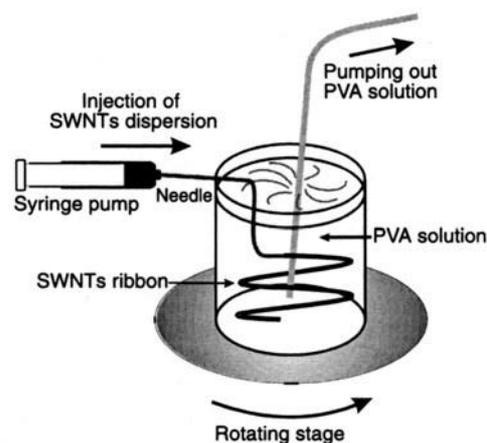


Figure 53. Schéma du montage expérimental utilisé pour fabriquer des fibres macroscopiques de nanotubes alignés.¹⁶⁰

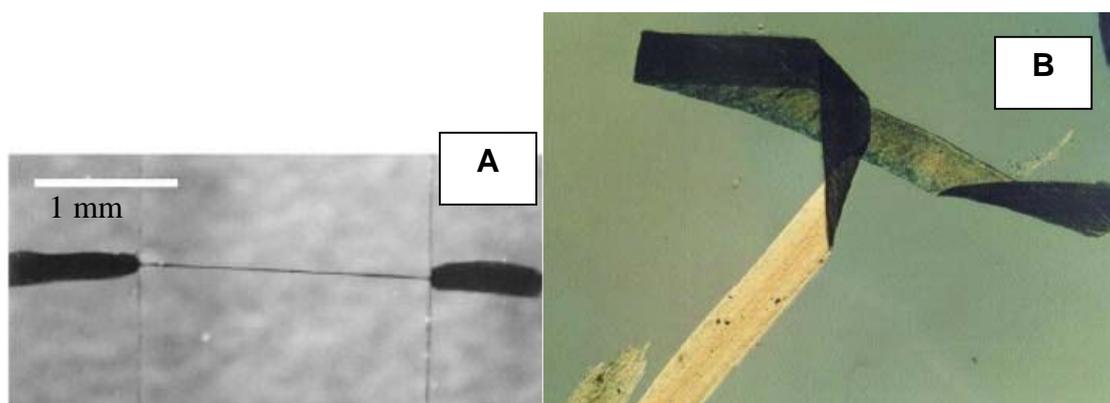


Figure 54. Observation d'une fibre macroscopique de SWNTs.¹⁶⁰ La Figure A est une photographie d'une fibre étendue entre deux supports de verre, de manière à la sécher. La Figure B représente une fibre ($\sim 0,5$ mm de largeur) pliée de manière à former un coude. La photographie est prise entre polariseur et analyseur croisés. Les sections horizontale et verticale de la fibre apparaissent noires. La section oblique n'apparaît pas éteinte car elle forme un angle de 45° par rapport à l'axe du polariseur.

Enfin, Vigolo et coll. décrivent une méthode simple et efficace d'alignement macroscopique de nanotubes monocouches, ne faisant appel à aucun champ électrique ou magnétique.¹⁶⁰ Elle présente l'avantage de pouvoir être appliquée dans une installation fonctionnant en régime permanent.¹⁶¹ Le processus peut schématiquement être décomposé en deux étapes :

1. Les nanotubes sont dispersés en milieu aqueux en présence de SDS, dans des conditions de concentration (0,35 %w SWNTs, 1,0 %w SDS) telles que la **stabilité et l'homogénéité de la dispersion soient optimales**.
2. La dispersion aqueuse de nanotubes traverse un capillaire, de manière à les aligner par écoulement. Cet alignement est enfin « figé » en faisant déboucher le capillaire dans une solution provoquant **l'agrégation brusque des nanotubes**. Cette solution contient un **agent viscosifiant** jouant un double rôle : i) il déplace le tensioactif adsorbé sur les tubes et provoque ainsi la floculation de la dispersion ; ii) la dispersion aqueuse de SWNTs débouche dans un milieu plus visqueux et, par conséquent, des forces de cisaillement vont s'exercer sur les tubes et faciliter l'alignement.

