

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES  
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE



Département : Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Laboratoire de Synthèse Pétrochimique

MEMOIRE

Présenté par :

*Mr. Taheri Taghavi-Mohammad Taher*

MAGISTER EN : Génie des procédés

Option : Pétrochimie

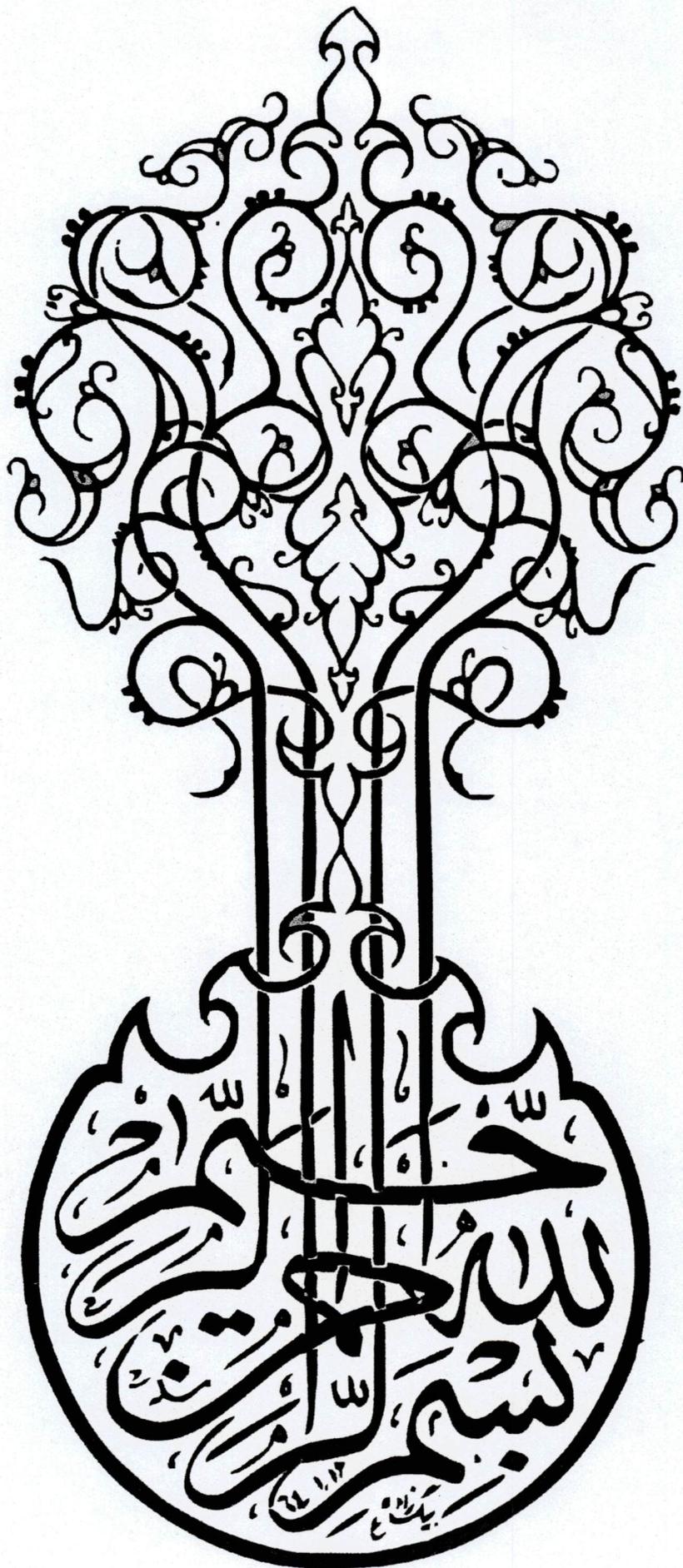
THEME

Synthèse de nanotubes de carbone par pyrolyse catalytique à  
partir des Hydrocarbures

*Soutenu devant le jury :*

Mr Hachemi Messaoud	Professeur	UMBB	Président
Mr Moulai Mostefa Nadji	Professeur	Univ -Médéa	Examineur
Mr Kaddour Omar	Professeur	UMBB	Examineur
Mr Hamada Boudjema	Professeur	UMBB	Directeur de mémoire

Année 2009-2010



## Dédicace

Je dédie ce travail à ma grande famille, ma mère qui m'a soutenu le long de ce parcours, ma femme qui était toujours présente pour me soulager et m'encourager mes filles : Zahra et Fatima, et à la mémoire de mon père.

## *Remerciements*

Je remercie en premier lieu Dieu

Je remercie le Directeur du Laboratoire de synthèse pétrochimique, Monsieur le Professeur Hamada Boudjema, pour m'y avoir accueilli et pour m'avoir permis de réaliser ce travail durant ces années de thèse.

Au delà des moyens matériels qui ont été mis à ma disposition, je suis reconnaissant de la confiance qui m'a été accordée tout au long de ce travail ainsi que d'avoir mis à ma disposition tout le support pédagogique et scientifique durant l'année théorique de magister et l'intérêt qu'il m'a inculqué pour choisir le thème de recherche.

Je ne me trouve pas les mots pour exprimer ma reconnaissance et mon admiration pour le professeur B.Hamada, pour m'avoir guidé afin de réaliser ce travail de recherche. Je le remercie encore pour tout le soutien qu'il m'avait accordé. Je suis très touché par ses qualités d'écoute, d'échange et de respect ainsi que par son dévouement et par ses valeurs humaines. Bien que très engagé dans la dynamique de recherche du laboratoire, il avait toujours su m'accorder de son temps précieux lorsque j'en avais besoin. Ses fructueux conseils ainsi que l'enthousiasme qu'il m'avait prodigué au quotidien m'ont soutenu à chaque instant. Merci encore pour avoir quotidiennement encadré mon travail et pour m'avoir fait profiter de son savoir, de ses compétences et de son intarissable culture.

Je remercie également l'ensemble des membres du Jury, Monsieur le Professeur HACHEMI, président de jury pour l'honneur qu'il m'a fait accorder pour ce manuscrit. Je remercie aussi les Professeurs examinateurs Mr. KADDOUR et Mr. MOULAI pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'examiner ce travail.

Je remercie le Professeur HAMANA.D., Directeur de Département Physique de l'Université de Constantine, le Dr ABEIDIA, Directeur de Laboratoire de Diffraction de rayon X de Faculté de science de l'ingénieur, pour avoir réalisé les spectres Diffraction de rayon X de l'ensemble des composés nanotubes synthétisés et le Professeur TAIBI, Directeur de Département Physique de l'Université de Houari Boumediene et le COMENA (Alger), pour avoir réalisé les spectres M.E.B et M.E.T de l'ensemble des composés nanotubes synthétisés.

Je remercie profondément l'ensemble des chercheurs et du personnel du Laboratoire, et en particulier le Professeur A.Boucenna, le Professeur K.Hammoudi, et le Dr H.Mimoun.

## Abstract

The present study provide a process for the preparation of nanotubes of the carbon, characterized in this nanoparticles of elementary metals or a colloidal solution is introduced in a gaseous phase into a reactor with a optional source of carbon, and to provide the carbon nanotubes therefore prepared. More specifically, the process consists in the following steps:

- 1). preparing a colloidal solution that contains nanoparticles of metal in the presence or absence of a surfactant, 2). Introducing the colloidal solution into a heated reactor with a carrier and/or a source of the carbon, either separately or in the form of a gaseous mixture.
- 3). forming nanotubes of the carbon therefrom. One of the key parameters is the catalyst. The particles of catalytic growth of carbon are formed the nanotubes that calibrates homogeneity in the caliber of the catalyst particles that guaranteed of the growth conditions NT uniforms in different particles of catalyst and, therefore, permits to get an uniform size and of quality of NT. Further, the process of the present invention is highly reproducible and favorable in industry.

## ملخص

هذه الدراسة تقدم طريقة من الطرائق المتعددة لتحضير الكربونة من نوع نانوتيوب بتميز هذه الطريقة باستعمال معدن من المقارنه أو مستحلب مع مصدر للكربونة هذا المزيج يمرر عبر مفاعل للحصول على هذا النوع من ألكاربون تتضمن هذه الطريقة الخطوات التالية

1- تحضير مستحلب من جزئيات المعدن مع أو بدونه. (tensioactifs)

2- ادخال المستحلب ومفاعل مع التسخين شوط ان يتضمن المزيج مصدر للكربونة قد ندخل المزيج مع بعضه او بصورة منفصلة في شكل خليط غازي.

3- ان من اهم عوامل تشكيل الكربونة من نوع نانوتيوب هو الوسط حيث نقوم الوسيط لتحديد ابقاء و اشكال و الكربونة نانوتيوب.

هذه الطريقة ذات اهمية صناعية كبرى اذ يمكن تحضير تحميات كثيرة من هذا النوع من الكربون و ذلك تحت درجة متوسطة.

## Table des matières

### PARTIE THEORIQUE

#### Chapitre I : Généralités sur les nanostructures à base de carbone

<b>I.1 Introduction</b> .....	1
<b>I.2 Structures cristallographiques des principales formes allotropiques du carbone</b> .....	1
<b>I.2.1 Le diamant</b> .....	3
<b>I.2.2 Le graphite</b> .....	3
<b>I.2.3 Le fullerène</b> .....	5
<b>I.3 Bilan des nanostructures synthétisées de 1992 à 2002</b> .....	7
<b>I.3.1 Fibres de Carbone</b> .....	10
<b>I.3.1.1 Fabrication des fibres de carbone</b> .....	14
<b>I.3.2 Les nanotubes de carbone (NTC)</b> .....	17
<b>I.3.2.1 L'enroulement</b> .....	17
<b>I.3.2.2 La structure des nanotubes</b> .....	19
<b>I.3.2.2 a/Les nanotubes monocouches</b> .....	20
<b>I.3.2.2 b/Les nanotubes multicouches</b> .....	22
<b>I.3.3 Faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillet</b> .....	25
<b>I.3.4 Faisceaux de nanotubes de carbone multi-feuillet</b> .....	30
<b>I.3.5 Le problème de la croissance</b> .....	31
<b>I.4 Remplissage des nanotubes de carbone</b> .....	32

#### Chapitre II : Propriétés et Applications des nanotubes de carbone

<b>II.1 Introduction</b> .....	33
<b>II.2 Généralités</b> .....	33
<b>II.2.1 Définition du dopage</b> .....	34
<b>II.2.2 Interaction entre les nanotubes de carbone et leur environnement</b> .....	35
<b>II.2.3 Comportement mécanique et physique des milieux nanométriques</b> .....	35
<b>II.3 Les propriétés des nanotubes</b> .....	37
<b>II.3.1 Les Propriétés de l'Adsorption SWNTs</b> .....	37
<b>II.3.1.1 Les Sites L'adsorption et l'énergie de liaison des Adsorbats</b> .....	38
<b>II.3.2 Les Propriétés électroniques des nanotubes</b> .....	40
<b>II.3.3 Les Propriétés des mécaniques</b> .....	41

## Table des matières

II.3.4 Les propriétés chimiques (Réactivité).....	44
II.3.5 Propriétés thermiques.....	45
II.3.6 Propriétés de conduction électrique.....	46
II.4 Applications des nanotubes.....	46
II.4.1 Application électronique.....	46
II.4.2 Applications mécaniques.....	49
II.4.3 Applications liées à l'adsorption.....	50
<b>Chapitre III : Méthodes de synthèse et purification et caractérisation des nanotubes de carbone</b>	
III.1 Introduction.....	55
III.2 Les voies de synthèse des nanotubes.....	55
III.2.1 Moyens de synthèse haute température.....	55
III.2.1.1 Arc électrique.....	55
III.2.1.2 Ablation laser pulsé.....	57
III.2.1.3 Ablation laser continu.....	58
III.2.1.4 Méthode solaire.....	59
III.2.2 Moyens de synthèse à moyenne température.....	60
III.2.2.1 Décomposition catalytique en phase vapeur, ou CVD.....	60
III.2.2.2 Décomposition catalytique en phase vapeur activée thermiquement.....	61
III.2.2.3 Décomposition catalytique en phase vapeur activée par filament chaud.....	63
III.2.2.4 Décomposition catalytique en phase vapeur assistée par plasma.....	63
III.2.2.5 PECVD à basse température.....	65
III.2.2.6 Alignement des nanotubes.....	65
III.2.2.7 Méthode HiPco.....	66
III.2.2.8 Pyrolyse de composés organiques solides.....	67
III.2.2.9 Pyrolyse de composés organiques liquides.....	67
III.2.2.10 Synthèses solvo ou hydrothermales.....	70
III.3 Méthodes de purification.....	70
III.3.1 La microfiltration directe.....	72
III.3.2 La microfiltration tangentielle.....	74
III.3.3 La chromatographie d'exclusion stérique.....	75
III.4 Méthodes de caractérisation.....	76

## Table des matières

III.4.1 Microscopies.....	76
III.4.2 Spectroscopies.....	79
III.4.3 Autres méthodes.....	81

## PARTIE EXPERIMENTAL

### Chapitre IV : Synthèse de nanotubes de carbone par pyrolyse catalytique à partir des Hydrocarbures

IV. partie expérimental.....	83
IV.1 Introduction .....	83
IV.2 Synthèse des nanotubes de carbone par pyrolyse catalytique en phase gazeuse .....	83
IV.3 Description de l'expérience.....	85
IV.3.1 Les Données de Bases.....	87
IV.3.2 Calcul de la quantité de catalyse .....	88
IV.3.3 Méthodologie adaptée par les expériences .....	90
IV.3.4 Les caractéristiques de Nanotubes de Carbone et produits en présence d'une Solution Colloïdale (FeCl <sub>3</sub> ) par pyrolyse de Pétrole Brut et le Résidu sous vide.....	93
IV.4 Résultats et discussions.....	97
I.V.5 Applications.....	100
IV.5.1 Tests d'essai des huiles lubrifiantes contenant des NTC en comparaison avec les huiles commerciales.....	100
I.V.5.2 L'utilisation de NTC comme super conducteur.....	106
Conclusion et Recommandation.....	107
Annexe 1	
Références	

## Définitions utilisées dans ce mémoire

**ADN** : L'acide désoxyribonucléique (souvent abrégé en ADN) est une molécule que l'on retrouve dans toutes les cellules vivantes.

**NEC: (Nippon Electric Company, Ltd.)**

Compagnie importante japonaise (située à Tokyo), fabricante d'ordinateurs et d'équipement de communications

**MET** est un sigle signifiant : Microscope électronique en transmission.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**EDX** : Analyse dispersive en énergie

Il y a deux manières d'analyser le spectre d'un rayonnement de rayons X. L'une d'elle est l'analyse dispersive en énergie — EDS ou EDX pour energy dispersive X-ray spectrometry, et EDXRF pour l'application en spectrométrie de fluorescence X —, l'autre étant l'analyse dispersive en longueur d'onde.

**EELS** : EELS est un acronyme anglais signifiant *Electron energy loss spectroscopy* (spectroscopie par perte d'énergie d'électron), technique de caractérisation et d'exploration de la matière.

**AFM : Microscope à force atomique**

Le microscope à force atomique (ou AFM pour *atomic force microscope*) est un type de microscope à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

**MFM: Microscope à force magnétique**

Un microscope à force magnétique (MFM) est un microscope à sonde locale (SPM) qui permet de cartographier la distribution spatiale du magnétisme par la mesure de l'interaction magnétique entre un échantillon et une pointe. Comme dispositifs magnétiques sont devenus plus petits et plus petits, une technique d'évaluation avec une résolution spatiale nanométrique est devenue nécessaire.

**STM**: Microscope tunnel.

**HOPG**: graphite pyrolytique hautement ordonné.

**CVD** : Décomposition catalytique en phase gazeuse.

**ONERA:** Office national d'études et de recherches aérospatiales (L'Onera est le centre français de recherche aérospatiale.)

**PECVD:** Plasma de dépôt chimique en phase vapeur

Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) est un processus principalement à déposer des couches minces de l'état gazeux (vapeur) à l'état solide sur certain substrat. Il ya des réactions chimiques impliqués dans le processus qui se produisent après la création du plasma de gaz à réagir. Le plasma est généralement créé par RF (AC) de fréquence ou de la décharge entre deux électrodes DC, où entre-lieu est rempli de gaz de réaction.

**SDS :** Le laurylsulfate de sodium ou dodécylsulfate de sodium est un détergent et surfactant ionique fort.

**SAED :** Certaine diffraction électronique Espace.

**CRPP :** Centre de Recherche Paul Pascal (France).

**FET:** Transistor à Effet de Champ.

**MOSFET:** Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor.

**BKC:** chlorure d'ammonium lauryl dimethybenzyl.

## I.1 Introduction

La découverte des fullerènes en 1985 a ouvert un domaine de recherche nouveau en voie de développement très rapide. Avec l'apparition, il y a moins de dix ans, de nouveaux nanomatériaux que sont les nanotubes de carbone [1].

L'obtention en 1996 de grandes quantités, à l'échelle du laboratoire, de faisceaux auto-organisés de nanotubes de carbone a décuplé les efforts de recherche sur les propriétés de ces objets et leurs applications. Celles-ci pourraient couvrir un très large spectre. En effet, outre leurs propriétés mécaniques et électriques très prometteuses pour des applications nano-technologiques variées, ces nanotubes peuvent servir d'emballages à différents objets comme des molécules ou des métaux de façon à élaborer des nanomatériaux composites. Sur le plan fondamental, les nanotubes par leur taille sont des objets moléculaires modèles et occupent une place grandissante dans le développement des nanosciences à la frontière de la chimie, de la physique et de la biologie.

Les nanomatériaux constituent aujourd'hui un domaine de recherche majeur, potentiellement à la source d'importantes innovations scientifiques et technologiques. Parmi eux, les nanotubes de carbone occupent une place prépondérante dans les recherches menées actuellement en nanotechnologie. Leurs propriétés exceptionnelles ne sont pas étrangères à cet engouement. En effet, une molécule auto-assemblée qui présente un transport balistique des électrons à température ambiante, un comportement métallique ou semi-conducteur selon son hélicité, des propriétés électromécaniques, un module d'Young extrêmement élevé, etc., sont autant de caractéristiques qui ouvrent de nombreuses applications potentielles dans les domaines de la nanoélectronique, des capteurs, des actionneurs, des matériaux composites...

## I.2 Structures cristallographiques des principales formes allotropiques du carbone

Le carbone est un élément très peu abondant dans l'écorce terrestre, où il est classé 19ème (0,2% en masse). Il doit son importance au fait qu'il forme à lui seul plus de composés que tous les éléments réunis car il peut se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes [2].

Le carbone est un élément absolument nécessaire à l'existence des êtres vivants (échange constant de carbone (CO<sub>2</sub>) avec leur milieu extérieur, composé de l'ADN) et à la synthèse de très nombreuses molécules dans l'industrie chimique. Dans la classification de Mendeleïev, il se trouve sur la deuxième ligne, en sixième colonne, et porte le numéro atomique  $Z = 6$ . Sa configuration électronique est donc  $1s^2 2s^2 2p^2$  [3]. Ceci implique que 4 électrons non appariés peuvent créer des liaisons : le carbone est

tétravalent. Sa masse molaire est de 12,0107g/mol. Le carbone existe sous différentes formes dans la nature : on parle d'allotropie du carbone. Les trois variétés allotropiques (propriété de certains corps d'exister sous plusieurs formes cristallines) les plus connues du carbone sont : le diamant, le graphite et le fullerène — la quatrième forme étant le carbone amorphe (suie).

Leurs différences ont pour origine leurs structures cristallographiques, qui sont liées à leurs modes de formation (voir Figure I.1) [4].

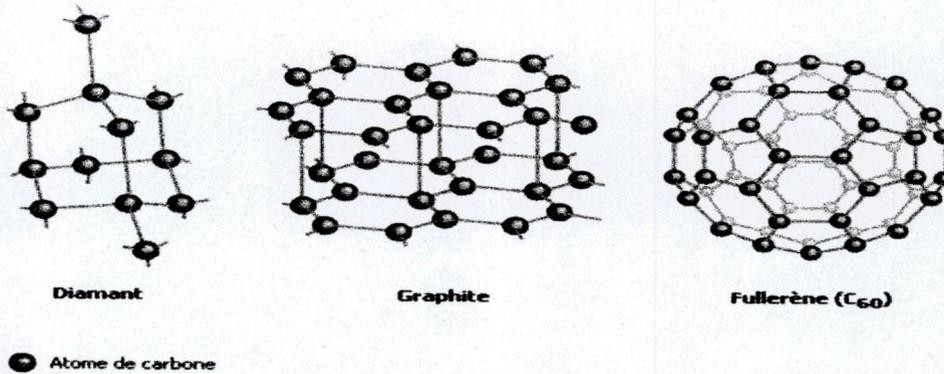


Figure I.1 : Structures cristallographiques des principales formes allotropiques du carbone

Les chercheurs ont cependant réussi à créer de nouveaux types de carbone, les nanofibres et les nanotubes, dont les propriétés diffèrent de celles du carbone naturel. Nous allons donc ici étudier en détails cet élément et ses différentes formes.

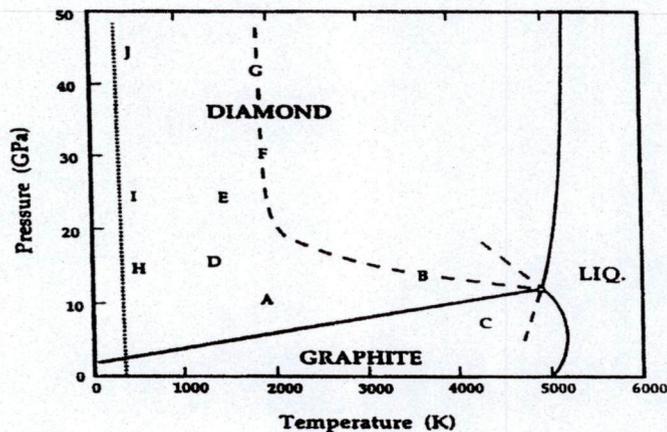


Figure I.2 : diagramme représentant les différentes structures de carbone

Une récente version le diagramme de phase de carbone [5]. Les lignes pleines représentent les limites de la phase d'équilibre. A: la synthèse du diamant à partir de graphite par catalyse; B: synthèse à la phase solide du graphite ; C: la transformation de diamant à graphite; D : synthèse d'hexagonal graphite à hexagonale diamant; E : la synthèse du graphite à hexagonale diamant; F : synthèse de graphite cubes-type diamant ; B, F, G: synthèse graphite ou hexagonales diamant à cubes diamant; H, I, J: les limites des propriétés graphite, diamant.

### I. 2. 1 Le diamant

Le diamant (*du mot Grec "Adamas" : indomptable*) est un minéral dont la composition, du carbone pur, a été découverte en 1793 par Antoine Laurent Lavoisier [6]. C'est le plus dur de tous les matériaux naturels (*dureté Mohs de 10*) après la lonsdaleite autre allotrope du diamant. Dans son état naturel, cette gemme possède une structure cristalline appelée structure type diamant où en plus des atomes aux sommets et au centre de chaque face, quatre des huit sites tétraédriques sont occupés, ce qui donne huit atomes par mailles élémentaires et fait que chaque atome de carbone a quatre voisins. Dans sa construction cristalline, les liaisons entre les atomes de carbone résultent de la mise en commun des électrons de la couche périphérique. Ces liaisons covalentes courtes et fortes sont donc difficiles à rompre, elles couvrent tout le cristal, d'où son incroyable dureté et caractérisées par une distance entre atomes de 0,136 nm. Leur symétrie tétraédrique signe un solide dense et anisotrope. Le diamant se forme dans des conditions de température et de pression très élevées, entre 1100 C° et 1400 C° et entre 4,5GPa et 6GPa pour la pression, correspondant à des profondeurs d'environ 180 Km (le carbone d'origine végétal, minéralisé, cristallise sous la forme diamant stable dans ces conditions. La cristallisation est très lente, elle suit le refroidissement) [7]. La composition isotopique du carbone corrobore cette origine. Le diamant est transparent ou translucide, son indice de réfraction est particulièrement élevé et comme pour tous les milieux transparents varie en fonction de la longueur d'onde. Ceci amène du fait de la taille une réfraction, une dispersion, une réflexion de la lumière blanche. Ces propriétés lui donnent son éclat caractéristique. La formation du diamant est donc possible grâce au carbone, mais ne pas oublier que la température et la pression joue un rôle primordial (dans des conditions extrêmes). Cette gemme a, également, une grande variété de propriétés qui intéressent les scientifiques (*matière la plus dure, le plus bas coefficient de dilatation, isolant électrique, transparent aux ultraviolets et infrarouges, meilleur conducteur de la chaleur à température ambiante*) pour son utilisation dans la fabrication d'outils, dans le domaine médical et dans la haute technologie ...

### I. 2. 2 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 [8].

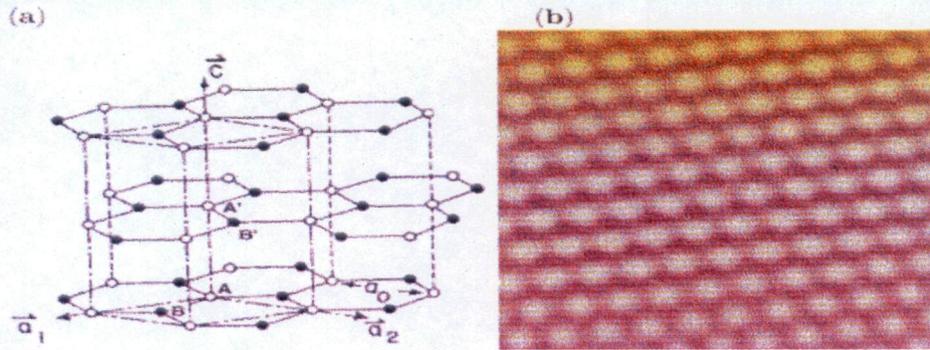


Figure I.3 : structure de graphite

Chaque atome de carbone est relié dans le plan des hexagones à trois atomes voisins par des liaisons faisant entre elles des angles de  $120^\circ$ . Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de  $0,142 \text{ nm}$ . Les atomes sont au contraire faiblement reliés aux atomes des plans voisins, et la distance entre plans d'hexagones est de  $0,34 \text{ nm}$ . 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.

Le graphite peut être disponible naturellement ou synthétisé. Le graphite synthétique est fabriqué à partir de précurseurs organiques. Le précurseur est d'abord soumis à un processus de carbonisation, consistant en un chauffage progressif sous atmosphère inerte jusqu'à atteindre des températures de près de  $1300^\circ\text{C}$ . A ce stade, il subsiste du carbone amorphe et du graphite poly-cristallin. Un traitement thermique à  $2500^\circ\text{C}$  permet ensuite une graphitisation de ce carbone pour donner le graphite.

Le graphite est un bon conducteur. Tous les carbones sont hybridés  $sp^2$ , autorisant ainsi une délocalisation des électrons  $\pi$  et la conduction électrique au sein d'un plan. Bien qu'il n'y ait pas de gap dans sa structure de bandes (la bande de conduction recouvre la bande de valence de  $36\text{meV}$ ) [9], le graphite ne conduit pas aussi bien que les métaux à cause de sa faible densité de porteurs de charges. Il s'agit donc d'un conducteur non métallique, parfois appelé aussi semi métal.

Le graphite peut également exister en symétrie rhomboédrique (empilement ABCABC). Cette forme de graphite est instable par rapport au graphite hexagonal, qu'elle peut donner après traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$ . Elle n'est jamais seule mais coexiste avec la forme hexagonale, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique.

**Du graphite au fullerène: un problème de courbure :** La fermeture des tubes exige d'introduire dans le réseau d'hexagones plan des défauts topologiques qui courbent ce plan. Le défaut de base est un pentagone qui transforme le plan en cône ouvert d'angle au sommet  $112^\circ$ .

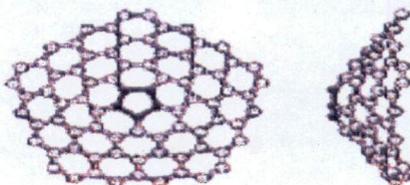


Figure I.4 : schéma représentant le passage du graphite au fullerène

L'introduction successive de pentagones ferme progressivement le plan et le transforme en une coquille. On peut montrer mathématiquement qu'il est suffisant d'introduire 12 pentagones pour fermer la coquille et aboutir à un polyèdre fermé. Le plus petit polyèdre régulier, obéissant à cette règle de fermeture dite d'Euler, est précisément la molécule  $C_{60}$  qui contient 20 hexagones et 12 pentagones.

### I.2.3 Le fullerène

Considérons le graphite, phase thermo dynamiquement stable du carbone : chacun de ses plans graphène possède un très grand nombre, disons une infinité, d'atomes de carbone. Si l'on réduit beaucoup ce nombre d'atomes, le nombre de liaisons pendantes sur les bords d'un plan graphène devient élevé : la structure doit alors « se refermer » sur elle-même. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables sont fermées : il s'agit des fullerènes, de formule brute  $C_{2n}$ . En conséquence directe du théorème d'Euler, on peut calculer que 12 pentagones sont nécessaires pour donner la courbure permettant à la structure de se refermer sur elle-même [10]. Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux  $C_{60}$ , ou buckminsterfullerène, du nom de Buckminster Fuller (architecte ayant conçu les dômes géodésiques, des structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées). Ce fullerène est représenté sur la Figure I.5 avec ses deux types de liaisons C—C : celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées liaisons 6-6, celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées liaisons 5-6. Du fait de la délocalisation électronique des électrons  $\pi$ , les carbones sont tous chimiquement équivalents : un spectre RMN  $^{13}C$  du  $C_{60}$  en solution ne comporte qu'un seul pic.

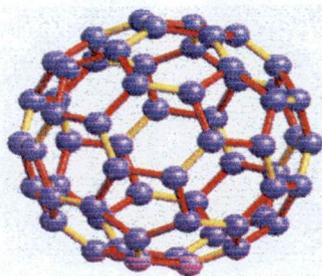


Figure I.5 : Structure du  $C_{60}$ . Les liaisons C—C communes à un hexagone et un pentagone sont représentées en rouge, les liaisons communes à deux hexagones sont représentées en jaune [11].

En coupant en deux parties égales le  $C_{60}$  et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure (cf. Figure I.6), on peut construire le  $C_{70}$  (25 hexagones, 12 pentagones) et le  $C_{80}$  (30 hexagones, 12 pentagones).

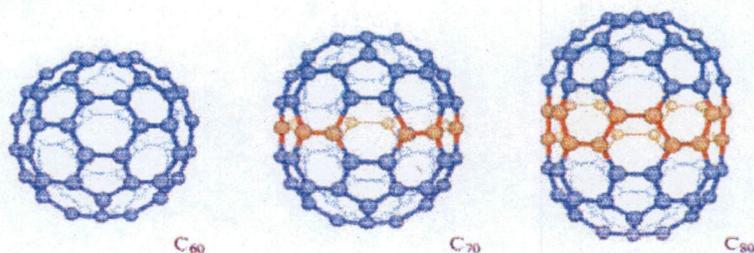


Figure I.6 : Du  $C_{60}$  au  $C_{80}$  : les atomes ajoutés au  $C_{60}$  pour obtenir le  $C_{70}$  et le  $C_{80}$  sont représentés en rouge [11].

La molécule  $C_{60}$  comprend 60 atomes de carbone disposés aux sommets d'un polyèdre régulier de 0.7 nm de diamètre et dont les facettes sont des hexagones et des pentagones.

En 1990, W. Krätschmer et D.R. Huffman [12] mettent au point un procédé de synthèse de cette molécule dont la simplicité de mise en oeuvre à l'échelle du laboratoire permet de produire rapidement dans le monde entier les quantités nécessaires à l'étude de ses propriétés.

En 1991, S. Iijima [13] a eu la curiosité d'observer au microscope électronique un sous-produit de synthèse qui se présentait comme un dépôt noirâtre dur et filamenteux et a découvert dans ce dépôt les nanotubes, qu'il a identifiés comme étant des objets tubulaires fermés en leurs extrémités et constitués de carbone cristallisé.

#### Du fullerène au nanotube :

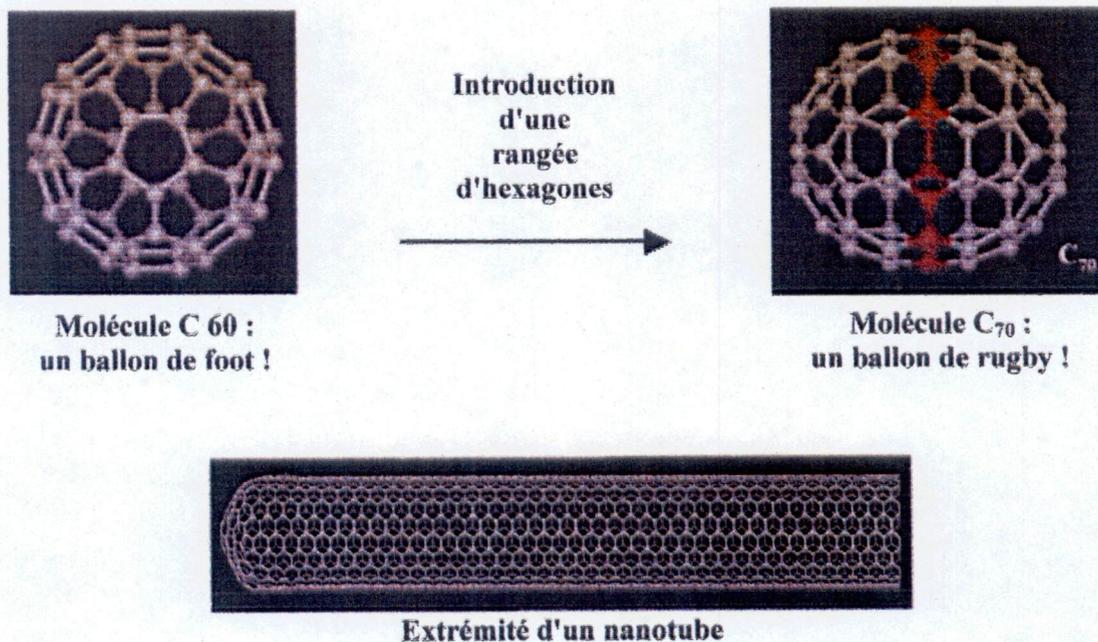


Figure I.7 : Schéma représentant le passage du fullerène au nanotube

Chaque extrémité d'un nanotube correspond à la fermeture d'un demi-espace qui est réalisée en introduisant 6 pentagones dans le réseau hexagonal. La topologie de l'extrémité dépend de la distribution de ces pentagones : une distribution régulière définit une extrémité hémisphérique, alors que dans le cas général on obtient une pointe de forme conique.

### I.3 Bilan des nanostructures synthétisées de 1992 à 2002

En 2006, un éditorial de Marc Monthieux et Vladimir Kuznetsov du journal *Carbon* a décrit l'intéressante et pourtant méconnue origine des nanotubes de carbone. Une très grande partie des revues de toutes natures, attribuent, à tort, la découverte de tubes creux nanométriques composés de feuillets de graphite à Sumio Iijima (NEC) en 1991 [14]. Si ce dernier a été la première personne à observer un nanotube de carbone, elle n'a certainement pas été la première à en élaborer. C'est très probablement notre ancêtre, il y a quelques 500 000 ans qui le premier, en aurait produit d'infimes quantités dans les feux qu'il allumait pour y cuire ses aliments et protéger ses cavernes. En effet, fractionnées par l'effet de la chaleur, les molécules de carbone voient leurs atomes se recombinaient comme ils le peuvent dans la suie. Certains donnent naissance à de minuscules gouttes amorphes, d'autres forment des nanostructures géodésiques [15].

En 1952, Radushkevich et Lukyanovich ont publié des images claires de tubes de carbone d'environ 50 nanomètres de diamètre dans le *Journal of Physical Chemistry* [16] (soviétique). Cette découverte ne s'est pas répandue, l'article étant publié en russe, les scientifiques de l'ouest ayant de plus un accès restreint aux publications soviétiques durant la guerre froide. On peut assurément penser que des nanotubes de carbone furent produits bien avant cette date, mais c'est seulement à partir de cette date que l'invention du microscope électronique à transmission (MET) permit une visualisation directe de ces structures.

Les nanotubes de carbone furent donc produits et observés sous différentes conditions, bien avant 1991. Un article de Oberlin, Endo et Koyama publié en 1976 montre clairement des fibres de carbones creuses (*hollow carbon fibres*) de taille nanométrique, obtenues à partir de méthodes CVD [17]. De plus, les auteurs montrent une image en MET d'un nanotube constitué d'un seul feuillet de graphène. Plus tard, Endo a considéré que cette image était celle d'un nanotube mono feuillet [18].

En outre, en 1979, John Abrahamson présenta des preuves de l'existence des nanotubes de carbone à la 14ème Conférence biennale du Carbone de l'université d'état de Pensylvanie. 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 de ces fibres ont été données ainsi que des hypothèses sur leur croissance en milieu azoté à basse pression [19]

En 1981 un groupe de scientifiques soviétiques publia les résultats de la caractérisation chimique et structurale de nano particules de carbone produites par dismutation thermo catalytique de monoxyde de carbone. En utilisant des images MET et aux rayons X, les auteurs suggérèrent que leurs "cristaux tubulaires multicouches de carbone" furent formés par enroulement de couches de graphène en cylindres. De plus, ils supposèrent que durant l'enroulement de la couche de graphène en cylindre, 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 (nanotube chiraux). [20].

Nous présentons maintenant chronologiquement les nanostructures élaborées de 1992 à 2002.

Dès 1992, nous avons observé des nanotubes graphitiques rectilignes multi-parois formés sur la cathode, ce qui a constitué l'une des premières observations en France de ces objets, qui avaient été découverts peu de temps avant par IJIMA, au Japon (Pascard et al, 1992) ; nous avons aussi mis en évidence la possibilité de formation directe de petits cristaux de carbone 60, sur une plaque refroidie située près de la zone du plasma ce qui montra la possibilité de synthèse d'autres formes cristallines carbonées.

En 1993, des nanoparticules de fer encapsulées par des plans graphitiques ont été élaborées ; de plus un effet photo-acoustique a été observé pour la première fois (Tanguy et Weic, 1993) : en éclairant la suie graphitique par un flash d'appareil photo, une légère détonation se produit ; cet effet suscite actuellement de l'intérêt aux USA.

En 1994, nous avons découvert la possibilité de réaliser des "nanotubes remplis" ou "nano-fils encapsulés" qui se présentent sous forme de métaux ou de carbures métalliques de 10 à 30 nm de diamètre et de 1 à 3 microns de long et qui sont entourés de 5 à 20 tubes graphitiques concentriques. En explorant 15 éléments : Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pd, Sn, Ta, W, Gd, Dy, et Yb, des nano-fils continus de plus de 1 micron de long ont été réalisés à partir de Cr, Ni, Gd et Dy. Pour les métaux 3d et 4f, une corrélation a été trouvée entre l'existence de nano-fils et l'existence d'une couche électronique incomplète dans l'état ionique le plus stable de l'élément considéré (Guerret-Piécourt et al, 1994).

En 1995, après avoir exploré la faisabilité de nano-fils par la méthode par arc plasma, à partir de 29 autres éléments du tableau de Mendéléeff, nous avons découvert la possibilité de réaliser des nano-fils rectilignes enrobés de carbone de plus de 1 micron de long, pour quatre nouveaux éléments, appartenant au groupe B : le sélénium, le soufre, l'antimoine et le germanium (Loiseau et Pascard, 1996).

En 1996, des nanotubes de nitrure de bore BN ont été synthétisés avec en utilisant le même réacteur avec une procédure originale basée sur l'utilisation d'électrodes de borure d'hafnium permettant la

conduction électrique nécessaire à l'arc et l'apport de bore, et dans une atmosphère d'azote (Loiseau et al, 1996).

En 1996, simultanément à la synthèse de nano-fils encapsulés dans des nanotubes de carbone, des nanoparticules de cobalt encapsulées par des plans graphitiques ont été synthétisées en utilisant une anode composite graphite-cobalt ; l'étude cristallographique et l'étude magnétique ont montré que ces particules sont proches de systèmes parfaits grâce à leur qualité cristalline exceptionnelle ; de tels nano-objets ferromagnétiques "quasi-idéaux" ouvrent la voie pour l'étude d'effets quantiques pour l'aimantation (Wernsdorfer et al, 1997).

En 1997, des nanotubes composites multi-parois de structure coaxiale et de composition alternée carbone / BN / carbone ont été synthétisés en utilisant une cathode en graphite, une anode en borure d'hafnium HfB<sub>2</sub> et une atmosphère d'azote ; ils ont été mis en évidence par spectroscopie EELS à haute résolution ; la mise en évidence de ces hétéro-nanotubes ouvrent la voie à la réalisation d'hétérojonctions nanométriques (Suenaga et al, 1997).

En 1997 et 1998, nous avons mis en évidence que la présence de soufre avait un rôle clé dans le mécanisme de remplissage de nanotubes de carbone avec des métaux par la méthode par arc électrique ; une étude en fonction de la quantité de soufre présente pendant la synthèse a montré que la présence de soufre en faible quantité (S/C de l'ordre de 0,1%) est nécessaire pour obtenir des nano-fils ; l'ensemble des résultats a permis d'élaborer un modèle de croissance des nanotubes remplis à base d'un élément métallique en présence de soufre qui permet d'expliquer un grand nombre d'observations ; ce mécanisme est basé sur un processus catalytique analogue à celui des fibres de carbone : le métal qui catalyse la formation du nanotube graphitique serait à l'état liquide et pourrait ainsi couler dans le nanotube au fur et à mesure de sa formation ; l'étape de solidification régit ensuite la composition et la microstructure des nano-fils encapsulés ; ces résultats ouvrent la voie à la synthèse contrôlée de nano-fils de métaux encapsulés dans des nanotubes, par le contrôle du soufre (Demoncey et al, 1998).