Comme le représente la Figure 53, la dispersion de SWNTs est lentement injectée dans une solution aqueuse de polyvinylalcool (5 %w de PVA). En s'agrégeant dès leur sortie du capillaire, les fagots de SWNTs forment un ruban macroscopique formés de tubes alignés par écoulement. Le récipient contenant la solution de PVA est placé sur un support tournant, de manière à enrayer dans le récipient le ruban formé. Après plusieurs lavages à l'eau, le ruban est suspendu et étiré sous air entre deux supports, de manière à expulser l'eau par capillarité (cf. Figure 54A) pour former une fibre. L'anisotropie de cette dernière peut être mise en évidence très simplement, en polariseur et analyseur croisés (cf. Figure 54B). Des études de l'ordre orientationnel dans les fibres produites par ce procédé ont été menées par diffusion Raman¹⁶² et par diffraction des rayons X.⁷⁴

4.2 Adsorption de gaz

Lorsqu'on considère une assemblée de nanotubes, la surface accessible à des molécules de gaz se restreint a priori à leur surface externe. Cependant, après coupure des tubes, le canal central de chaque tube devient accessible. Si l'on considère une assemblée de nanotubes monocouches préalablement coupés, les surfaces sur lesquelles peuvent se produire l'adsorption sont :

- la surface externe des fagots ;
- les espaces interstitiels entre tubes au sein des fagots (cf. Figure 27);
- l'intérieur des nanotubes monocouches.

De telles surfaces, aux morphologies variées, rendent **les nanotubes particulièrement attractifs pour des études de physisorption**, d'autant plus que l'arrangement des atomes de carbone de leur surface est très voisin de celui d'un plan de graphène. Les objectifs de ces études sont :

- l'influence du confinement : l'adsorption dans le canal central d'un SWNT conduit à un système quasi-unidimensionnel ;¹⁶³
- l'identification des différents sites d'adsorption ;
- l'effet de courbure du feuillet graphitique sur les propriétés d'adsorption.

L'adsorption de gaz divers tels que CH₄, Kr, Xe, SF₆,¹⁶⁴ Ar, He a déjà été étudiée. Pour les petites molécules (CH₄, Kr, Xe) des isothermes d'adsorption comportant deux marches distinctes ont été observés : ces marches correspondent à l'adsorption dans les interstices et sur la surface extérieure des nanotubes. Les grosses molécules (SF₆) ne donnent des isothermes qu'à une seule marche :¹⁶⁵ SF₆ possède un trop grand diamètre pour pouvoir rentrer dans les canaux interstitiels entre tubes au sein des fagots.

Applications :

Les études d'adsorption de gaz sur les nanotubes ont concerné essentiellement H₂. En effet l'intérêt croissant porté aux **pires à combustibles** pose le problème, en amont, du **stockage de l'hydrogène**. L'utilisation potentielle de nanotubes pour stocker H₂ a entraîné un engouement certain de la part de nombreux groupes de chercheurs et d'industriels dès l'instant où des capacités d'adsorption étonnamment élevées ont été annoncées.¹⁶⁶ Ye et coll. annoncent, à 80 K et 100 bars, une capacité de stockage de 8 % w en H₂¹⁶⁷ (pour des nanotubes monocouches préalablement coupés en solution à l'aide d'ultrasons haute-densité). Une telle capacité massique représente un hydrogène adsorbé par carbone. Liu et coll. rapportent une capacité de 4,2 % w,¹⁶⁸ à température ambiante et 100 bars, soit un hydrogène pour deux carbones. Cependant l'annonce de **résultats non reproductibles** plonge peu à peu les équipes dans le scepticisme¹⁶⁹ quant à la possibilité d'atteindre des capacités de stockage économiquement rentables.

4.3 Intercalation

Par analogie à des réactions sur le graphite déjà existantes, il est possible de **doper les nanotubes par intercalation** de donneurs ou d'accepteurs. Dans le cas des nanotubes multicouches, l'intercalation se produit entre les différents feuillets constituant les tubes lorsque ceux-ci comportent un nombre important de défauts. En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les composés intercalés sont introduits dans les espaces interstitiels entre tubes au sein des fagots. La majorité des travaux sur l'intercalation traitent des SWNTs. Le dopage peut être réalisé par voie électrochimique,¹⁷⁰ chimique¹⁷¹ ou en phase vapeur.¹⁷²

Il a été montré que le dopage par **voie électrochimique** de nanotubes monocouches purifiés conduit à une composition de saturation réversible de Li_{1,7}C₆,¹⁷⁰ soit une teneur en Li bien plus élevée que celle obtenue idéalement pour le graphite (LiC₆) et observée expérimentalement pour les MWNTs.¹⁷³ Cette teneur peut encore être accrue (Li_{2,7}C₆) si les nanotubes sont préalablement broyés :¹⁷⁴ l'ouverture des extrémités des tubes et la déstructuration du réseau cristallin des fagots favoriseraient l'intercalation.