De 1997 à 2000, une étude générale approfondie de nanotubes remplis à base de métaux ferromagnétiques Ni, Fe et Co a été entreprise comprenant la synthèse, la purification, la caractérisation cristallographique et l'étude des propriétés : une procédure complète d'étude d'un nano-objet individuel a été mise au point comportant les étapes de séparation-purification, de manipulation sur un substrat de silicium, d'étude par microscopie électronique (MET, EDX, EELS) et par microscopie à champ proche (AFM, MFM) sur le même nano-objet positionné et identifié ; cette procédure est intéressante en vue d'applications en microélectronique (Charaya, 2000).

En 1999 et 2000, les conditions expérimentales pour la synthèse de nano-fils de cobalt encapsulés par des plans graphitiques ont été trouvées (Pascard et al, 2001) ; les caractéristiques cristallographiques et

les propriétés magnétiques de ces nano-fils ont été étudiées ; en particulier, nous avons synthétisé et observé de très longs nanotubes remplis (ou nano-fils encapsulés), de longueur allant jusqu'à 50 microns, record actuel...

En 2000 et 2001, des nano-fils purs de chrome encapsulés dans des nanotubes de carbone ont été étudiés pour la première fois par microscopie STM, par le Laboratoire Max Planck de Stuttgart, afin de mesurer les propriétés électroniques de nanotubes individuels remplis par du chrome ; en correspondance avec la structure discontinue du remplissage sont observés des effets électroniques extrêmement locaux, probablement dus à la modification électronique induite par le métal de remplissage (Zha et al, 2001).

### **I. 3. 1 Fibres de Carbone**

L'histoire de fibres de carbone a été stimulée par les besoins pour les matériaux des propriétés particulières, tant dans le 19e siècle et plus récemment, après la Seconde Guerre mondiale. La première fibre de carbone a été préparée par Thomas A. Edison de fournir un filament pour un début modèle d'une ampoule électrique. Spécialement sélectionnés japonais Kyoto bambou filaments ont été utilisées pour vent une spirale bobine qui était alors matière à produire un enroulés carbone résistances, qui pourrait être chauffé amicalement pour fournir un satisfaisante filament de utilisation dans une ampoule de lampe de modèle incandescent [21]. Suite à ce premier travail de pionnier par Edison, de nouvelles recherches sur le carbone filament procèdent plus lentement, puisque le carbone filament était bientôt remplacé par un plus robuste filament de tungstène dans l'ampoule électrique. Néanmoins la recherche sur fibres de carbone et de filaments procède régulièrement sur une longue période, grâce aux travaux de Schutzenberger, Pelabon (1890) [22], et d'autres. Leurs efforts étaient principalement dirigés vers l'étude des vapeurs cultivées carbone filaments, montrant filament croissance de la décomposition de thermique d'hydrocarbures.

La deuxième application conduits stimulant pour fibre de carbone recherché sont venus dans les années 1950 des besoins de l'espace et l'industrie aéronautique d'une forte, raide légère fibre qui pourraient être utilisés pour la construction des composites de matériaux léger avec supérieur des propriétés de mécaniques. Cette stimulation entraînée de grands progrès dans la préparation de la continuité de fibres de carbone sur la base des précurseurs de polymère, il y a compris rayonne, poly acrylonitrile (PAN) et plus tard mésophase poix. La fin 1950 et 1960 ont été une période d'activité intense à l'Union Carbide Corporation, la société aérospatiale et de nombreux autres laboratoires de universels. Cette stimulation aussi a conduit à la croissance d'un carbone moustache [23], qui est devenu une référence pour la discussion de la mécanique et propriétés élastiques de fibres de carbone. La croissance de carbone moustache a également été inspirée par la croissance réussie de carbone moustache monocristallin

filaments à l'époque pour de nombreux métaux comme le fer, non-métaux tels que Si, et des oxydes comme  $Al_2O_3$ , et par les études théoriques [29], montrant supérieures des propriétés de mécanique pour les structures de moustache [25]. Des efforts parallèles déployés pour élaborer de nouveaux matériaux synthétiques en vrac de carbone avec les propriétés approchant de graphite monocristallin ont entraîné le développement de fortement orienter de graphite pyrolytique (HOPG), En 1962 par Ubbelohde et sa collègue [26], et HOPG a depuis été utilisé comme un des critères pour la caractérisation des fibres de carbone.

De grands progrès a été fait dans le début de 1960's, il a vite réalisé que effort à long terme serait nécessaire pour réduire fibre défauts et d'améliorer de résistive des structures de propagation des fissures. Synthèse des fibres de carbone par un rôle de catalyseur chimique en phase vapeur (CVD) procède, établissant les bases scientifiques pour le mécanisme et la thermodynamique pour la phase vapeur croissance des fibres de carbone dans les années 1960 et au début de 1970 [27]. Parallèlement à ces études scientifiques, d'autres études ont porté sur le contrôle du processus de la synthèse de la vapeur cultivés en fibre de carbone [28], conduisant à la plus récente commercialisation de la vapeur cultivés de fibres de carbone dans les années 1990 pour diverses de l'application.

Que la recherche sur vapeurs cultivés en fibres de carbone sur l'échelle micromètre procède, la croissance de très petit diamètre filaments moins de 10 nm, a été occasionnellement observés et signalé [29], mais aucune étude systématique de ces filaments mince n'a été effectuée. Un exemple d'une très mince vapeur cultivés nanofibre avec un multicouche de nanotube est indiqué dans le brillant domaine TEM image de marque Fig. 1.8 [30].

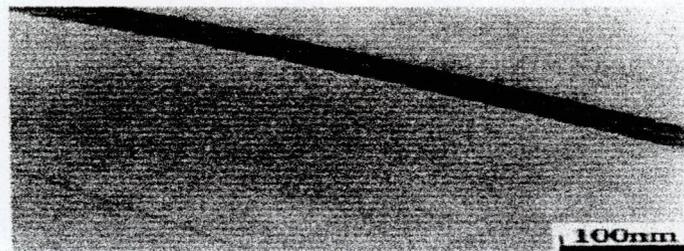


Figure 1.8 : Haute résolution TEM micrographie carbone montrant l'accroissance nano fibre de carbone avec un diamètre inférieur à 10 nm et un nanotube [29,30].

Des fibres de carbone provenant de différents précurseurs (PAN, BRAI-mésophase, méthane), traitées ou non traitées à haute température (HTT, environ 1200 °C) par un procédé de carbonisation de l'une ou l'autre des trois matières premières suivantes :

- la rayonne (cellulose régénérée),
- le brai (goudron de houille ou résidu du pétrole),
- le polyacrylonitrile (PAN) le plus souvent.

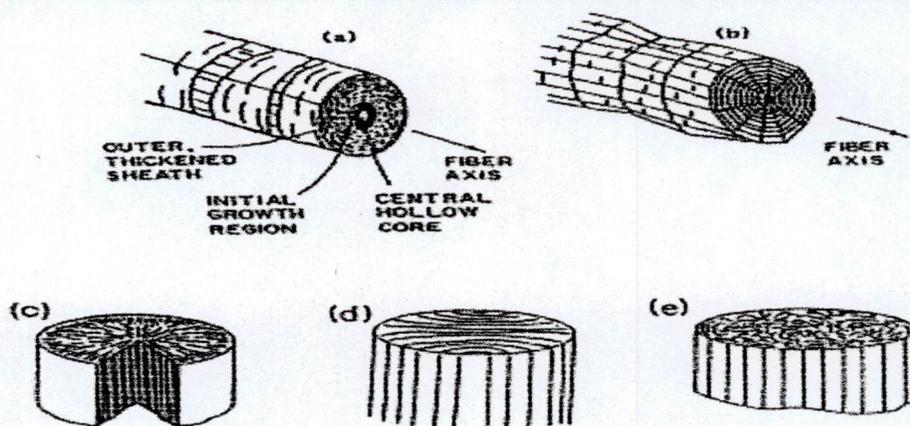


Figure I.9 : Différentes formes des nanofibres à base de carbone

En poursuivant la pyrolyse et l'étirage à 1800°C, on obtient des fibres graphitisées, dites fibres à haut-modules et couramment appelées fibres de graphite.

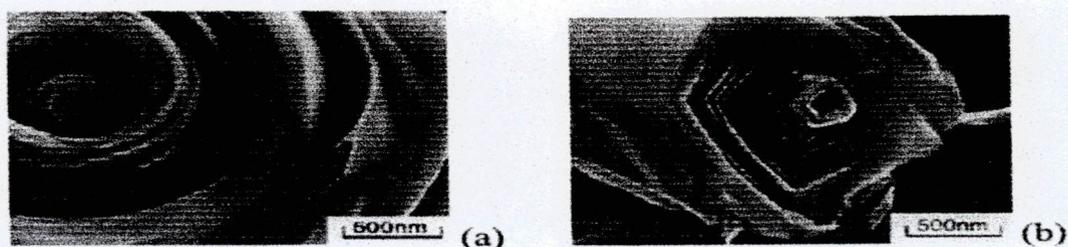


Figure I.10 : Structure des fibres graphitisées

Avant utilisation ces fibres subissent encore une oxydation et un ensimage par un alcool polyvinylique ou une résine époxy permettant d'améliorer leur comportement au sein des matériaux composites. Le diamètre des fibres de carbone varie de 5 à 15 microns (7 à 8 microns en moyenne). Les fibres de carbone sont caractérisées par leur faible densité, leur résistance élevée à la traction et à la compression, leur flexibilité, leurs bonnes conductibilités électrique et thermique, leur tenue en température et leur inertie chimique (sauf à l'oxydation). Elles résistent à la corrosion et à l'usure. Elles sont faciles à usiner et sont perméables aux rayons X. Ils ont été caractérisés par diverses méthodes physiques (diffraction des rayons X, mesure des propriétés mécaniques et électriques) et électrochimiques dans le but de déterminer quelles seront les fibres dont les conductivités électriques obtenues après insertion de substances chimiques seront proches de celles des métaux les plus conducteurs.

Leurs limites d'utilisation sont les suivantes : sensibilité aux chocs (rigidité élevée et faible allongement à la rupture), attaque à chaud (température supérieure à 400°C) par l'oxygène de l'air et les acides oxydants, corrosion de type galvanique au contact des métaux et alliages.

Les fibres de carbone sont utilisées principalement pour la fabrication de matériaux composites renforcés, la fabrication de matériaux de friction à usage industriel et dans la confection de revêtements isolants en présence de hautes températures. La production mondiale est en augmentation (principaux producteurs : États-Unis, Japon et Royaume-Uni); leur domaine d'application qui concernait essentiellement l'industrie aéronautique et spatiale initialement, est en pleine expansion et s'étend désormais à des secteurs variés tels l'industrie automobile, les loisirs (raquette de tennis, canne à pêche, planches à voile, ...). La croissance des fibres de carbone est basée sur la croissance d'un mince tube creux d'environ 100nm de diamètre (un nano fibre) par procédé catalytique fondé sur ultrafines particules (~10nm diamètre) qui ont été parfaitement saturé avec le carbone de la pyrolyse des hydrocarbures gazeux à ~1050°C [31]. L'épaississement des vapeurs cultivés en fibre de carbone survient grâce à un processus de croissance épitaxiale, selon lequel les hydrocarbures gazeux est déshydrogéné à la température ~1050°C croissance, et le dépôt de carbone est adsorbé sur la surface de la fibre croissante. Après un traitement thermique ~2500°C lance la désordonné le dépôt de carbone et les résultats en vapeurs cultivés des fibres de carbone avec un coaxial de l'arbre anneau cylindre morphologie [31]. En outre un traitement thermique 2900 °C résultats en fibres facette (Fig. 1.9b). Qui présentent structurelles et propriétés électroniques très proches de ceux de graphite monocristallin [31]. Si le processus de croissance est arrêté avant l'épaississement étape commence, MWNTs sont obtenus [32].

Le point liminaire à la discussion de la formation des nano-fils consiste à faire remarquer la parenté entre les nano-fils et les fibres de carbones obtenus par CVD (chemical vapor deposition). Cette parenté nous a conduits à proposer que la croissance des nano-fils, comme les fibres de carbone, suive un processus catalytique esquissé. Cependant — et ce point est essentiel — ce processus se déroule dans le réacteur d'arc électrique à des températures beaucoup plus élevées que dans les expériences de CVD, que l'on peut estimer se situer entre 1000°C et 2000°C d'après les caractéristiques géométriques du réacteur. En conséquence, la particule métallique qui préside à la formation du tube de carbone est dans un état proche de l'état liquide si bien qu'elle peut s'écouler dans le tube au fur et à mesure de sa formation. La nature solide ou liquide du catalyseur est donc à l'origine de la différence entre les nanotubes coiffés par une particule métallique et les nanotubes remplis.

Les premières synthèses de nanotubes de carbone mono-feuillet ont été réalisées en 1993 et ont immédiatement focalisé la plus grande attention car ces objets sont des nanostructures modèles aussi bien pour les recherches fondamentales que pour les applications nano-technologiques. Un pas décisif a été franchi en 1996 grâce à une méthode de synthèse utilisant l'ablation laser qui a permis de produire des faisceaux auto-organisés de nanotubes présumés de même configuration géométrique leur conférant un caractère métallique.

### I.3.1.1 Fabrication des fibres de carbone

Les fibres de carbone et de graphite sont obtenues par pyrolyse de trois types de fibres organiques appelées précurseurs (Les fibres de carbone sont produites à haute température (1000-1500°C) par un procédé de carbonisation de l'un de trois matériaux précurseurs qui sont la rayonne (cellulose régénérée) le brai l'issu de résidus de houille de pétrole) et le polyacrylonitrile  $[(CH_2-CH-CN)_n]$  (PAN). Les étapes de la fabrication des fibres de carbone à partir de PAN, sont décrites dans la figure I.11 [33] et la figure I.12. La fibre de carbone ainsi obtenue est composée de 90 à 97% de carbone, moins de 10% d'azote, environ 1% d'oxygène, et moins 1% d'hydrogène. Les fibres de graphite sont obtenues par un traitement complémentaire à 2500- 3000°C qui permet d'obtenir une pureté en carbone maximale de l'ordre de 99% [33]. La plus grande partie de la production est réalisée à partir de PAN [PAN]. Après étapes de fabrication, différents procédés complémentaires peuvent être employés, en particulier dans le cas de fibres de carbone utilisées dans les matériaux composites, pour en améliorer certaines performances techniques.

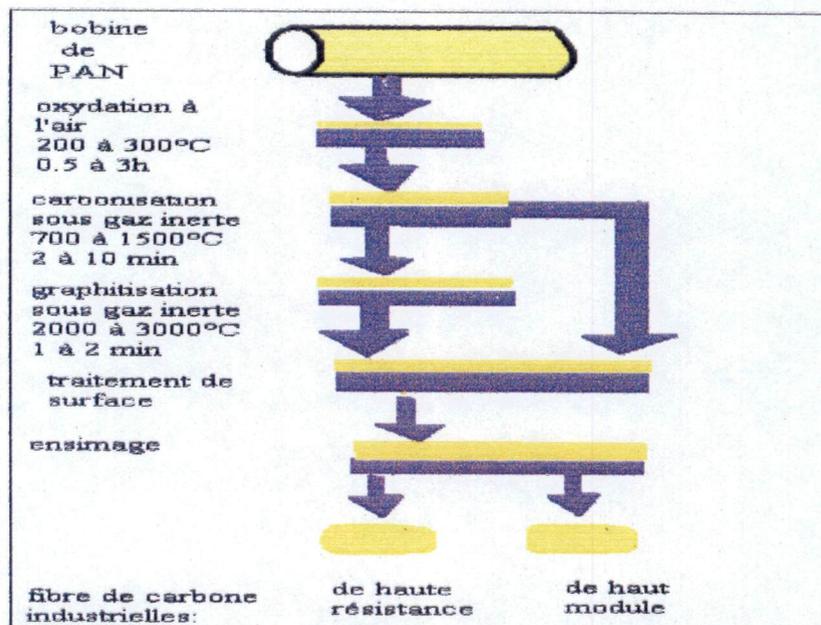


Figure I.11 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN

**Le traitement de surface :** le carbone présente naturellement une faible adhérence vis-à-vis d'une matrice polymérique. Cette propriété est secondairement obtenue en traitant la fibre en surface par un procédé physique ou chimique. La « wiskérisation » est un exemple de procédé physique qui permet la création de fibrilles à la surface des monofilaments qui serviront d'agents de liaison. L'oxydation est un procédé chimique qui permet une meilleure adhérence par la création de fonctions chimiques polaires à la surface de ces fibres.

**L'ensimage :** grâce à un agent d'ensimage, la résistance au frottement est améliorée par la liaison des mono-filaments d'une mèche. Il permet également diminution de la formation de « bourres » et facilite la mise en œuvre de la fibre de carbone lors des opérations d'enroulement, de tissage et de pré-imprégnation [33]. Il est important de noter que les différentes étapes de transformation entre le produit initial et les différents produits finis qui en découlent peuvent parfois faire intervenir de nombreux sous-traitants.

Tableau I : utilisation des fibres de carbone/graphite :

Secteurs d'utilisation	Exemple d'utilisation
Sports et loisir (40%)	Clubs de golf, raquettes de tennis, cannes à pêche, bâtons de ski, vélos, éléments de bateau (mat, coque)...
Applications industrielles (40%)	Rouleaux de machine d'imprimerie, pièce de machine textile, pales d'éoliennes, axes de transmission, réservoir de gaz sous pression... , bétons renforcés.
Aéronautique (20%)	Freins d'Airbus, empennage, volets, trappes d'atterrisseur.
Autres applications	Freins voiture de formule 1, prothèses de hanche, tables de radiographie, feutre pour isolation à température élevée...

Les fibres de carbone sont caractérisées par leur faible densité, leur résistance élevée à la traction, leur souplesse, leur bonne conductivité électrique, leur inertie chimique (à plus de 2500°C, dans un milieu inerte), leur faible coefficient de dilatation thermique, et leur inertie chimique (sauf à l'oxydation) ;

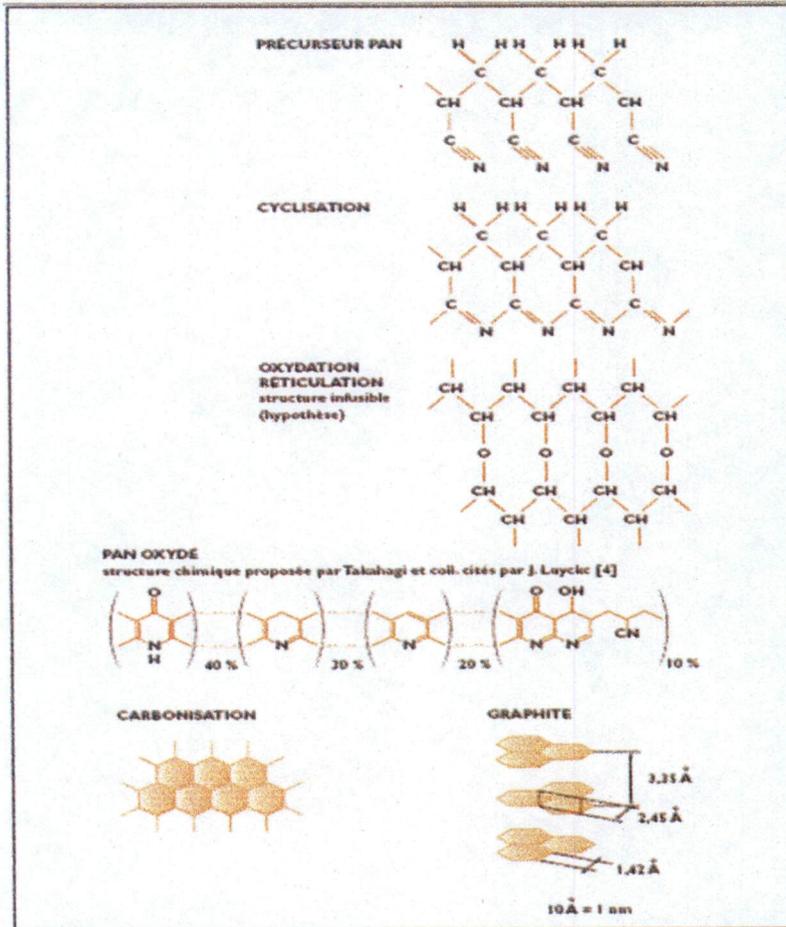


Figure I.12 : processus physicochimiques de transformation des fibres de carbone ex-PAN

Les propriétés physiques et mécaniques des fibres de carbone dépendent elles-mêmes de la nature chimique du précurseur, de conditions physiques et chimiques de fabrication des fibres du précurseur, des procédés et des conditions de traitement thermique du précurseur (tableau II).

Selon les procédés de fabrication mis en œuvre, en particulier les conditions thermiques, on distingue les fibres « haute module » ont un coefficient d'élasticité élevé (module de Young élevé). Les variétés « haute résistance » sont particulièrement résistance à la traction (tableau II) [33].

Les fibres de graphite sont des fibres « haute module » dont la structure posséderait une rigidité plus élevée que celle de la fibre dite « haute résistance » mais l'interprétation des relation structure-propriétés fait encore l'objet de recherches [33] ; les diamètres nominaux des fibres de carbone ou de graphite se situent entre 5 et 8  $\mu\text{m}$ , mais une proportion du produit ne dépassant pas 25% peut être constituée de fibres d'un diamètre inférieur à 3  $\mu\text{m}$  et d'une longueur inférieure à 80  $\mu\text{m}$ .

Tableau II : Propriétés physiques et Chimiques des fibres de carbone :

Fibres	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Résistances à traction (MPa)	Coefficient d'élasticité (module de Young) (GPa)
Fibres de carbone de bas module (à basse de rayonne)	1,43-1,70	345-690	21-55
Fibres de carbone de haut module (à basse de rayonne)	1,65-1,82	-	345-517
Fibres de carbone (à base PAN)	1,70-1,80	2400-2750	193-241
Fibres de carbone, fil continu (à bass de brai)	2	2000	345

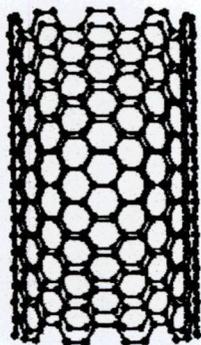
### **I. 3. 2 Les nanotubes de carbone (NTC)**

Un nanotube est un cylindre de structure graphitique (courbé comme un rouleau de fil de fer grillagé) et fermé aux deux bouts par un chapeau de type fullerène, c'est-à-dire contenant des pentagones. Ces cylindres peuvent être longs de plusieurs microns voire millimètres pour un diamètre de l'ordre du nanomètre ( $10^{-9}$  m), d'où leur nom. Ils constituent les ultimes fibres de carbone et de ce fait, aiguissent beaucoup l'imagination des chercheurs. Suivant le détail de leur structure (diamètre, hélicité,...) ces nanotubes sont des conducteurs ou semi-conducteurs électriques. Ces propriétés, associées à leur taille, permettent d'envisager de nouvelles applications en micro-électronique. De plus, on attend des nanotubes de carbone des propriétés mécaniques exceptionnelles (ils sont cent fois plus résistants et six fois plus légers que l'acier) qui pourraient en faire demain la base de multiples matériaux à hautes performances.

#### **I. 3. 2. 1 L'enroulement**

Un nanotube de carbone (NTC) mono-paroi peut être décrit par l'enroulement sur lui-même, selon un cylindre, d'un seul plan de graphite dit plan graphène alors qu'un NTC multi-paroi est constitué de cylindres concentriques (Iijima, 1991) [34]. Leur diamètre est extrêmement faible (quelques nanomètres pour les mono- ou biparois), mais leur longueur varie de quelques micromètres à plus de 100 micromètres. Il en résulte un facteur de forme si grand (5000 – 50000) que les NTC peuvent être considérés comme des nano-objets quasiment monodimensionnels. Ils ont des propriétés mécaniques

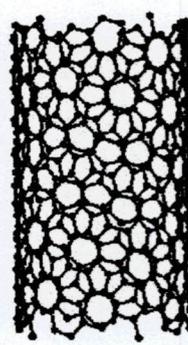
exceptionnelles : très grande rigidité (module d'Young de l'ordre du TPa), mais aussi flexibilité au-delà d'une certaine contrainte et résilience importante. Ils présentent une conduction électronique de type métallique ou semi-conducteur selon leurs caractéristiques structurales (hélicité et diamètre) et leur conductivité thermique est également remarquable. Les NTC sont de ce fait potentiellement intéressants pour un grand nombre d'applications parmi lesquelles on peut citer la nanoélectronique, le stockage de l'hydrogène, le renforcement mécanique de matériaux composites, l'écoulement des charges électriques et la détection des gaz. La possibilité de remplir ou de recouvrir les NTC est aussi extrêmement intéressante pour la synthèse de nano-filaments qui peuvent être constitués de substances très variées. L'enroulement revient à superposer deux hexagones A et B du réseau et le résultat dépend entièrement et uniquement du choix de ces deux hexagones. Ce choix fixe le diamètre du nanotube et l'angle d'enroulement. En choisissant comme direction de référence une direction qui s'appuie sur un côté d'un hexagone, on définit l'angle d'enroulement, comme l'angle entre l'axe du cylindre et cette direction de référence. Cet angle, appelé hélicité  $\theta$ , varie de 0 à 30° compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal et permet de classer toute la configuration possible en trois catégories appelées 'chaise' (armchair), 'zigzag' et chirale [35].



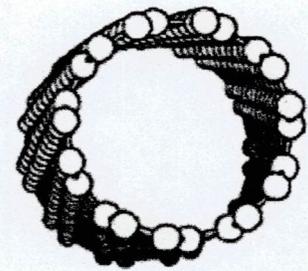
Tube 'chaise'  
(n,n),  $\theta = 30^\circ$



Tube 'zig zag'  
(n,0),  $\theta = 0^\circ$



Tube chirale  
(n, m, n),  $\theta = 0^\circ, 30^\circ$



Vis d'Archimède  
d'hélicité  $\theta$

Figure I.13 : Différentes formes d'enroulement des nanotubes de carbone

Pour ces deux types de tube, les hexagones de la partie supérieure du tube ont la même orientation vis-à-vis de l'axe que ceux de la partie inférieure : ils sont dits non chiraux. Dans ce cas, les rangées d'hexagones des parties inférieure et supérieure font entre elles un angle égal à  $2\theta$  et leur enroulement définit une vis d'Archimède. Au total, les ingrédients qui définissent un nanotube sont les suivants : le

nanotube a une structure dérivée du graphite dans laquelle on a introduit de la courbure simple et quelques défauts topologiques et à laquelle on a donné un caractère unidimensionnel et une dimension moléculaire. Ces ingrédients font du nanotube un objet unique car ils conduisent à un cocktail unique de propriétés extraordinaires.

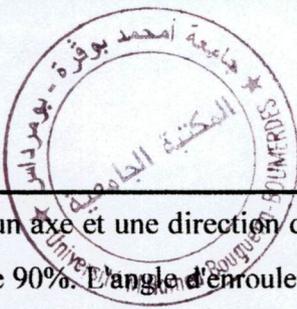


**Un nanotube = graphite + courbure + caractère monodimensionnel**

Figure I.14 : Schéma représentatif de la structure d'un nanotube

Les nanotubes existent peut-être à l'état naturel mais pour l'instant seul des nanotubes de synthèse ont été observés. Depuis la découverte initiale de S. Iijima, des dispositifs de synthèse variés ont été explorés dans le double but de produire de nouveaux objets et de trouver des méthodes qui permettront à terme de produire des nanotubes à grande échelle et ce de façon contrôlée. Deux types de voies de synthèse se dégagent de ces dispositifs, qui se distinguent l'une de l'autre par le niveau des températures mises en œuvre. La nanotechnologie, un secteur en pleine expansion, repose sur l'étude, le développement et la commercialisation de matériaux et de dispositifs à l'échelle du milliardième de mètre, le nanomètre. Ainsi, les scientifiques examinent comment on pourrait produire des nanotubes de carbone à paroi simple, c'est-à-dire des cylindres dont la paroi aurait l'épaisseur d'un atome, en vue de leur utilisation en nanoélectronique ainsi que dans les piles à combustible, les matériaux nanocomposites et les détecteurs chimiques. Les nanotubes présentent des propriétés mécaniques et électriques aussi particulières qu'inhabituelles. Étant creux, ils peuvent encapsuler diverses substances organiques ou inorganiques. On peut aussi s'en servir comme conducteurs ou semi-conducteurs, selon leur structure, d'où l'intérêt de l'industrie. Certains laboratoires s'efforcent de voir comment on pourrait purifier des liquides contaminés en exploitant la propriété qu'ont les nanotubes de piéger les polluants.

**1.3.2.2 La structure des nanotubes :** la structure des nanotubes est constituée d'un seul ou de plusieurs tubes concentriques et ses extrémités peuvent être ouvertes ou fermées. La paroi de chaque tube élémentaire est constituée d'atomes de carbone répartis sur les sommets de facettes hexagonales liées entre elles [36]. Leur diamètre global est d'un demi à quelques nanomètres et leur longueur peut varier du micromètre au millimètre, elle est donc de 1000 à un 1000000 de fois plus grande que leur diamètre. Donc les NTC sont formés à partir de feuilles de graphène, enroulées



suivant un axe et une direction de référence, dans lesquelles le carbone est de structure graphitique à plus de 90%. L'angle d'enroulement (hélicité) est variable, compris entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ . Ces enroulements peuvent être mono-feuillets (Single Wall Carbon Nano Tubes, SWCNT), organisés en fagots de tubes, ou multi-feuillets (Multi Wall Carbon Nano Tubes, MWCNT), organisés alors en tubes concentriques. Leur longueur peut atteindre plusieurs dizaines de microns, et leur diamètre varier de 1 nm à 30-40 nm. Les NTC présentent des propriétés remarquables :

- Très faible déformation sous charge : module d'Young axial 500-1000 GPa contre 210 pour l'acier au carbone,
- Très forte résistance à la traction : 150 GPa, plus de 100 fois supérieure à l'acier,
- Très forte conductivité thermique : 3000-6000 W/m.K contre 400 pour le cuivre,
- Conductivité électrique : même niveau que le cuivre.

Ces propriétés intrinsèques exceptionnelles ouvrent de nombreuses perspectives d'applications dans des domaines variés. Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone mono-feuillet, (en anglais Single-walled Carbon Nanotubes, SWNT) et les nanotubes de carbone multi-feuillet, (en anglais Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNT).

#### a/ Les nanotubes monocouches

Comme son nom l'indique, un nanotube monocouche est constitué d'un seul feuillet graphène. L'acronyme SWNT (Single-Walled carbon NanoTube) est couramment employé pour les désigner. Les valeurs de diamètres de SWNTs se situent typiquement autour de 1 nm. Les longueurs quant à elles peuvent aller jusqu'à quelques  $\mu\text{m}$ . Reprenons le « principe de construction » des fullerènes abordé précédemment : on prend un feuillet graphène fini et on le replie de manière à former un tube, comme schématisé sur la Figure I.15. Le feuillet graphène possède deux types de bord, nommés armchair et zigzag du fait de leur apparence. Traçons une ligne parallèlement au bord zigzag (cf. Figure I.15), replions le feuillet graphène en un rouleau et raccordons ses deux bords armchair de manière à former un tube : on obtient un nanotube zigzag. Les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube. On peut également prendre un feuillet graphène où le bord long est le bord zigzag (cf. Figure I.15, on conserve notre ligne repère tracée parallèlement au bord zigzag). On replie le feuillet et on raccorde ses deux bords zigzag : on obtient alors un deuxième type de tube, un nanotube armchair. Les hexagones s'alignent parallèlement à l'axe du tube. On peut enfin effectuer une translation d'un bord du feuillet graphène par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe du tube (cf. Figure I.15), avant de raccorder les bords pour former le tube. Un nanotube chiral est alors obtenu. La chiralité de cet objet vient du fait que l'on a introduit une hélicité en combinant deux opérations de symétrie : une translation le long de

l'axe du tube (le glissement d'un bord du feuillet par rapport à l'autre) combinée à une rotation autour de ce même axe (le raccordement des deux bords). Les hexagones s'enroulent donc autour de l'axe du nanotube de manière hélicoïdale.

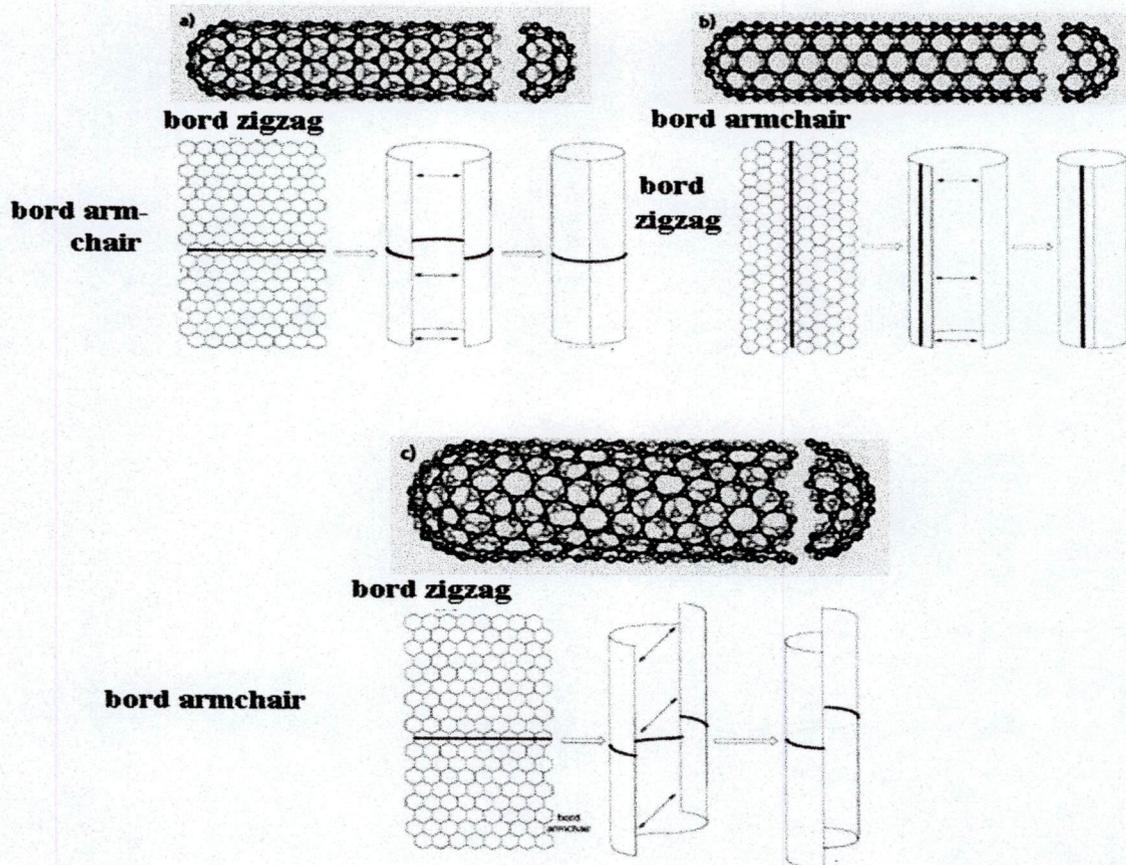


Figure 1.15 : a–c schémas de trois différents SWNT structures qui sont des exemples de (a) un type de nanotube zigzag, (b) un type de nanotube fauteuil, (c) un nanotube hélicoïdale (adapté de [37])

Différents type de symétrie (*chaise*, *zigzag*, *chiral*) sont caractérisés par l'emploi de deux indices  $(n,m)$ , dits indices de chiralité. Pour cela, on définit une base  $(a_1, a_2)$  dans le plan graphène. Prenons un point quelconque O sur la surface du nanotube et faisons le tour du tube dans un plan perpendiculaire à son axe de manière à revenir à notre point de départ (trajet  $O \rightarrow M$ , cf. Figure 1.16). Pour définir la symétrie de l'enroulement du feuillet graphène autour de l'axe, il suffit alors de décomposer le vecteur  $OM = c_h$  dans la base précédemment définie :

$$c_h = na_1 + ma_2 \text{ où } n \text{ et } m$$

sont des entiers. Il s'agit des indices de chiralité.

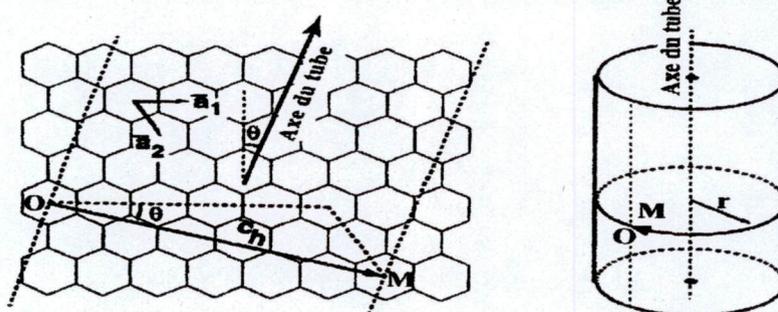


Figure I. 16 : Représentation du vecteur  $c_h$  définissant l'enroulement du feuillet graphitique autour de l'axe du nanotube de chiralité  $(n,m)$ . Par construction, le vecteur  $OM = c_h$  est perpendiculaire à l'axe du tube [38].

On nomme  $\theta$  l'angle entre les vecteurs  $c_h$  et  $a_1$  (appelé angle de chiralité). La symétrie d'un nanotube  $(n,m)$  peut également être caractérisée par la valeur de cet angle, comprise entre  $0$  et  $30^\circ$  :

-  $\theta = 0^\circ$  :  $n = 0$  ou  $m = 0$   $\Rightarrow$  nanotube de configuration *zigzag*,  $\theta = 30^\circ$  :  $n = m \Rightarrow$  nanotube de configuration *armchair* et  $0 < \theta < 30^\circ$  : nanotube chiral.

#### b/ Les nanotubes multicouches

Les nanotubes multicouches (ou **MWNT**, Multi Walled carbon NanoTube) sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité, créant ainsi une **structure turbo-stratique**. En effet, on appelle graphite turbostratique un empilement désordonné de plans graphènes. La distance entre les couches dans les MWNTs est de l'ordre de  $3,4 \text{ \AA}$ , ce qui est proche de la distance inter-plans dans le graphite. Les nanotubes multicouches ont un diamètre variant bien entendu avec le nombre de feuillets : entre  $2$  et  $25 \text{ nm}$ , pour une longueur allant de  $20$  à  $80 \text{ \mu m}$ .



Figure I.17 : Image MET de l'extrémité d'un nanotube multicouche [10].

Si la découverte des *nanotubes multifeuillets* est attribuée à S. Iijima en 1991 [39], une lettre publiée dans Nature en octobre 1992 [40] fait référence à un article de 1953 de Davis et collaborateurs qui auraient synthétisés des structures similaires aux nanotubes multifeuillets par réaction du monoxyde de carbone sur  $Fe_3O_4$  à  $450^\circ C$  [41]. On peut aussi citer les *fibres* ou les *filaments* de carbone étudiés

depuis les années 70 [42] et produits à partir de la dissociation d'hydrocarbures (ou CVD) sur une surface métallique déterminée. Ces structures catalytiques sont moins parfaites que celles obtenues par arc électrique, et sont souvent attachées, à l'une de leurs extrémités, à une particule de catalyseur. De plus, dès 1960, Bacon a développé une technique de production de fibres de carbones (les *whiskers*) par arc électrique [43]. Cette technique étant très proche de celle utilisée aujourd'hui pour la production des nanotubes de carbone, et on peut penser que des nanotubes ont pu être synthétisés. Cependant, ce n'est que des années plus tard, grâce au développement des microscopes électroniques et des microscopes à champ proche, que ces structures ont pu être observées.

Un nanotube multifeuillet parfait est constitué de plusieurs cylindres imbriqués les uns dans les autres à la manière des poupées russes (Fig 1. 18 a). Le tube central détermine le diamètre interne, et les autres tubes s'arrangent concentriquement autour de lui. Le diamètre du feuillet externe peut aller de 1,4 nm à plus de 100 nm, et au delà, on parle de filaments ou de fibres de carbone. Le diamètre du feuillet interne diffère également d'un tube à l'autre, mais dans des proportions plus restreintes : de 2 à 50 nm environ. Les longueurs sont de l'ordre du micron, mais peuvent atteindre le centimètre [44]. Le nombre de feuillets constituant ces nanotubes varient de 2 à plus de 50. La distance inter-tube est de l'ordre de  $3,4 \text{ \AA}$ , proche de la valeur inter-plan du graphite. L'influence de la courbure et du nombre de plans, sur la distance intertube a été étudiée par Kiang [45], et peut varier de  $3,4$  à  $3,9 \text{ \AA}$ . On parle habituellement de nanotubes quand les parois graphitiques sont parallèles entre elles [39] (Fig. 1.18 a). Mais, les nanotubes multifeuillets possèdent une grande diversité de structures. On peut citer :

- Les nanotubes *bambous*, dont la cavité centrale est traversée par des couches graphitiques renfermant un ou plusieurs tubes intérieurs [46] (Fig. 1.18 c).
- Les nanotubes en *arêtes de poisson* ou en *empilement de tasses*, ont une forme de *cône* [47]. Les feuillets graphitiques présentent une inclinaison par rapport à l'axe du tube (Fig 1.18 b).