Le dopage par **voie chimique** est en fait une réaction redox réversible entre des SWNTs et une solution d'un radical-anion organique (benzophénone, benzoquinone, naphthalène) ayant Li⁺ pour contre-cation.¹⁷¹ Une composition très voisine de celle obtenue par voie électrochimique a été observée sur un échantillon analogue de SWNTs purifiés : Li_{1,2}C₆. La structure électronique est modifiée par le dopage. Le niveau de Fermi peut ainsi être contrôlé par exposition à des molécules choisies en fonction de leur potentiel redox.

Dans le cas de **l'intercalation en phase vapeur**, les dopants utilisés sont essentiellement des alcalins (K, Rb, Cs) et des halogènes (Br₂, I₂),¹⁷⁵ les premiers étant donneurs d'électrons et les seconds accepteurs. Par exemple, des travaux sur des SWNTs ont montré que le potassium agit comme un donneur d'électrons pour les tubes¹⁷⁶ et que leur conductance électrique s'accroît significativement après traitement par des vapeurs de cet alcalin.^{177,178}

Applications :

1. Le dopage permet de **contrôler les propriétés électroniques de nanotubes semiconducteurs** : un dopage au potassium revient à transformer des trous en électrons, permettant de faire passer un semiconducteur du type p au type n. Des valeurs de densités de porteurs de charge de 100 à 1000 électrons/μm ont été obtenues.¹⁷⁹ En modulant le dopage le long d'un même SWNT une **jonction p-n intratube** a été réalisée :¹⁸⁰ la partie non dopée du nanotube se comporte comme un semiconducteur de type p, la partie dopée comme un semiconducteur de type n (cf. Figure 55).

2. Les nanotubes de carbone présentent des potentialités intéressantes comme **matériaux d'électrodes** pour les batteries au lithium¹⁸¹ et les supercondensateurs.¹⁸² Ils possèdent en effet une bonne stabilité chimique, une faible masse volumique, une faible résistivité électrique et une grande surface spécifique.

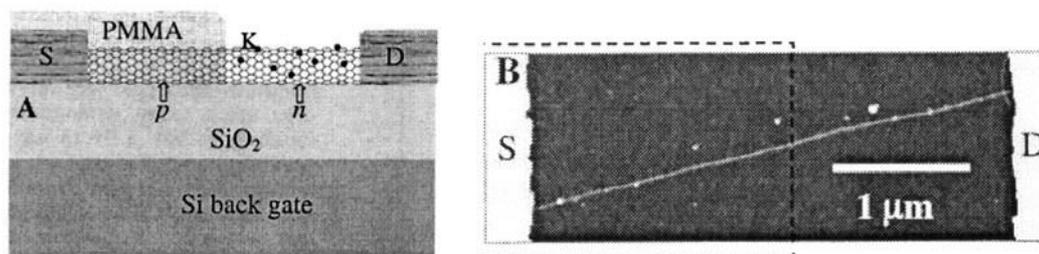


Figure 55. (A) Schéma d'une jonction p-n intratube : le SWNT est contacté par deux électrodes en Ni/Au.¹⁸⁰ La partie droite du nanotube a été dopée par du potassium en phase vapeur et se comporte donc comme un semiconducteur de type n. La partie gauche, protégée par un revêtement en PMMA, n'a pas été dopée et continue donc à être un semiconducteur de type p. (B) Image AFM du SWNT, avant recouvrement par le PMMA d'une moitié du tube. Les deux régions claires sont les électrodes et les pointillés indiquent la partie qui sera ensuite recouverte de PMMA.

4.4 Propriétés de capillarité

Nous avons souligné précédemment, parmi les propriétés de forme remarquables des nanotubes, la présence en leur centre d'un **canal lisse, droit et unidimensionnel**, lequel est accessible après une étape de coupure des tubes. Ce canal peut être vu comme un **réservoir** nanométrique, ce qui fut l'objet du paragraphe précédent, ou encore comme un **moule** ou un **réacteur**, c'est l'objet de ce paragraphe.