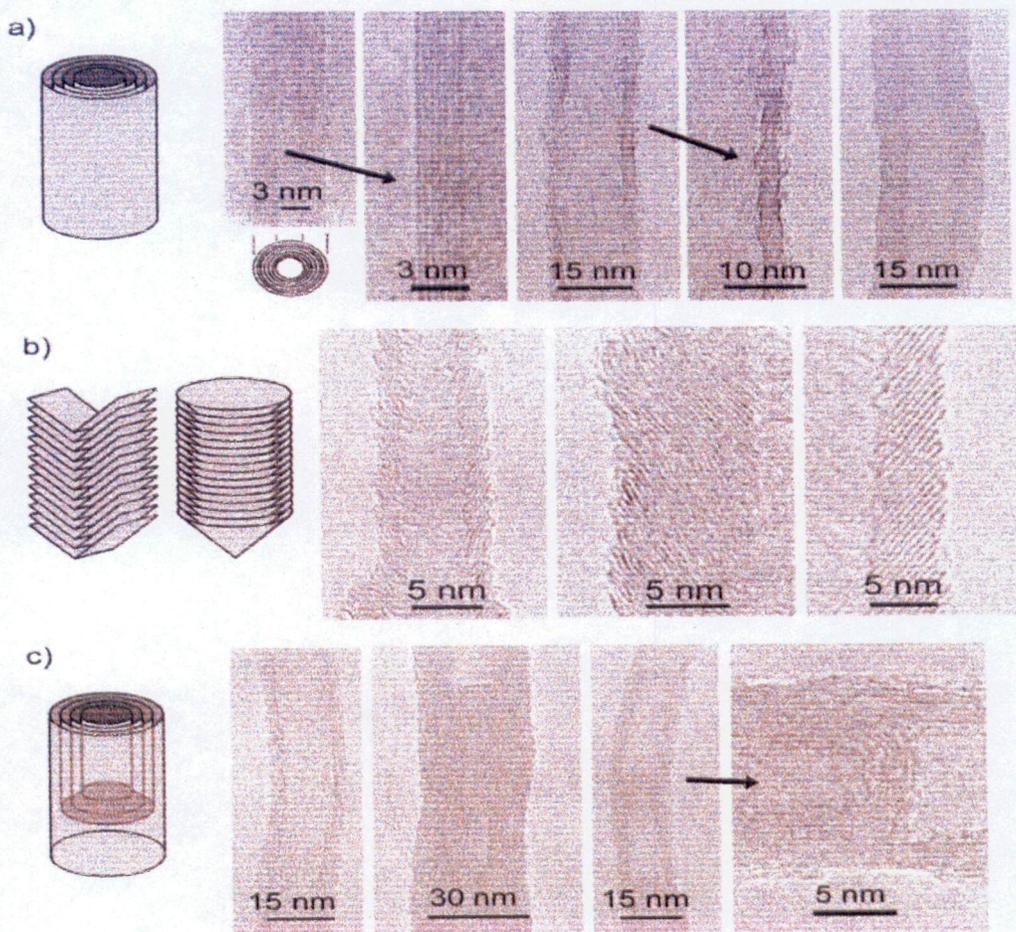


Figure. 1.18— Images de microscopie électronique en transmission à haute résolution de nanotubes multi-feuillets étudiés dans ce travail : a) Nanotubes multifeuillets : les deux premières images sont des MWNT synthétisés par arc électrique (adaptées de [39]), les autres images sont des MWNT synthétisés par CVD, b) Nanotubes multifeuillets coniques, c) Nanotubes multifeuillets bambous. Les franges observées sont directement corrélées à la position des atomes situés dans les plans en condition de Bragg. En raison de la courbure, le nombre d'atomes contribuant au signal n'est que de l'ordre de 3 ou 4. Le nombre identique de franges de part et d'autre de la cavité atteste de la symétrie cylindrique du tube. Dans tous ces tubes, la distance entre les feuillets est en général constante et très légèrement supérieure à celle du graphite ( $3,4 \text{ \AA}$ ). Il faut cependant noter des anomalies dues à la présence de défauts.

La figure 1.18 présente des images en microscopie électronique en transmission à haute résolution de différents nanotubes multifeuillets. A haute résolution, on image directement les couches formant les tubes concentriques. Les tubes sont souvent fermés au moins à une de leurs extrémités, l'autre pouvant être reliée à une particule de catalyseur. Le chapeau de fermeture est rarement de forme hémisphérique, mais présente plutôt des morphologies différentes selon la distribution des pentagones à la surface du chapeau. On constate une moins bonne graphitisation des nanotubes produits par CVD par rapport aux nanotubes produits par arc électrique (Fig 1.18 a), qui se traduit par la présence de nombreux défauts

dans les feuillets. Les tubes CVD ont, de plus, une structure souvent courbée, formant parfois des boucles, tandis que les MWNT produits par arc électrique sont bien rectilignes (Fig 19).

Des études structurales ont permis de mieux comprendre les mécanismes de croissance de ces structures. Les nanotubes multifeuillets peuvent être synthétisés avec ou sans catalyseur, ce qui nécessite deux types de mécanismes de croissance. Les synthèses sans catalyseur ont toujours lieu à des températures supérieures à 4000 K. En ce qui concerne la croissance à moyenne température 600-1000°C, les mécanismes sont étudiés depuis les années 70 pour la croissance des filaments de carbone [48].

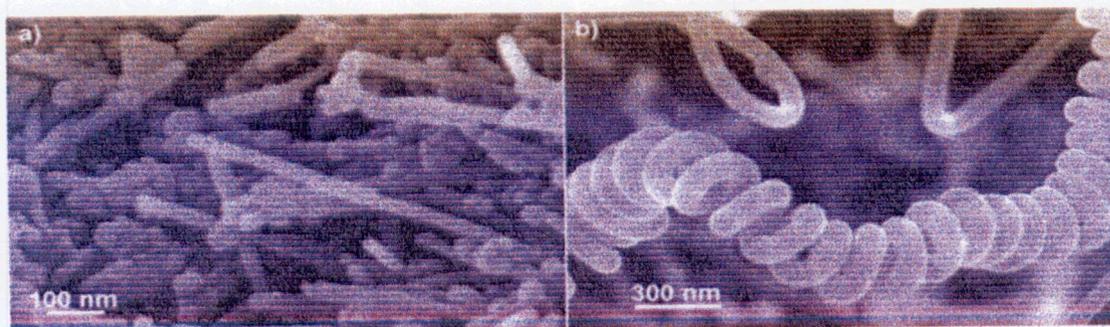


Figure. I.19 Images de microscopie électronique à balayage de nanotubes multifeuillets étudiés dans ce travail : a) Nanotubes multifeuillets produits par arc électrique, b) Nanotubes multifeuillets produits par CVD.

### I.3.3. Faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillet

Les premières synthèses de nanotubes de carbone mono-feuillet datent de 1993 et ont immédiatement focalisé la plus grande attention de la communauté car ces objets sont des nanostructures modèles aussi bien pour les recherches fondamentales que pour les applications nano-technologiques. Un pas décisif a été franchi en 1996 grâce à une méthode de synthèse utilisant l'ablation laser qui a permis de produire des faisceaux auto-organisés de nanotubes présumés de même configuration géométrique leur conférant un caractère métallique. Nous avons ainsi développé des méthodes d'observation en microscopie électronique adaptées qui nous ont permis de déterminer la structure des faisceaux de tubes et leurs défauts [49].

Bien que les réacteurs à ablation laser ou à arc électrique soient maintenant en mesure de produire des centaines de mg, voire des grammes, de faisceaux, deux problèmes cruciaux sont apparus qui conditionnent les développements futurs des recherches : la purification des faisceaux et le contrôle de la configuration géométrique des tubes c.-à-d leur diamètre et leur hélicité.



Figure I.20 : Image MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, échantillon employé pour les essais de synthèse de composites MCM-41/SWNTs).

Le premier point fait l'objet de recherches intensives au GDPC [50]. Le deuxième point pose le problème de la formation et de la croissance des faisceaux dont on ne sait à peu près rien ; La figure I.20 montre une vue générale de la microstructure des faisceaux. Ce sont des filaments flexibles enchevêtrés avec du carbone amorphe et les particules de catalyseur métallique. Ils se présentent sous forme d'arrangements bidimensionnels réguliers et compacts de tubes mono-feuillets parallèles dont le diamètre moyen  $d_t$  varie de 0,8 à 2 nm suivant les conditions expérimentales. A chaque diamètre correspond une hélicité (tandis qu'une hélicité donnée correspond à une infinité de diamètres possibles). Dans le schéma idéal, les tubes sont tous identiques et distribués aux nœuds d'un réseau triangulaire, dont le paramètre de maille  $a$  est égal à  $d_t + d_i$  où  $d_i$  la distance inter-tube égale à 0,34 nm. Les faisceaux peuvent comporter jusqu'à plusieurs dizaines de tubes et constituer de véritables cristaux bidimensionnels. La microscopie électronique permet d'étudier différents aspects de la structure des faisceaux et donne accès de façon unique à un ensemble complet de données :

- morphologie et microstructure des faisceaux : nombre de tubes, terminaison, raccordement avec d'autres faisceaux, torsion des faisceaux ;
- hélicité des tubes ;
- données cristallographiques : paramètre de maille et diamètre moyen des tubes ; distribution du diamètre des tubes.



Figure I.21: Vue d'ensemble de faisceaux de monotubes. La flèche indique une portion de faisceau courbé, parallèle au faisceau d'électrons.

Les observations en contraste de phase (mode de haute résolution) permettent d'étudier les deux premiers points et la diffraction le dernier. Du fait que les faisceaux sont des filaments très flexibles et

fréquemment courbés comme l'illustre la figure I.21, ils peuvent présenter deux orientations remarquables lorsque leur axe est perpendiculaire ou parallèle au faisceau d'électrons. Dans le premier cas, l'image de phase est un ensemble régulier de franges correspondant à la famille de plans réticulaires du réseau de tubes en incidence de Bragg (figure I.20). La périodicité de ces franges étant une fonction du paramètre de maille, on dispose ainsi d'un moyen de mesure simple du paramètre de réseau et par voie de conséquence du diamètre moyen des tubes dans un faisceau. Ce mode d'image a permis de révéler que les faisceaux sont très fréquemment torsadés comme des cordes à raison de typiquement  $1^\circ$  par nm.



Figure I.22: Image de franges d'un faisceau de tubes correspondant aux plans (synthèse arc électrique).

Comme on peut le voir sur la figure I.23, la torsion induit une rotation continue du réseau des tubes et donc une variation continue des plans cristallins en orientation de Bragg. L'image se présente alors comme une succession de paquets de franges dont les périodicités varient selon une suite discrète de valeurs correspondant aux différentes distances réticulaires. Cette caractéristique s'est révélée très précieuse pour l'étude du paramètre de réseau qui peut être déterminé avec une bien meilleure précision de l'ordre de 0,02 nm. Enfin grâce à ce mode image, nous avons aussi pu montrer que le réseau de tubes peut présenter des défauts cristallins comme des dislocations prouvant l'existence de terminaison intermédiaire de certains tubes. Dans le second cas, illustré sur la figure I.24, l'image ressemble à une section transverse de faisceau alors qu'elle est en réalité une projection du faisceau le long de son axe. On y observe ainsi directement les tubes individuels et donc leur diamètre, leur nombre et leur arrangement dans le faisceau. Cependant, l'analyse de ces images est délicate car celles-ci sont sensibles à l'orientation du faisceau et dépendent étroitement de la défocalisation. A faible défocalisation, les tubes sont imagés par des cercles noirs dont le rayon varie avec la défocalisation. Celui-ci ne coïncide avec le diamètre réel des tubes que pour des défocalisations proches de celle de Scherzer, ce qui est le cas sur la figure I.24-a. Il est ainsi possible de mesurer directement le diamètre des tubes et de mettre en évidence des variations de diamètre égales ou supérieures à 0,02nm. Des variations de diamètre sont clairement visibles sur la figure I.24-a. A forte défocalisation, les tubes sont imagés par un point blanc localisé en leur centre (figures I.24-b, c), si bien qu'on ne visualise plus que le réseau des tubes. On a alors accès à une mesure directe du paramètre de réseau.

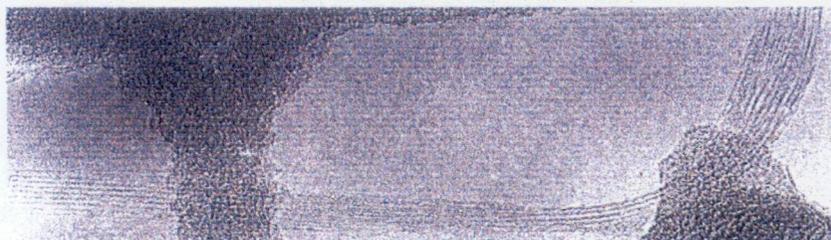


Figure. I.23: Image haute résolution d'un tube torsadé. De gauche à droite, les franges imagent successivement les plans (11), (10), (31), (10) et de nouveau (11). Le faisceau a tourné alors de  $60^\circ$  (Synthèse par ablation laser).

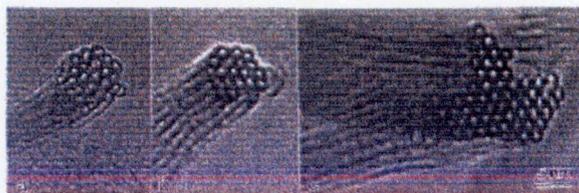


Figure. I.24: Images haute résolution de faisceaux de tubes projetés le long de leur axe. (a) correspond à la défocalisation de Scherzer et (b,c) à des défocalisations 2 à 3 fois plus élevées. Le faisceau (c) est composite et résulte du raccordement de trois faisceaux orientés différemment. Ces raccordements forment des arborescences (synthèse arc électrique).

On peut ainsi décrire en détail la microstructure des faisceaux. Ceux-ci forment des enchevêtrements souvent complexes avec, comme le suggère la figure I. 22, une tendance très marquée à se regrouper par attraction Van der Waals, pour former par raccordement des super-cordes de plus en plus grosses qui conduisent à une microstructure en arborescence très typique. Il est ainsi remarquable que les faisceaux natifs c'est à dire monocristallins contiennent rarement plus de 20 à 30 tubes et que les plus gros faisceaux soient toujours polycristallisés. Les images de "section" des cordes telle celle de la figure I.24-c a permis de comprendre comment s'effectuaient les raccordements. Les faisceaux développant fréquemment des facettes le long des rangées denses du réseau (voir figure I.24-a,b), ils se raccordent de façon à accoler ces facettes et former une interface qui est une macle et qui correspond à une rotation effective de  $30^\circ$  des réseaux accolés. La figure I.25 donne un exemple de cet accolement en mode image de franges. Au total, les modes images permettent d'étudier en détail la structure et la géométrie des faisceaux mais pas la configuration géométrique des tubes définie par leur hélicité. En effet la connaissance du diamètre ne donne pas accès à ce paramètre et une variation de 0,01 nm sur un diamètre de l'ordre de 1,35nm peut correspondre à une dizaine d'hélicités différentes. Or, la connaissance de ce paramètre est essentielle puisqu'il détermine les propriétés électroniques des nanotubes. Pour résoudre ce problème nous avons développé une méthode originale d'analyse quantitative de la diffraction par les électrons [51] que nous résumons dans la section suivante.

La diffraction des faisceaux est assez complexe et sa théorie a été développée en détail par Lambin. Schématiquement, il y a deux contributions à la diffraction :

- le réseau de tubes ;
- le pavage en nid d'abeilles des atomes de carbone de chaque tube.

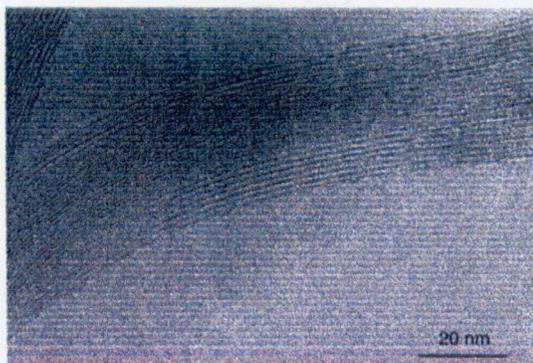


Figure. 1.25: Image de franges d'une super-corde composée de deux faisceaux accolés de façon à former une macule. L'un des faisceaux est visualisé par des franges de plans (11) et le second par des franges de plans (10). La rotation entre ces deux familles de plans est de  $30^\circ$ . Cette corde, qui contient plusieurs dizaines de tubes, a été obtenue avec le réacteur à ablation laser à l'ONERA.

La première contribution permet de déterminer le paramètre de réseau et la seconde l'hélicité des tubes. Nous considérons des faisceaux dont l'axe est perpendiculaire au faisceau d'électrons incidents. Le réseau de tubes produit en diffraction une rangée de réflexions perpendiculaires à l'axe du faisceau correspondant à une famille de plans en incidence de Bragg. Le pavage hexagonal des atomes de carbone produit des réflexions localisées sur des cercles concentriques correspondant aux réflexions (1100) et (1120) du graphite en orientation basale. Ces réflexions proviennent en effet de la partie des tubes qui est perpendiculaire au faisceau incident. Chaque cercle comporte 6 réflexions formant une figure d'hexagone. Son orientation par rapport à l'axe du faisceau est définie par l'hélicité du tube qui détermine l'orientation du pavage en nid d'abeilles par rapport à son axe. Il faut distinguer les tubes achiraux (configurations dites armchair et zig-zag), pour lesquels les parties supérieure et inférieure sont orientées de la même façon, des tubes chiraux, pour lesquels parties inférieurs et supérieurs forment entre elles un angle de  $29,9^\circ$  étant l'angle d'hélicité. Dans ce deuxième cas, chaque cercle comporte deux hexagones de réflexions tournés de  $29^\circ$ , l'un par rapport à l'autre. On voit donc que la position des réflexions sur les cercles donne une mesure directe de l'hélicité des tubes. Cette propriété a été utilisée pour analyser l'hélicité des tubes multi-feuillets. Dans le cas des faisceaux de monotubes, la difficulté expérimentale tient à la faible intensité des réflexions corrélées à l'hélicité. Nous avons résolu ce problème en utilisant des " Imaging Plates " à la place des négatifs habituels pour enregistrer les clichés de diffraction et le système de lecture mis en place au CECM-Vitry. Ces supports permettent

une acquisition numérique des intensités avec une dynamique de l'ordre de  $10^5$ . Expérimentalement, différents clichés ont été enregistrés en mode d'aire sélectionnée (SAED) sur des faisceaux isolés, rectilignes et immobiles sous le faisceau. Les temps d'acquisition étaient de 90s et vérification a été faite que les tubes n'étaient pas altérés à la fin de l'acquisition.

#### **I.3.4 Faisceaux de nanotubes de carbone multi-feuillet**

Dans chaque faisceau, les tubes s'empilent de façon compacte et forment un arrangement périodique de symétrie triangulaire. Leur nombre peut atteindre plusieurs dizaines dans un faisceau et leur diamètre varie selon les conditions de synthèse de 0,6 à 1,5 nm. Dans le second mode, les nanotubes restent mono-feuillet et ont des diamètres très uniformes si bien qu'ils s'assemblent pour former des faisceaux ou fagots à la manière des cordes.

Dans les deux types d'assemblage, la distance entre deux tubes adjacents est à peu près égale à la distance entre deux plans de graphite, signifiant ainsi que l'assemblage des tubes ne modifie pas la nature des liaisons chimiques qui restent identiques à ce qu'elles soient dans le graphite. Les deux modes d'assemblage sont exclusifs l'un de l'autre et s'obtiennent pour des conditions de synthèse radicalement différentes. Dans les voies haute température, l'obtention des faisceaux de nanotubes nécessite l'emploi d'un catalyseur métallique qui est mélangé à hauteur de quelques pour cents à la poudre de graphite.

Ce catalyseur est un métal de transition, Ni, Co, Pd, Pt ou un métal appartenant à la série des terres rares, Y, La ou un mélange de ces métaux. Les nanotubes multi-feuillet se forment directement dans la phase vapeur à une température d'au moins 3000°C. A l'inverse, les nanotubes mono-feuillet se forment dans une zone plus froide entre 800 et 1400°C. Dans les voies moyennes température, la nature de l'assemblage est contrôlée par la température et la taille des particules de catalyseur. Si ces conditions de synthèse sont maintenant bien établies, il reste que les mécanismes qui contrôlent la formation et la croissance des tubes sont encore très mal connus et que beaucoup reste à faire dans ce domaine avant de savoir piloter la synthèse d'un tube d'une configuration donnée.

A l'inverse des tubes multi-feuillet qui sont très rectilignes, les faisceaux sont flexibles et se courbent très facilement si bien qu'ils forment des entrelacs inextricables évoquant à faible grossissement un plat de spaghettis ou une pelote de cheveux. Cette capacité qu'ont les faisceaux de se courber a pour conséquence de pouvoir les observer projetés perpendiculairement par rapport à leur axe. La projection parallèle à leur axe est particulièrement intéressante car elle fournit une image directe de la section des faisceaux et des tubes qui le composent, révélant par là même leur organisation intime. Chaque cercle noir est l'image d'un nanotube : la visualisation de l'homogénéité des diamètres, de la périodicité de l'empilement, du nombre des tubes est ainsi immédiate. Lorsque la visualisation des tubes s'effectue

perpendiculairement à leur axe, l'image est un ensemble de lignes équidistantes qui correspondent à la projection de rangées de tubes. Ce mode permet d'étudier en détail l'architecture des entrelacs des faisceaux et l'assemblage des tubes, mais ne permet pas de déterminer leur hélicité. Le caractère planaire et dirigé des liaisons chimiques fait du graphite un solide très stable chimiquement et très anisotrope dont l'essentiel des propriétés est contenu dans le plan hexagonal qui sert précisément de squelette au nanotube [52]. Le plus est apporté par les perturbations apportées à ce plan : courbure et réduction de la dimensionnalité. Les propriétés sont donc issues de la conjugaison de celles du graphite et des conditions imposées par l'enroulement et peuvent se classer en trois catégories : propriétés de conduction électrique, mécaniques et chimiques.

### 1.3.5 Le problème de la croissance

Un meilleur contrôle de la croissance des nanotubes de carbone apparaît comme une étape clé, nécessaire avant leur utilisation potentielle pour une large gamme d'applications (biologie, chimie, électronique...).

Les auteurs viennent de mettre au point une nouvelle méthode pour observer la croissance de nanotubes par émission de champ. L'insertion répétitive de dimères de carbone dans des nanotubes individuels, qui provoque peu à peu la rotation du nanotube entier pendant la croissance, a ainsi été mise en évidence. Il est en effet possible de « voir » les atomes de carbone s'insérer les uns après les autres dans un nanotube, de la même façon qu'on ajouterait des briques les unes après les autres pour la construction d'une tour circulaire. Ces observations inédites apportent un fort appui à un nouveau modèle de croissance de nanotubes de carbone basé sur la « dislocation de vis ». Ces résultats permettent de mieux comprendre les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone et soulèvent de nouvelles questions, aussi bien théoriques qu'expérimentales.

Toutes les données décrites plus haut doivent être corrélées au mécanisme de synthèse des faisceaux et fournissent des éléments essentiels pour comprendre la formation des tubes. Cependant on manque encore cruellement de données sur les conditions de synthèse. Les méthodes de synthèse développées à ce jour — ablation laser, arc électrique, énergie solaire — ont en commun de produire :

- la vaporisation simultanée du graphite et d'un catalyseur métallique tel que le Co ou le Ni à des températures d'au moins 3000 K sous atmosphère inerte ;
- la condensation des différents types d'atome.

Les températures de condensation et de formation des tubes ne sont pas connues. On ne sait pas non plus sous quelle forme et à quel moment le catalyseur agit sur la formation des tubes. Ces inconnues proviennent notamment de la difficulté d'effectuer des mesures *in situ* et de l'absence de données sur l'activité catalytique d'un métal à haute température.

La structure des faisceaux et identifier le rôle du catalyseur à partir d'observations microscopiques.

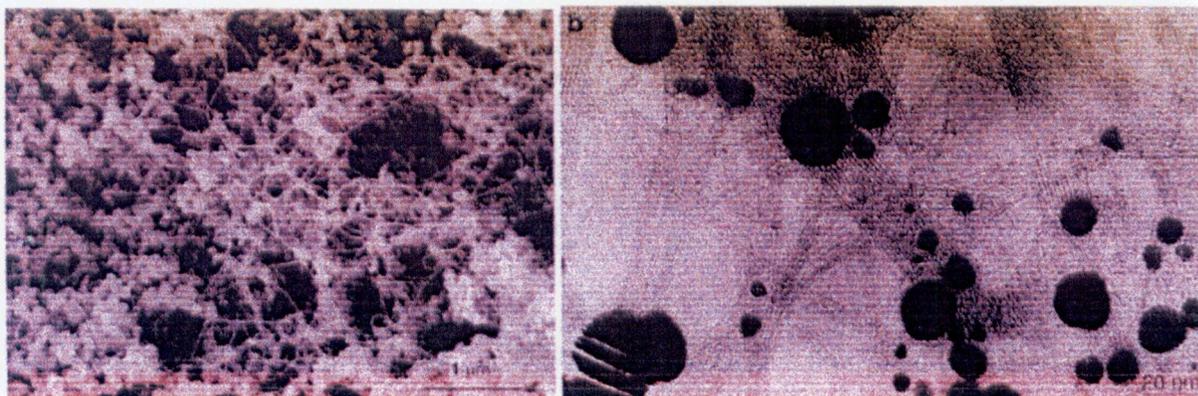


Figure I.26: Analyse des faisceaux par ablation laser. (a) vue d'ensemble en microscopie à balayage. (b) Image de haute résolution de franges des faisceaux.

Pour réaliser ce programme, nous avons développé un réacteur par ablation laser qui utilise un laser continu CO<sub>2</sub>. Ce réacteur offre l'avantage de sa simplicité pour mesurer et contrôler les paramètres expérimentaux. Il a été spécialement conçu pour permettre des mesures *in situ* à l'aide de méthodes de diagnostics optiques développées par ailleurs à l'ONERA pour l'étude des gaz et des plasmas : spectrométrie d'émission, fluorescence laser induite et diffusion Raman anti-stoke cohérente (DRASC).

#### I.4 Remplissage des nanotubes de carbone

Il s'agissait ici d'explorer les possibilités de remplissage des nanotubes de carbone avec différents éléments métalliques ou non à l'aide de la méthode de synthèse de l'arc électrique et de comprendre les mécanismes de formation et de croissance de ces tubes composites. Il est apparu en effet très rapidement que les nanotubes étaient dotés de propriétés de capillarité intéressantes et qu'il était possible de les remplir. Différentes méthodes de remplissage ont été explorées, pour la plupart d'un rendement limité et efficace seulement pour un nombre restreint d'éléments. Dans l'étude entreprise conjointement avec H. Pascard dès 1994, les recherches ont tiré parti de la méthode de l'arc électrique, qui s'appuie sur le procédé Kr<sup>atschmer-Huffman</sup>, pour synthétiser en une seule étape des nanotubes remplis. La méthode consiste à modifier le procédé en utilisant une anode de carbone évidée et bourrée d'un mélange de poudre de carbone et de l'élément que l'on cherche à insérer dans les tubes. Les premières études exploratoires ont abouti à la synthèse d'une grande variété de nano-fils enrobés dans des nanotubes dont la longueur pouvait atteindre plusieurs microns. Les résultats les plus remarquables ont été obtenus avec les éléments suivants : métaux de transition (Cr, Ni, Co, Fe, Pd), terres rares (Sm, Gd, Dy, Yb) et éléments covalents (S, Ge, Se, Sb).

## II.1 Introduction

Les nanotubes de carbone (NTC) sont potentiellement intéressants pour un grand nombre d'applications du fait de leurs caractéristiques (diamètre nanométrique, facteur de forme et surface spécifique très grands, cavité interne) et de leurs remarquables propriétés mécaniques, électroniques et thermiques. Les méthodes CVD catalytiques semblent les plus prometteuses pour une synthèse dans des conditions de qualité, pureté, quantité et reproductibilité satisfaisantes, à un coût raisonnable. En particulier, la réduction d'une solution solide d'oxydes dans une atmosphère  $H_2-CH_4$  sursaturée en méthane permet de former des nanoparticules métalliques à une température suffisamment élevée afin qu'elles soient actives pour la décomposition du méthane et la formation consécutive in-situ de NTC, notamment mono-parois et bi-parois. L'établissement des histogrammes de distribution du nombre de parois ainsi que des diamètres interne et externe des NTC est indispensable pour progresser dans le contrôle, lors de la synthèse, de la nature des NTC formés et constitue également un moyen de progresser sur la compréhension des mécanismes de formation des NTC.

L'application la plus immédiate des NTC consiste à les utiliser comme additifs de spécialités dans des polymères, thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères, afin d'en modifier les propriétés. Les nano-composites ainsi obtenus présentent par exemple une conductivité électrique améliorée, tout en conservant leurs propriétés mécaniques (légereté, élasticité, résistance mécanique, ...). Par rapport aux charges, telles que les noirs de carbone, il est possible d'atteindre ainsi le seuil de percolation électrique en utilisant 5 à 10 fois moins de NTC. Les propriétés mécaniques remarquables des NTC laissent envisager également leur utilisation pour renforcer la résistance mécanique des matrices polymères.

Dans cette partie, un inventaire non exhaustif de quelques unes des propriétés et des applications importantes des nanotubes de carbone, pour les années à venir, est dressé.

## II.2 Généralités

La singularité des nanotubes résulte d'une combinaison de caractéristiques structurales leur conférant des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Les nanotubes monofeuillets peuvent être considérés comme le premier objet unidimensionnel en raison d'un rapport longueur sur diamètre supérieur à 1000 et d'un diamètre de l'ordre du nanomètre. Ils sont exclusivement constitués de carbone organisé en un pavage hexagonal. La liaison covalente  $sp^2$ , entre les atomes de carbone composant la structure est l'une des plus fortes qui soit. Ils possèdent une résistance mécanique supérieure à celle des meilleurs aciers ( $> 200\text{GPa}$ ), et des propriétés électroniques attractives, différentes selon l'arrangement de la structure. Ils sont inertes chimiquement, stables à haute température, et très légers. De nouvelles idées d'utilisation de ces structures émergentes

régulièrement, même si peu d'entre elles ont, pour l'instant, trouvé de réelles applications industrielles. La possibilité de voir ces idées concrétisées dépend essentiellement de la capacité à contrôler, à faible coût, leur croissance et leur structure, et à maîtriser leur manipulation [53].

### II.2.1 Définition du dopage

Les propriétés électroniques des matériaux peuvent changer de façon très importante en présence d'impuretés. Quand une impureté est ajoutée à un système, une légère modification est observée au niveau des bandes d'énergies. D'un point de vue électronique, deux types d'impuretés peuvent être présentes : donneur ou accepteur. Un dopage donneur ou *dopage n* apporte des électrons supplémentaires qui formeront une bande donneuse de plus haute énergie que les électrons de valence : c'est par exemple le cas d'un dopage à l'azote ou à l'arsenic d'un composé carboné ou du silicium. Lors d'un dopage accepteur ou *dopage p*, le dopant possède un électron de moins que la matrice, et il laisse un état inoccupé dans la bande de valence. Des atomes dopants introduisent des trous qui forment donc une bande acceptrice située au-dessus de la bande pleine : c'est le cas du bore ou du gallium dans une matrice de carbone.

D'un point de vue chimique, l'impureté, l'atome ou l'espèce moléculaire peut être incorporé dans la structure cristalline par (Fig. 2.1) :

1. Substitution dans le réseau cristallin d'un atome de carbone par un hétéroatome : c'est le type de dopage qui sera étudié dans ce travail (Fig. 2.1 c).
2. Intercalation entre les couches de carbone : les plans du graphite étant distants les uns des autres de 3,35 Å, le graphite peut servir de composé d'intercalation pour des espèces donneuses (réducteurs : potassium) ou acceptrices (oxydants) (Fig. 2.1 a).
3. Greffage chimique (ou fonctionnalisation) (Fig. 2.1 b).
4. Physisorption (adsorption de molécules).

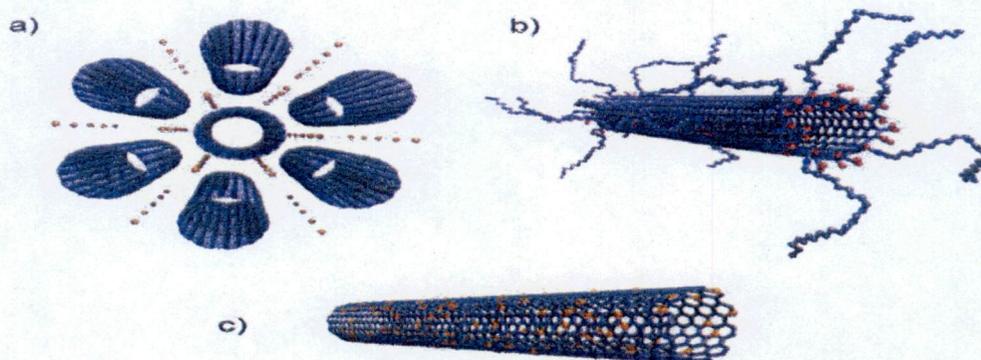


Figure II.1 Schémas des différentes façons d'incorporer une impureté : a) Intercalation, b) Fonctionnalisation, c) Substitution (Images de M. Holzinger).

### II.2.2 Interaction entre les nanotubes de carbone et leur environnement

Les NTC présentent des applications potentielles dans différents domaines. Il est nécessaire de comprendre d'abord le comportement de surface de ces NTC lorsqu'ils seront en contact avec leur environnement. Les propriétés de surface des NTC recouvrent notamment deux aspects dans mes activités de recherche : a) interaction avec des gaz, essentiellement pour le stockage de l'hydrogène, b) interaction avec des matrices (polymères, métaux, céramiques, etc.) et leur mouillabilité dans le but d'élaborer des nano-composites.

La connaissance et le contrôle des phénomènes aux interfaces sont essentiels pour la réalisation de composites à tenue mécanique élevée et aux propriétés physiques optimales. L'adhérence entre le polymère et les NTC doit être le meilleur possible dans certains cas afin que la transmission des contraintes du polymère vers les NTC soit maximale. La nature de l'interface doit donc être déterminée : s'agit-il de liaisons chimiques ou de forces intermoléculaires du type Van der Waals et dans ce cas, une différence dans l'état d'adhésion entre les NTC par CVD et le polymère a été constatée. Les NTC ayant une couche de carbone moins bien graphitée donnent une meilleure interface, tandis que les NTC lisses (donc bien graphités et/ou purifiés chimiquement) montrent le contraire.

Une étude des mécanismes de renforcement des NTC mis en jeu dans les polymères est à entreprendre. Nous en envisageons deux en particulier : transfert de charge par l'interface et blocage de mouvement des chaînes polymères. Des composites modèles seront préparés pour mettre en évidence et quantifier la contribution de chacun des mécanismes, notamment en modifiant l'état de l'interface NTC/matrice [54].

### II.2.3 Comportement mécanique et physique des milieux nanométriques

Une description du comportement mécanique et physique des milieux nanométriques enchevêtrés ou alignés. Les efforts sont concentrés sur : a) l'identification de l'effet éventuel 'nano' par rapport aux modèles développés par Van Wyk (1946) et Toll (1998) pour les milieux micrométriques ; b) le développement d'un modèle pour décrire le comportement électrique de ces milieux pour prendre en compte les effets de l'augmentation du nombre de contacts entre NTC (nanotubes de carbone) et de l'amélioration de la qualité de contact sous l'effet mécanique. Bien que la plupart des applications des nanotubes de carbone mettent en jeu un ensemble de nanotubes, paradoxalement, peu d'études de leur comportement collectif ont vu le jour. Notre travail s'inscrit dans ce cadre et vise à apporter quelques éclaircissements concernant le comportement mécanique et électrique d'un enchevêtrement de nanotubes.

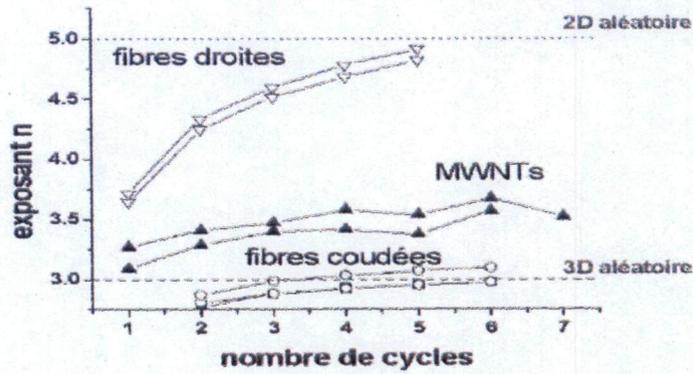


Figure II.2 : Évolution de l'exposant de la loi de puissance reliant la contrainte à la fraction volumique au cours des cycles de charge-décharge en compression uniaxiale pour 2 types de fibre micrométrique et les MWNTs [3].

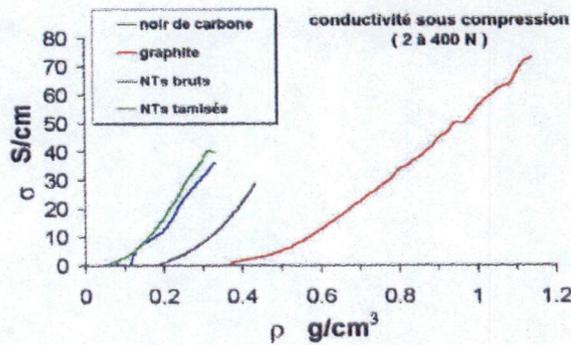


Figure II.3 Courbes conductivité-densité du noir de carbone, du graphite et des MWNTs [55].

Nous pouvons, par la méthode CVD, élaborer des NTC en fils ou mèches macroscopiques de plusieurs centimètres de long. Les NTC présentent généralement une grande surface spécifique, pouvant atteindre théoriquement 1310 m<sup>2</sup>/g pour des SWNT fermés et isolés. En pratique, les NTC sont souvent regroupés en faisceaux et contaminés par des sous-produits de synthèse, conduisant à des valeurs de surfaces spécifiques plus modestes. L'augmentation du nombre de parois et à un moindre degré celle du diamètre, conduit aussi à une diminution de la surface spécifique des NTC (Figure 2.4) [56].

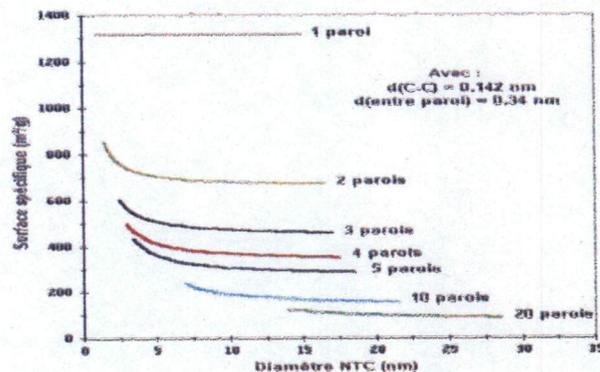


Figure II.4 : Evolution de la surface spécifique des NTC en fonction du nombre de parois et du diamètre [56].

De la structure des NTC vont dépendre la plupart de leurs propriétés et en particulier les propriétés électriques. Ainsi, ils sont de type métallique si la différence  $n - m$  est un multiple de 3 et de type semi-conducteur dans les autres cas (deux tiers dans le cas des SWNT). Pour les semi-conducteurs, la largeur de la bande d'énergie interdite diminue lorsque le diamètre du NTC augmente [57].

Les propriétés mécaniques des NTC sont exceptionnelles. Ils ont un module de Young de l'ordre du 0.5-1TPa (celui de l'acier est de l'ordre de 0,2TPa) et leur limite élastique peut atteindre 20 fois celle de l'acier. Cependant, les NTC peuvent également être très flexibles au-delà d'une certaine contrainte et ceci réversiblement, sans détérioration jusqu'à un angle d'environ  $110^\circ$  pour un SWNT [58].

Du fait de la faible diffusion des électrons dans le cas des NTC métalliques et de leur grande stabilité à haute température (jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  sous air et  $1500^\circ\text{C}$  sous vide), les NTC peuvent supporter des densités de courant extrêmement élevées (jusqu'à 3 ordres de grandeur plus importantes que celle du cuivre).

La faible proportion de défauts de structure (du moins du type de défauts qui s'opposent au transport des phonons) et la géométrie cylindrique des SWNT permettent des longueurs importantes du libre parcours moyen des phonons, ce qui conduit à une conductivité thermique élevée selon l'axe du NTC. Cette dernière est comparable à celle du feuillet graphène isolé ou du diamant de haute pureté [59], voir supérieure (jusqu'à  $6 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). En règle générale, les propriétés exceptionnelles des NTC ont tendance à se dégrader lorsque le nombre de parois augmente, pour tendre progressivement vers celles du graphite.

### II.3 Les propriétés des nanotubes

#### II.3.1 Les Propriétés de l'Adsorption SWNTs

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 II.5);
- 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 [60] ;
- 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  $\text{CH}_4$ , Kr, Xe,  $\text{SF}_6$ , Ar, He a déjà été étudiée. Pour les petites molécules ( $\text{CH}_4$ , 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 ( $\text{SF}_6$ ) ne donnent des isothermes qu'à une seule marche :  $\text{SF}_6$  possède un trop grand diamètre pour pouvoir rentrer dans les canaux interstitiels entre tubes au sein des fagots.