De 1992 à 2001, plus de 100 articles ont été publiés sur le thème du remplissage des nanotubes de carbone par des éléments solides pour constituer des **nanofils encapsulés**. La liste des compositions des nanofils synthétisés est longue : éléments purs (Pb, Bi, Sn, Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Pd, Cu, etc.), oxydes (MoO₃, SnO, CoO, V₂O₅, GeO₂, etc.), carbures (LaC₂, SiC, TiC, etc.), sulfures (CrS_x, NiS_x, CrS_x, etc.), chlorures, nitrures, alliages. Le concept de base pour le remplissage est l'écoulement d'une phase liquide par capillarité à une température donnée, suivi d'une solidification lors du refroidissement. Ce concept est mis en œuvre dans deux types d'approches différentes : celle où un liquide est inséré dans un nanotube existant, et celle où le nanotube et son contenu croissent simultanément. Dans ce dernier cas, il n'y a pas bien entendu d'étape de coupure des tubes.

1. Les méthodes de type « *insertion d'un liquide* » sont basées :
soit sur **l'emploi direct de la capillarité** sans transformation chimique ; soit sur l'utilisation de la capillarité avec des solutions contenant des réactifs, suivie d'une **réaction chimique confinée**.
2. Les méthodes de type « *croissance simultanée* » sont basées sur le principe de la formation simultanée des nanotubes enveloppes et du matériau encapsulé par un mécanisme de type catalytique. Dans cette catégorie peuvent être classées les méthodes suivantes : croissances par arc électrique, par ablation laser, par décomposition catalytique à partir de particules métalliques ou de métallocènes.

Le tableau ci-dessous indique quelques exemples pour chacune de ces techniques :

méthode	exemple(s)
<i>Insertion d'un liquide</i>	
Emploi direct de la capillarité	Pb, ¹⁸³ BiO ₃ , ¹⁸⁴ V ₂ O ₅ , ¹⁸⁵ MoO ₃ , ¹⁸⁶ AgNO ₃ , ¹⁸⁷ KI. ^{188,189}

Réaction confinée	SiC, ¹⁹⁰ Si ₃ N ₄ , ¹⁹¹ GaP, ¹⁹² GeO ₂ . ¹⁹³
<i>Croissance simultanée</i>	
Décomposition de métallocène	Fe ^{194,195}
Arc électrique	Mn, ¹⁹⁶ Cr, ¹⁹⁷ Cu, ¹⁹⁸ Ge. ¹⁹⁸

Le remplissage des nanotubes monocouches par des cristaux quasi-unidimensionnels, de composition, taille et structure contrôlées constitue un domaine nouveau et encore peu exploré. Il peut être intéressant d'étudier **les effets du confinement sur les paramètres cristallins**. Par exemple, les paramètres de réseau de KI cristallisé à l'intérieur d'un SWNT sont sensiblement différents de ceux observés pour un cristal classique de KI. ¹⁸⁸ Ceci est dû à une réduction de coordinence des ions de surface et à la proximité immédiate de la paroi interne du nanotube. La Figure 56. représente le cristal de KI obtenu à l'intérieur d'un nanotube monocouche de 1,4 nm de diamètre. ¹⁸⁹