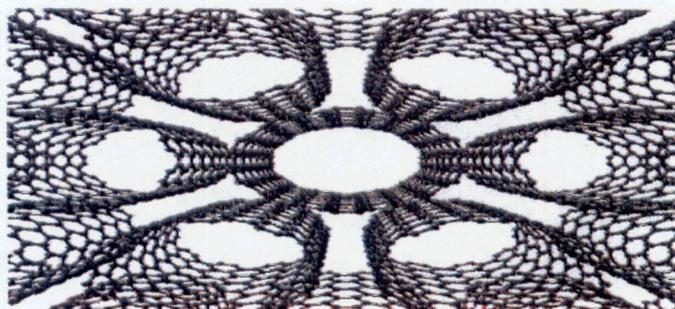


Figure II.5. Représentation d'un réseau triangulaire de nanotubes chaise (10,10).

### II.3.1.1 Les Sites L'adsorption et l'énergie de liaison des Adsorbats

Un important problème à résoudre lorsqu'on examine l'adsorption sur les nanotubes est d'identifier les sites de l'adsorption. L'adsorption de gaz dans un faisceau de SWNT peut se produire à l'intérieur des tubes (pore), dans les interstitiels triangulaires canaux entre tubes, sur la surface extérieure du faisceau, ou dans les rainures dû contacts entre les tubes adjacents d'extérieur du faisceau (Fig.2.6). Les études de modélisation montrent que la surface convexe de SWNT est plus réactive que la forme concave et que cette différence de réactivité augmente au fur et à mesure que le diamètre de tube diminue [89] par rapport à la hauteur région courbée du fullerène.

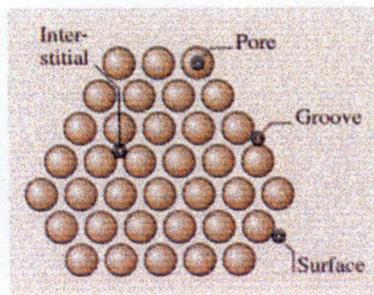


Figure. II. 6 : schéma d'un faisceau de SWNT, illustrant les différents sites [61].

Dans les premières étapes de l'adsorption, les sites actifs des SWNT dépendent de la taille de molécule (c.-à-d. : du diamètre de SWNT) et de leurs énergies d'interactions [61]. L'ouverture des tubes favorise l'adsorption de gaz (y compris O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> dans les parois intérieures [62]).

La nature de la surface extérieure de nanotube influe sur la surface l'adsorption isotherme des gaz adsorbés. Pour l'hydrogène et d'autres petites molécules comme CO, des méthodes de calcul ont montré que, l'ouverture des pores de SWNTs, est énergiquement plus favorable que les sites de surfaces [63].

Pour MWNTs, l'adsorption peut être effectuée sur les parois intérieures du tube ou sur les parois d'extérieurs. Dans ce dernier cas, les défauts présence, doivent être prises en considération bien que l'adsorption entre les graphènes soit différente de celle proposée pour le cas de l'hydrogène.

Ces différences sont principalement dues à la diminution des interactions entre les molécules adsorbées, lié à la courbure de la feuille de graphène. Les études expérimentales sur l'énergie de d'adsorption des gaz sur les nanotubes de carbone existant sont très limitées (tableau II.1). Alors que la plupart de ces études se rapportent sur la faible énergie de liaison des SWNTs, et certains résultats expérimentaux, en particulier pour l'hydrogène, sont encore en cours de recherche.

Tableau II.1. Les propriétés l'adsorption et des sites de SWNTs et MWNTs. Les lettres dans la colonne l'absorption sites se référer à Fig. 4.1 Les données dans les deux dernières colonnes sont de [61]

Type de Nanotube	Porosité (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	La Surface région (m <sup>2</sup> /g)	L'énergie de liaison de l'adsorbat	Sites de l'adsorption	Potentielle de l'attractifs par sites (eV)	La Surface région par sites (m <sup>2</sup> /g)
SWNT (faisceau)	Microporeux V <sub>micro</sub> : 0.15-0.3	400-900	Bas, en grande partie physisorption 25-75% > graphite	Surface (A)	0.049	483
				Cannelure (B)	0.089	22
				Pore (C)	0.062	783
				Interstitiel (D)	0.119	45
MWNT	Mesoporeux	200-400	Physisorption	Pore de surface du global pore	-	-

### II.3.2 Les Propriétés électroniques des nanotubes

En dépit d'une structure similaire à celle d'une feuille du graphène, semi-conducteur à gap nul, les nanotubes mono-feuillets ont un comportement métallique (M) ou semi-conducteur (S), selon la direction dans laquelle la feuille de graphène est enroulée sur elle-même pour former un cylindre [64]. Cette direction d'enroulement de la feuille et le diamètre des tubes est obtenue à partir de deux entiers ( $n, m$ ) qui décrivent le nanotube. Un petit changement dans le pavage du tube peut transformer un tube M en tube S, ou l'inverse. 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 II. 4).

Les propriétés électroniques et optiques des tubes sont influencées considérablement par l'environnement. Sous pression extérieurement appliquée, la petite interaction entre les résultats des murs de tube dans les tubes internes qui éprouvent la pression réduite. Les énergies de la transition électroniques sont dans l'infrarouge et visible gamme spectrale. Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas de figure suivants [65].

- Les nanotubes de configuration chaise ( $n,n$ ) 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.

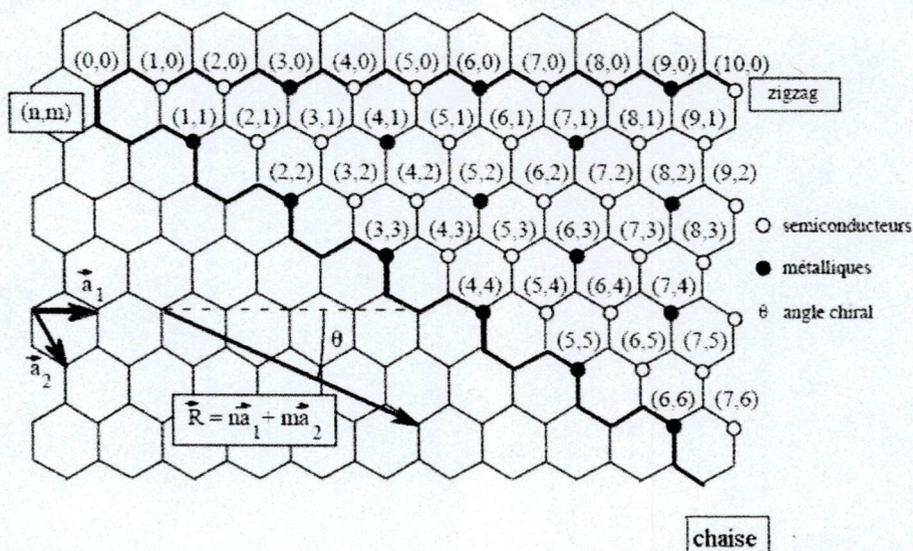


Figure II.7 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité ( $n,m$ ).

Ces propriétés ont été confirmées expérimentalement, en 1998, en mesurant le courant tunnel entre un nanotube et la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM), qui fournit une estimation directe de la densité électronique. En outre, le STM permet d'imager la structure atomique des nanotubes et donc de déterminer leur hélicités et leur diamètre. Les propriétés de transport ont

ainsi été corrélées à la structure du nanotube. Les propriétés électroniques d'un MWNT parfait sont très proches de celles d'un SWNT parfait, en raison du faible couplage entre les différents cylindres. Le courant passe principalement dans le cylindre extérieur. En raison d'une structure électronique unidimensionnelle, le transport électronique est balistique sur de longues distances dans les SWNT [66]. Des résultats expérimentaux ont montré que les SWNT métalliques peuvent transporter plus de  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>. En comparaison, les densités de courant maximales pour des métaux sont de l'ordre de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>. Cependant, la possibilité d'un transport balistique du courant n'est pas très utile pour les applications envisagées en raison de larges résistances de contact. Théoriquement, à cause du transport balistique, un nanotube aurait une résistance minimale de  $h/4e^2$  soit 6,5 k $\Omega$  ( $h$  : constante de Planck,  $e$  : charge d'un électron), indépendamment de sa longueur. Contacter toutes les couches d'un MWNT pourrait permettre de diminuer la résistance de contact, mais ne l'éliminerait pas totalement. Les phonons se propagent aussi facilement le long du nanotube : la conductivité à température ambiante pour des nanotubes multifeuilletts individuels ( $> 3000$  W/m.K) est supérieure à celle du diamant naturel ou du graphite dans son plan basal (2000 W/m.K) [67].

L'industrie de la micro-électronique pousse toujours vers une miniaturisation des structures afin d'augmenter la fonctionnalité des puces, notamment la vitesse de transmission. En 2016, on prévoit l'utilisation de dispositifs individuels (transistors) de taille inférieure à 25 nm. Les nanotubes semblent être un bon candidat pour la nano-électronique, comme fil quantique, mais également comme élément électronique actif. Cependant de nombreuses améliorations restent encore à apporter avant de pouvoir concurrencer l'industrie du silicium.

Récemment, une équipe de l'université du Maryland a mesuré des mobilités de porteurs de charges de l'ordre de  $79\ 000$  cm<sup>2</sup>/V.s à 300 K pour des nanotubes de type p, une valeur 70 fois plus grande que celle du Si. La mobilité intrinsèque est estimée à plus de  $100\ 000$  cm<sup>2</sup>/V.s à température ambiante, ce qui constitue 25 % de plus que n'importe quel matériau semi-conducteur préalablement étudié.

### II.3.3 Les Propriétés des mécaniques

A cause de son anisotropie structurale, le graphite présente un module d'élasticité (module qui mesure la résistance à la déformation) très important dans le plan des hexagones (1012 Pa soit 1TPa) et beaucoup plus faible hors du plan (4109 Pa). Le nanotube bénéficie de la tenue mécanique du graphène et même l'amplifie puisque des modules d'élasticité supérieurs à 1TPa ont été calculés et mesurés. Il allie cette résistance à la déformation à une très grande flexibilité. Différentes expériences ont montré que le nanotube a une incroyable facilité à se courber jusqu'à des angles très importants à se déformer et à se tordre selon son axe. Les nanotubes de nitrure de

bore présentent des propriétés mécaniques semblables à celles des nanotubes de carbone à savoir notamment une grande solidité et une meilleure rigidité. Ces nanotubes sont donc promis à couvrir un large champ d'application dans de nombreux domaines complémentaires à ceux évoqués pour les nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques hors normes. Tout d'abord, l'énergie de la liaison C-C est une des plus élevées<sup>1</sup> : elle confère au feuillet de graphène un module d'élasticité intraplan très élevé. De plus, le feuillet de graphène est particulièrement flexible, grâce à la réhybridation du réseau d'atome  $sp^2$  lorsqu'il est plié. Le nanotube conjugue donc des propriétés de rigidité et de flexibilité, combinée avec une faible densité et une structure unidimensionnelle. Des calculs théoriques de dynamique moléculaire ou basés sur la théorie macroscopique de l'élasticité ont permis d'estimer le module d'Young  $Y$ . Le calcul de  $Y$  nécessite une estimation du volume ou de l'épaisseur des tubes (épaisseur du plan d'atomes). La valeur choisie influence fortement la valeur numérique du module. Certains auteurs considèrent un nanotube comme un cylindre creux avec une épaisseur de  $0.66 \text{ \AA}$  (extension des orbitales  $\pi$ ), de  $3.4 \text{ \AA}$  (distance séparant deux feuillets adjacents du graphite), ou encore comme un cylindre plein [68].

Les valeurs calculées du module d'Young sont comprises entre  $0,5$  et  $1,5 \text{ TPa}$  pour des nanotubes individuels monofeuillets (diamètre  $> 10 \text{ \AA}$ ), et de l'ordre de  $1 \text{ TPa}$  pour des nanotubes multifeuillets [69].

Ce module a aussi été mesuré expérimentalement par différentes techniques : essais de traction, flexion à l'aide de la pointe d'un microscope AFM, analyse de vibrations thermiques des tubes, résonance électromécanique des nanotubes, sur des nanotubes monofeuillets individuels ou en fagots, et des nanotubes multifeuillets. Les résultats expérimentaux confirment les valeurs théoriques : un module compris entre  $0,3$  et  $1,47 \text{ TPa}$  pour des SWNT assemblés en fagots, de  $1,25 \text{ TPa}$  pour des SWNT individuels de diamètres compris entre  $1$  et  $1,5 \text{ nm}$ , et de  $27$  à  $1800 \text{ GPa}$  pour des MWNT [70]. La variation des valeurs du module d'Young vient de la technique de mesure utilisée, du diamètre des nanotubes, mais aussi de l'origine des nanotubes. En effet, les nanotubes produits par arc électrique présentent un module d'Young de deux ordres de grandeur plus grands que celui des nanotubes produits par des techniques à moyenne température. Pour comparaison, une nanofibre en carbure de silicium possède un module d'Young de  $0,66 \text{ TPa}$ , et du graphite pyrolytique hautement orienté un module de  $1,06 \text{ TPa}$ . L'allongement à la rupture des fagots de nanotubes monofeuillets compris entre  $5-6 \%$  est en excellent accord avec la limite plastique théorique [71].

<sup>1</sup> Les énergies de liaisons de la liaison simple C-C et de la liaison double C=C sont respectivement  $346 \text{ kJ/mole}$  et  $602 \text{ kJ/mol}$ .

Une résistance à la traction entre 13 et 52 GPa pour des nanotubes monofeuillets, et entre 11 et 63 GPa pour des nanotubes multifeuillets a été mesurée expérimentalement.

Ces mesures expérimentales confirment dans l'ensemble les grandes valeurs de la résistance en traction et à l'allongement à la rupture des nanotubes. Pour comparaison, un nanobarreau en carbure de silicium a une résistance à la traction de 53 GPa, et des fibres de carbone à haut module élastique une résistance de 5 GPa.

Tableau II.2 : Quelques propriétés mécaniques des nanotubes de carbone

Nanotube de carbone	Mono-feuillet	Multi-feuillets
Limite d'élasticité	45 GPa	150 GPa
Module d'Young	1 à 1,4 TPa	1,4 à 1,6 TPa
Module de cisaillement	0,27 TPa	0,44 à 0,47 TPa
Module de flexion	0,2 à 1,2 TPa	3 à 30 GPa

La combinaison des propriétés mécaniques, structurales et électroniques des nanotubes en font des objets très attractifs. Les nanotubes peuvent être incorporés dans différentes matrices (métalliques, organiques ou minérales) dans le but, par exemple, d'améliorer la conductivité électronique d'un polymère, ou de renforcer une matrice. A cause des faibles dimensions des nanotubes, la fabrication et l'étude de ces composites présentent des défis considérables. Ce sujet est extrêmement vaste en fonction de la matrice, de l'origine et du type de nanotubes, des propriétés mécaniques ou électroniques recherchées... Les études réalisées à ce jour, notamment sur les SWNT, montrent qu'il faut désenchevêtrer les nanotubes, contrôler leur orientation dans la matrice pour bénéficier d'un bon renfort mécanique et d'un bon transfert de charge entre le nanotube et la matrice. L'alignement des nanotubes par des techniques d'extrusion ou d'injection semble assez prometteur. Ces techniques ont été mises à profit avec succès au CRPP à Bordeaux pour fabriquer des fils ou fibres de SWNT [72]. Le procédé est en deux étapes. Dans un premier temps, on forme une suspension de tubes, à l'aide d'un tensioactif, qui est ensuite injectée dans une solution polymère. Cette solution provoque alors l'agrégation des tubes sous forme d'un fil. Ce fil, pouvant atteindre plusieurs dizaines de centimètres de longs, est donc un système composite en soi au sein duquel les nanotubes sont plus ou moins parfaitement alignés. Suivant le raffinement du procédé, la dispersion de l'alignement varie de  $\pm 10$  à  $\pm 35^\circ$ . En 2003, Dalton et collaborateurs ont modifié cette méthode afin de l'améliorer : ils ont principalement ajouté une

étape de traitement. Les fibres formées passent à travers un tube et sont ensuite désemmêlées en passant sur une série de godets. Elles sont rincées dans un bain d'acétone, puis séchées avant d'être enroulées sur un mandrin. Cette méthode a permis de fabriquer des fils composites SWNT-polymère de 100 m de long, à des vitesses de 70 cm/min. Ces fibres ont un module d'Young de l'ordre de 80GPa, et des résistances à la traction de l'ordre de 1,8GPa. Les valeurs de résistance à la traction sont du même ordre de grandeur que celles des fils d'araignée, connus pour leur solidité et leur élasticité.

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 [73]. 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.

### II.3.4 Les propriétés chimiques (Réactivité)

Les nanotubes possèdent des propriétés chimiques très attrayantes, il est possible de les remplir par capillarité avec des molécules de fullerènes ou avec des composés cristallins de façon à obtenir des nanofils encapsulés. Ces composés peuvent être des métaux, des sulfures et des chlorures métalliques. La grande surface accessible des nanotubes, combinée avec une bonne conductivité et une grande résistance mécanique rend les nanotubes très attractifs pour fabriquer des électrodes pour des dispositifs électrochimiques. Ils fonctionnent par injection, dans les électrodes, de charge compensée par la formation d'une double couche (ions de l'électrolyte) à l'interface électrode-électrolyte. Les supercondensateurs, les actionneurs électromécaniques et les batteries au lithium sont quelques exemples de dispositifs électrochimiques. Les nanotubes ont de nombreux domaines d'applications en chimie. Ils peuvent servir de support pour :

- un remplissage par des molécules ou des solides [74],
- la formation d'organisation supramoléculaire avec des molécules possédant des propriétés de tensioactifs (SDS, lipides...),
- le greffage chimique [75],
- des synthèses de composés comme des nano-barreaux de nitrure de gallium GaN ou de nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ou de nanofils par des réactions de confinement dans les nanotubes [76].
- former des catalyseurs hétérogènes (voir tableau II.3).

Tableau II.3 : Quelques exemples d'utilisation des nanotubes (MWNT) et des fibres de carbone comme support de catalyseurs.

Catalyseurs	Réactions	Commentaires	Références
Ru/MWNT	Hydrogénation de la cinnamaldéhyde	Meilleure sélectivité que Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Ru/charbon actif	77
Ru/MWNT	Hydrogénation de la cinnamaldéhyde	Activité catalytique trois fois supérieure à celle de Rh/charbon actif	78
Ni/MWNT	Oxydation de H <sub>2</sub> S	Meilleure activité catalytique que Ni/SiC, et fonctionne encore après 50 h	75
Pt/MWNT	Hydrogénation du dinitrobenzène en aniline	Légèrement meilleure performance que Pt/charbon actif	75
Ni/GNF	Hydrogénation du butène	Meilleure conversion que Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Ni/charbon actif	79
Rh/MWNT	Décomposition de NO	Taux de conversion supérieur à Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80
Co/MWNT	Déshydrogénation du cyclohexanol	Activité et sélectivité à partir de la cyclohexanone légèrement meilleure que Co/charbon actif	81

### II.3.5 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 ambiante (la conductivité thermique tangentielle du graphite est  $\sim 3000 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). C'est pourquoi la découverte des nanotubes en 1991 a rapidement conduit à prédire 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  $1800 \text{ à } 6000 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour un fagot isolé et à température ambiante [82]. 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  $6600 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  fut obtenue pour un nanotube (10,10) isolé et à

température ambiante, ce qui est comparable à la conductivité thermique d'un hypothétique feuillet de graphène isolé.

Tableau II.4 : Quelques caractéristiques thermiques des nanotubes de carbone

Nanotube de carbone propriétés	Mono-feuillet	Multi-feuillets
Stabilité thermique (K)	< 2100	> 3200
Conductivité thermique (W/mK)	6000	<2000

### II.3.6 Propriétés de conduction électrique

Le graphite est un mauvais conducteur, cependant, ses capacités de transport électrique sont très sensibles aux perturbations géométriques ou chimiques telles que distorsions, ou dopage. Avec le nanotube la perturbation vient de l'effet de courbure. La conséquence en est que suivant son hélicité un nanotube est un bon ou un mauvais conducteur. Un tiers des tubes dont les tubes 'chaise' ont un caractère métallique. Cette propriété essentielle a été calculée théoriquement et vérifiée expérimentalement. De plus un certain nombre de phénomènes liés à la basse dimensionnalité ont été mis en évidence sur les tubes conducteurs. Ces phénomènes d'origine quantique sont en général difficiles à étudier faute de pouvoir disposer de systèmes physiques adaptés. La simplicité structurale et la stabilité chimique font du nanotube métallique un objet modèle de fil moléculaire quantique.

## II.4 Applications des nanotubes

### II.4.1 Application électronique

**II.4.1.1 Connecteurs :** Une des applications les plus simples des nanotubes de carbone en micro-électronique sont les connections intra-puce. Ces connections nécessitent des nanotubes métalliques pouvant conduire de forts courants. Les nanotubes multifeuillets sont particulièrement appropriés pour établir des connections car leurs larges diamètres (10-20 nm) permettent d'obtenir un gap négligeable. Ils ont donc une conduction de type métallique. Les interconnexions les plus difficiles à réaliser dans les puces sont les connections verticales, appelées aussi vias. Les jonctions entre les connections latérales et les vias sont la principale source de défaillance électrique en raison des contraintes et des migrations électroniques. Les densités de courant critiques sont de l'ordre de  $10^7$  A/cm<sup>2</sup>, ce qui est de deux ordres de grandeur inférieur à ce que peut transporter un nanotube. De plus, la diminution de l'épaisseur des interconnexions

polycristallines conduit à des diffusions supplémentaires de surface et aux joints de grains, ce qui détériore la résistance du fil [83]. La structure cristalline des nanotubes permet d'éviter les problèmes de diffusion.