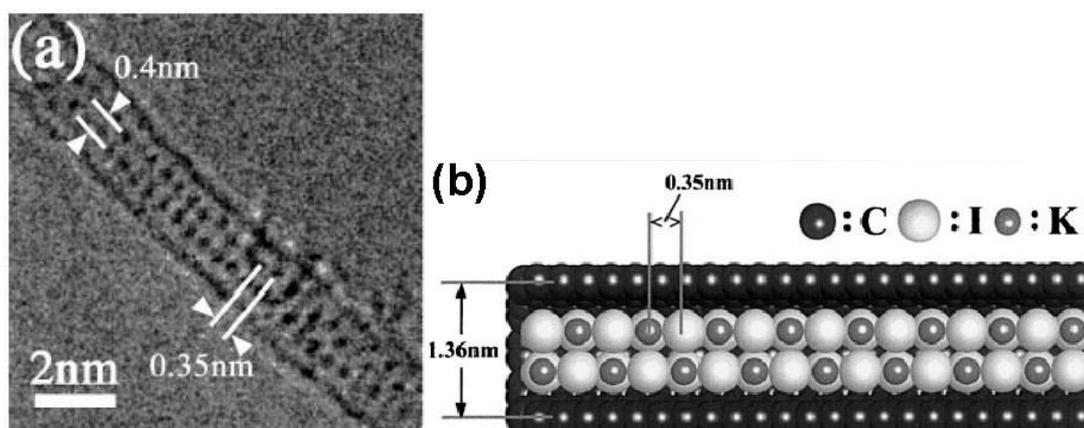


Figure 56. (a) Image MET d'un cristal de KI au sein d'un SWNT de 1,4 nm de diamètre. ¹⁸⁹ Ce cristal ne comporte que deux rangées d'ions à peine. Chaque point noir sur l'image correspond à une paire K-I. Le trait continu délimitant le cristal correspond à la paroi du nanotube. (b) Modélisation du cristal observé en MET.

Applications :

La fabrication de fils conducteurs de taille nanométrique est un domaine de recherche important dans le secteur des nanotechnologies. Il existe encore peu de méthodes pour fabriquer des fils nanométriques qui soient longs, uniformes, stables et conducteurs.

5. Le surface externe des tubes utilisée comme moule

Si dans le paragraphe précédent c'est l'intérieur des nanotubes qui est utilisé en tant que moule, on peut également trouver dans la littérature des exemples où c'est **la surface externe des tubes qui entre en jeu**.

En utilisant la surface externe de nanotubes de carbone multicouches comme moule, des **bâtonnets nanométriques d'oxydes métalliques** (V₂O₅, WO₃, MoO₃, IrO₂, etc.) ont été synthétisés. ¹⁹⁹ Le mode opératoire est le suivant :

1. Les MWNTs, synthétisés par arc électrique, sont purifiés par oxydation sous air (20 min, 700°C).

2. Une deuxième oxydation, en phase liquide (HNO_3 à reflux 24 h), permet de recouvrir largement la surface externe des MWNTs de carbones oxygénés, ce qui permet par la suite de faciliter l'adsorption des précurseurs de l'oxyde métallique.
3. Les MWNTs ainsi traités sont mis en contact avec une solution du précurseur de l'oxyde métallique (HVO_3 pour V_2O_5 , H_2WO_4 pour WO_3 , H_2MoO_4 pour MoO_3). Les nanotubes sont ensuite retirés, l'excès de précurseur est lavé. Ils sont enfin séchés (100°C , 6 h) et calcinés à 450°C pour achever la formation de l'oxyde.
4. Une dernière étape de calcination sous air à 700°C permet de brûler le moule, c'est-à-dire le nanotube présent sous la couche d'oxyde.

Parmi les propriétés de forme remarquables des nanotubes, nous avons cité la chiralité de certains SWNTs, ceux qui ne sont ni armchair ni zigzag. Pour un MWNT, les différents feuillets graphitiques n'ont pas tous en général la même hélicité. Dans le cas présent, c'est la chiralité du feuillet le plus externe qui nous intéresse. En 1999 paraissait un article particulièrement intéressant de Balavoine et coll.²⁰⁰ relatant l'utilisation de la **surface externe de nanotubes de carbone multicouches comme support pour la cristallisation de protéines**.

Parmi les différentes techniques utilisées par la biologie structurale, l'étude de cristaux 2D de protéines par microscopie électronique s'est révélée être un outil très efficace. La cristallisation 2D de protéines a d'abord été réalisée sur des supports plans, mais l'utilisation d'un support cylindrique promettait un accès plus rapide à la structure 3D de la protéine. C'est pourquoi les travaux de Balavoine et coll. relatent des essais de cristallisation sur des MWNTs. Le protocole décrit est le suivant : les nanotubes utilisés comme support sont synthétisés par arc électrique et présentent une distribution de diamètres large, allant de 2 à 30 nm. Ils sont dispersés à l'aide d'ultrasons basse densité dans une solution aqueuse de méthanol (40 % v). La solution de la protéine à cristalliser (streptadivine en milieu aqueux tamponné à pH 8) est alors ajoutée à la dispersion de MWNTs. Le mélange est maintenu à température ambiante pendant 45 minutes, à l'issue desquelles l'échantillon de tubes est observé en microscopie électronique à transmission. La plupart des tubes observés sont recouverts de streptadivine et, parmi les tubes recouverts, quelques-uns présentent **une assemblée cristalline de protéines, s'enroulant de manière hélicoïdale autour du nanotube** (cf. Figure 57). Quelques faits marquants sont à souligner :

- Il existe un diamètre optimal de MWNT pour l'**auto-organisation** des streptadivines en un réseau cristallin hélicoïdal à deux dimensions (16 nm).
- D'autres conditions opératoires ont été essayées, en faisant varier la température, le temps d'incubation, le pH, la force ionique et la quantité de méthanol. Les meilleurs résultats furent obtenus avec une fraction de méthanol de 20 % v, inférieure à la fraction initialement choisie. Les auteurs avancent que le méthanol réduit la force de l'interaction hydrophobe existant entre le tube et les protéines, favorisant ainsi les interactions protéine↔protéine qui conduisent à l'auto-organisation.

Aucun lien n'a pu être établi entre l'angle chiral de la surface du MWNT support et l'angle observé pour l'assemblée hélicoïdale de protéines (est-ce le même ?). Cependant il semble bien que **c'est l'hélicité de la surface du nanotube support qui est à l'origine de l'hélicité de l'assemblée cristalline de streptadivines**.

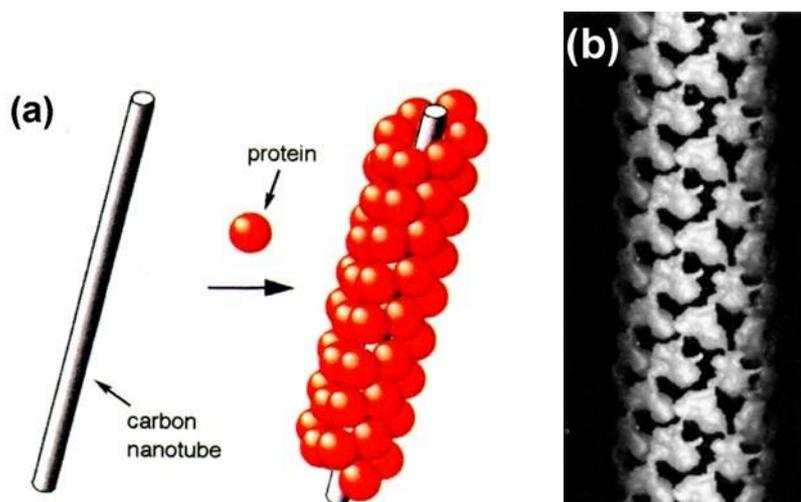


Figure 57. (a) Représentation schématique de la cristallisation hélicoïdale de protéines sur la surface externe d'un nanotube multicouche. ²⁰⁰ (b) Modèle tridimensionnel de l'assemblée cristalline de streptadivines (obtenu d'après les images MET).

6 Nanotubes inorganiques

Le graphite s'est révélé être très flexible, formant des structures aussi variées que les fullerènes sphériques, les nanotubes, les oignons ou encore les schwarzites. Le graphite n'est qu'un exemple parmi d'autres de matériau lamellaire pouvant acquérir une certaine courbure. D'autres composés possèdent cette propriété et peuvent donner naissance à des nanotubes : le nitrure de bore, ^{201,202,203} le disulfure de molybdène ^{204,205} et le disulfure de tungstène. ^{206,207,208,209} Ils possèdent également cette structure en nid d'abeille caractéristique du feuillet graphène et sont aussi capables de former des structures closes analogues à celles des fullerènes.

Références bibliographiques

- [1] Greenwood, Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, **1997**, 2^{ème} édition, Butterworth Einmann.
- [2] J. E. Brady, J. R. Holman, *Fundamentals of Chemistry*, **1998**, 3^{ème} édition, John Wiley & Sons, New York.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1998**, 5^{ème} édition, John Wiley & Sons, New York.
- [4] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes : properties, processing and applications*, **1993**, Noyes Publications, Park Ridge.
- [5] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *American Scientist*, **1997**, 85, 324.
- [6] **Nanotubes from carbon**, P. M. Ajayan, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1787-1799.
- [7] <http://cnst.rice.edu/pics.html>
- [8] **C₆₀ : Buckminsterfullerene**, H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.
- [9] <http://www.nobel.se/announcement-96/chemistry96.html>
- [10] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 81, 3322.
- [11] A. D. J. Haymet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 319.