**II.4.1.2 Diodes :** Une des premières applications des nanotubes comme élément actif en micro-électronique est une diode constituée d'un nanotube métallique et d'un nanotube semi-conducteur. De telles jonctions peuvent être obtenues le long d'un seul nanotube en introduisant une paire de défauts de type pentagone-heptagone de façon à former un coude. En 2000, une équipe a fabriqué des jonctions inter-tube en croisant deux nanotubes monofeuillets de nature différente.

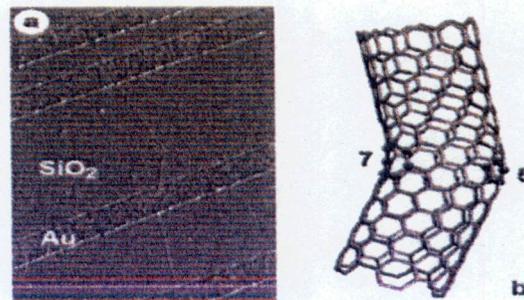


Figure II.8 Exemple d'une jonction intramoléculaire de type métal-semiconducteur [84]. (a) Image AFM en mode tapping d'un SWNT présentant un coude de 36°. (b) Illustration de la structure du coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type chaise (métallique) à une section de type zigzag (semiconductrice).

**II.4.1.3 Transistor à un seul électron :** Un transistor à un seul électron (SET) est un dispositif qui exploite l'effet tunnel afin de contrôler et de mesurer le mouvement individuel des électrons. En effet, les expériences ont montré que la charge ne s'écoule pas de manière continue, mais qu'elle est quantifiée. Le SET consiste en un îlot conducteur connecté par des barrières tunnels à deux connections métalliques. Pour des températures et des tensions suffisamment basses par rapport aux énergies nécessaires au transport d'un électron vers l'îlot, le transport à travers le dispositif est bloqué. La conduction peut être restaurée en réglant la tension de la grille. La plupart des SET fonctionnent donc à basse température, ce qui limite les applications pratiques. Le groupe de Dekker a montré qu'une déformation locale située sur un nanotube métallique en carbone joue le rôle de barrière tunnel nanométrique pour le transport d'électrons, et a fabriqué un SET fonctionnant à température ambiante, en réalisant deux pliages, à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM), dans un nanotube en carbone métallique [85]. Un SET étant très sensible à la charge, il peut être utilisé comme électromètre.

**II.4.1.4 Transistor à effet de champ :** En 1998, deux équipes ont démontré le comportement d'interrupteur d'un SWNT semiconducteur et d'un MWNT [85]. Un nanotube, déposé sur un

substrat isolant (SiO<sub>2</sub> sur Si), relié à deux contacts, se comporte comme un transistor à effet de champ (FET) dans lequel le courant entre les deux contacts est modulé par une tension de grille extérieure. Tous les FET ainsi formés sont de type p. La conductivité peut être modulée sur plus de cinq ordres de grandeur. Depuis cette première démonstration des FET à base de nanotubes de carbone, d'immenses progrès ont été réalisés afin d'améliorer leurs caractéristiques électriques. Un des inconvénients de l'expérience de Tans et collaborateurs était la composition de la grille constituée d'une épaisse couche d'oxyde de silicium. Bachtold et collaborateurs ont remplacé la couche d'oxyde de silicium par une mince couche d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) déposée sur une grille en aluminium, ce qui a permis de minimiser la tension de grille, et d'augmenter la transconductance. Une étape supplémentaire a été franchie par Wind et collaborateurs en utilisant un dispositif avec une grille en surface (ou top gate) : ils ont fabriqué le premier transistor de type MOSFET à base de nanotube. L'amélioration de la géométrie de la grille a permis d'augmenter le champ électrique du nanotube, et le choix judicieux du matériau de contact de diminuer la résistance de contact.

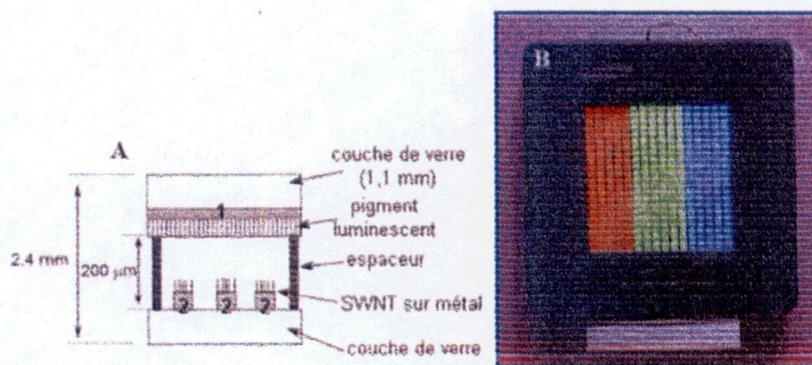


Figure II.9 Ecran plat à effet de champ utilisant des nanotubes de carbones monocouches comme émetteur d'électrons [86]. (A) Schéma de la structure de l'écran : une première couche de métal (1) joue le rôle d'anode tandis qu'une seconde (2), en contact avec les SWNTs, constitue la cathode. Les pixels sont donc formés à l'intersection de la cathode et de l'anode. (B) Photographie de l'écran.

**II.4.1.5 Des détecteurs chimiques :** basés sur des nanotubes monocouches individuelles 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 NO<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> [87]. 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 O<sub>2</sub> [88].

**II.4.1.6 La conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique :** Les nanotubes font preuve de propriétés intéressantes dans la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique (cf. Figure II.4) [89].

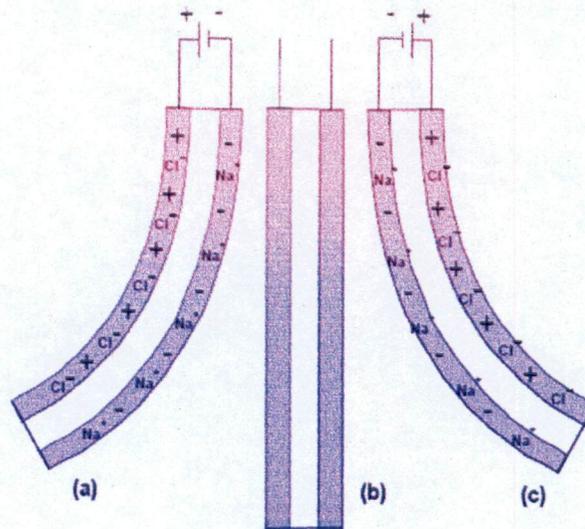


Figure II.10 Schéma du dispositif de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique décrit par Baughman et coll [89]. Ce dispositif consiste en deux films de SWNTs (en grisé) collés de part et d'autre d'une bande adhésive double-face isolante (en blanc). L'ensemble est plongé dans une solution 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  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  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.

## II.4.2 Applications mécaniques

**II.4.2.1 Fibres de renfort :** 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.

**II.4.2.2 Pointe de microscope à force atomique :** 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 d'accroître la résolution latérale et d'augmenter la durée de vie de la pointe (elle résistera mieux aux incidents tels qu'un crash sur la surface sondé).

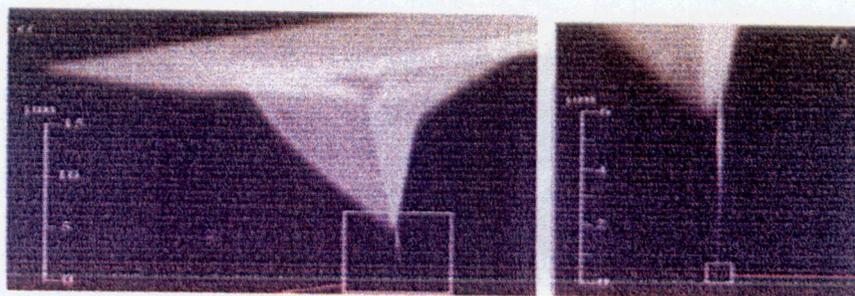


Figure II.11 Utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM [90]. La figure (a) représente l'image MEB d'une pointe classique (en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), de forme pyramidale, à l'extrémité de laquelle a été collé un fagot de 5-10 nanotubes multicouches. La figure (b) est un agrandissement 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.

### II. 4.3 Applications liées à l'adsorption

L'adsorption des plusieurs gaz, les liquides ou les métaux sur carbone nanotubes, et interactions entre eux, ayez attiré beaucoup d'attention récemment. Les applications résulter des propriétés de l'adsorption de nanotubes de carbone peut être divisé arbitrairement en deux groupes. Le premier le groupe est basé sur les conséquences d'adsorption moléculaire sur les propriétés électroniques de nanotubes; le principal l'application de ceci est sentir chimique. Le deuxième groupe inclut du stockage du gaz, séparation du gaz, l'usage de nanotubes de carbone comme adsorbants, et résultats d'enquêtes morphologiques de nanotubes du carbone (régions de la surface, ratios de l'aspect, et si en avant). Parmi ces applications potentielles dernières, la possibilité d'entreposer gaz-en particulier hydrogène- sur nanotubes de carbone a reçu la plupart de l'attention.

#### II.4.3.1 Le Stockage de gaz d'Hydrogène

Le développement d'un système léger et sûr pour le stockage de l'hydrogène est nécessaire pour l'usage répandu de  $\text{H}_2$  Air combustible cellules très effectives dans les véhicules du transport. Le Département Américain de Plan de l'Hydrogène D'énergie a à condition un repère commercialement considérable pour le montant d'adsorption de l'hydrogène réversible a exigé. Ce repère exige une efficacité du poids du système (le ratio de poids  $\text{H}_2$  à poids du système) de 6.5wt% hydrogène, et une densité volumétrique de  $63 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ .

L'échec de produire un système du stockage pratique pour l'hydrogène a empêché de l'hydrogène de devenir un des combustibles du transport les plus importants. Le système du stockage de l'hydrogène idéal a besoin d'être léger, rendez compact, relativement bon marché, sûr, facile utiliser, et réemployable sans le besoin pour régénération. Pendant que la recherche et développement continuent dans telles technologies comme systèmes de l'hydrogène liquides, systèmes de l'hydrogène comprimés, systèmes de l'hydride du métal, et carbone suractivé

systèmes, tout ont des inconvénients sérieux. Par exemple, les systèmes de l'hydrogène liquides sont très chers, à l'origine, parce que l'hydrogène doit être refroidi à sujet de  $-252\text{ °C}$ . Cela veut dire qu'un système de l'hydrogène liquide coûte approximativement quatre fois autant qu'un équivalent montant d'essence. Aussi, l'hydrogène liquide doit être resté refroidi l'empêcher d'ébouillir, même, quand le véhicule a garé. L'hydrogène comprimé est meilleur marché qu'hydrogène liquide, mais aussi beaucoup plus volumineux.

Les systèmes de l'hydride du métal entreposent de l'hydrogène comme un solide dans combinaison avec les autres matières. Par exemple, métal hydrides sont produits en baignant un métal, tel que palladium, ou magnésium, dans l'hydrogène. Le métal fend des molécules de gaz dihydrogène et lie les atomes de l'hydrogène au métal jusqu'à a publié en chauffant. Les inconvénients d'un système de l'hydride du métal est son poids (typiquement au sujet de huit fois plus qu'un montant équivalent d'hydrogène liquide ou essence) et le besoin de le chauffer jusqu'à parution l'hydrogène.

Le carbone suractivé fournit la base d'un autre système pour entreposer de l'hydrogène qui initialement a montré possibilité commerciale. Le carbone suractivé est une matière semblable au carbone activé très poreux utilisé dans les filtres de l'eau mais cela conserve de l'hydrogène de l'adsorber doucement molécules à travers physisorption aux températures du subzero. Le plus froid le carbone, le plus peu la chaleur est exigée à dérangez la tenue des forces faible le carbone et hydrogène ensemble. Par conséquent, encore, un inconvénient majeur de un tel système est qu'il doit rester constamment à même températures basses arrêter l'hydrogène de s'échapper, même quand le véhicule a garé.

Par conséquent, il y a encore un grand besoin pour une matière qui peut entreposer de l'hydrogène mais être aussi léger, rendez compact, par rapport bon marché, sûr, facile utiliser, et remployable sans régénération. Quelques articles récents et brevets sur le même haut, réversible adsorption d'hydrogène dans nanotubes de carbone ou les nano fibres de la plaquette ont éveillé terrible intérêt dans la communauté de la recherche, stimuler beaucoup travail expérimental et théorique. La plupart du travail fait sur adsorption de l'hydrogène sur nanotubes de carbone ait été examiné récemment [91].

### **II.4.3.2 Le Stockage de Gaz l'autre qu'Hydrogène**

Encouragé par les applications potentielles en rapport avec l'hydrogène adsorption, plusieurs groupes de la recherche ont essayé utiliser nanotubes de carbone comme un moyen de stocker et transportant autres gaz tels qu'oxygène, azote, noble, gaz (argon et xénon) et hydrocarbures (méthane, éthane, et éthylène). Ces études ont montré cela les nanotubes de carbone pourraient devenir le monde est plus petit les cylindres de gaz, en combinant le poids bas, portabilité facile,

et usage sûr avec les quantités de l'adsorbé acceptables. Nanotubes peut aussi être utilisé dans médecine où ce serait extrêmement utile à restreindre des gaz physiquement spéciaux ( $^{133}\text{Xe}$  par exemple) avant injection.

### II.4.3.3 La Séparation de Gaz

Comme SWNTs ou MWNTs ayez géométrie régulière qui, dans une certaine mesure, soyez contrôlé, ils pourraient être développez des outils de la séparation précis. Si le sorption les mécanismes sont sus, ce devrait être possible à contrôlez sorption de plusieurs gaz à travers particulier combinaisons de température, pression et nanotube morphologie. Depuis la production à grande échelle de nanotubes progresse progressivement, et cela doit finalement :

Résultez en coûts bas, les méthodes de la séparation exactes ont basé sur nanotubes du carbone est maintenant enquêté sur.

Une étude théorique a eu l'intention de déterminer les effets de facteurs différents tels que diamètre du tube, densité et le type du gaz a utilisé sur le courant de molécules au-dedans nanotubes. Une simulation de l'atomistique avec le méthane, éthane et éthylène a montré que le moléculaire la mobilité diminue avec tube décroissant pour chacun des trois gaz. Ethane et éthylène ont de plus petites mobilités dû aux interactions plus fortes ils paraissent avoir avec les murs du nanotube. Dans une autre étude théorique dans la possibilité de séparation du mélange de l'hydrocarbure sur les paquets SWNT, les auteurs concluent ce carbone les nanotubes peuvent être utilisés pour séparer du méthane/n butane et mélanges du méthane/isobutane avec une efficacité cela augmente comme les baisses du diamètre du tube moyennes. Le travail expérimental a aussi été exécuté par le même groupe sur la sorption de butane sur MWNTs.

Il a aussi été rapporté que le diffusivité Fickian de mélanges  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  dans SWNT, comme leur pur équivalents composant, est extraordinairement grand quand comparé avec les gaz de l'adsorbé dans l'autre nano pores matières [92].

### II.4.3.4 Bio détecteur

Attachant molécules d'intérêt biologique à carbone le nanotube est une façon excellente de produire le nanomètre classé selon les grosseurs bios détectrices. Les conductivités électriques de ceux-ci les nanotubes des fonctionnalités dépendraient de l'interaction de l'enquête avec le moyen être étudié, lequel serait affecté par les changements chimiques ou les interactions avec l'espèce de la cible. La science d'attacher les biomolécules à nanotubes sont plutôt récentes et ont été inspirées par recherche semblable dans la région du fullerène. Quelques-uns les résultats ont déjà été brevetés, et si tels systèmes peut devenir disponible dans le futur proche. Un travail plus récent a montré que le contact avec nanotubes peut mener à toxicité dermique ou induit des lésions du

poumon caractérisées par la présence de granulomes. A rapporter le translocation de soluble dans l'eau dérivés SWNT à travers membranes cellulaires et a montré que la mort cellulaire peut être induite par les fonctionnalités de nanotubes (peptides du bio active), dépendre sur leur concentration dans les médias. Les résultats récents indiquent aussi ces nanotubes peuvent mener à une réponse provocatrice de système immunitaire en activant le complément système [93].

MWNTs ont été utilisés par Mattson et al [94]. Comme un substrat pour augmentation neuronale. Ils ont comparé l'activité de MWNTs non traité avec cela de MWNTs enduit avec une molécule du bio active (4-hydroxynonenal) et a observé que les neurones ont élaboré névritique multiple sur ces fonctionnalités dernier de nanotubes. C'est un important résultat qui illustre la faisabilité d'utiliser nanotubes comme un substrat pour augmentation de la cellule nerveuse.

### II.4.3.5 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 souci primordial. Ainsi les nanotubes mono feuillets 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. Ainsi, l'introduction de tels défauts peut induire une jonction métal-métal, semiconducteur-métal ou semiconducteur-semiconducteur de taille nanométrique. Récemment, Yao et coll. ont effectué des mesures de transport électrique sur ce type de jonctions intramoléculaires (cf. Figure II.8). Ils ont montré qu'une jonction métal-semiconducteur avait des caractéristiques fortement asymétriques et se comportait ainsi comme une diode rectificatrice. Un telle diode fut aussi créée peu de temps après par superposition de deux SWNTs se croisant perpendiculairement [95]. Assemblés en réseau bi ou tridimensionnel, les nanotubes monocouches 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  $1 \text{ A.cm}^{-2}$ ) à bas champ d'extraction ( $3\text{-}5 \text{ }\mu\text{V.cm}^{-1}$ ). La Figure II.9 représente un des dispositifs mis au point pour réaliser un écran avec des nanotubes, il s'agit de celui décrit par Kim et coll. [96].

**II.4.3.6 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  $\text{NO}_2$  ou  $\text{NH}_3$  [97]. 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  $\text{O}_2$  [98]. Les nanotubes font preuve de propriétés intéressantes dans la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique. Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'oeil 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 [99].

#### II.4.3.7 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 (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. 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 sondé). La Figure II.11, ainsi que la Figure II.12, sont consacrées à un exemple d'utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM [100].

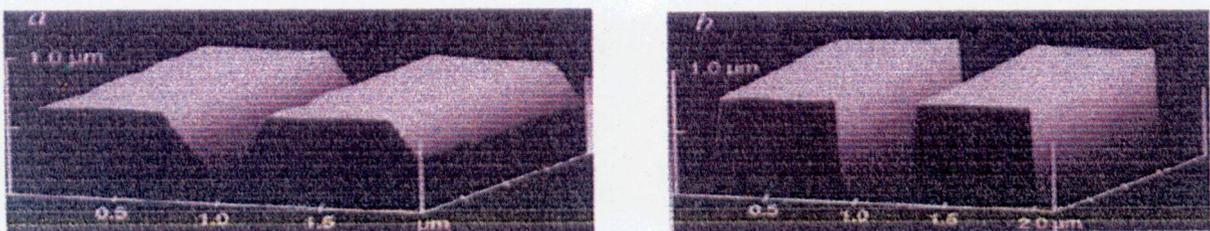


Figure II.12 Images AFM en mode tapping d'une tranchée de 400 nm de large et de 800 nm de profondeur [100]. La figure (a) représente l'image obtenue avec une pointe nue de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La forme triangulaire apparente de la tranchée est un artefact dû à la forme pyramidale de la pointe (cf. 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.

### III.1 Introduction

L'incorporation de nanotubes dans des composites et des dispositifs électrochimiques fait appel à de grosses quantités de nanotubes nécessitant une production de haute qualité, simple et à faible coût. Au contraire, d'autres applications, comme en microélectroniques, font plutôt appel à des synthèses contrôlées et localisées, d'auto assemblage sur des substrats, utilisant des techniques de micro fabrication. De nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années pour mener à bien ces différents types de synthèses, et avancer dans la compréhension des mécanismes de croissance. Cependant, une synthèse de nanotubes en grande quantité et sans défaut ni impureté, il n'est toujours pas complètement maîtrisé. De même, la croissance sur substrat n'est plus homogène à partir d'une certaine échelle, ce qui pose un problème pour passer à des synthèses à plus grande échelle. Enfin, si le diamètre des nanotubes commence à être maîtrisé, l'hélicité est plus difficile à contrôler.

### III.2 Les voies de synthèse des nanotubes

Il existe deux principales voies de synthèse des nanotubes : les voies haute température où le carbone est vaporisé à haute température ( $T > 3000^{\circ}\text{C}$ ) puis condensé dans une enceinte à fort gradient thermique ; et les voies moyennes température ( $200^{\circ}\text{C} < T < 1200^{\circ}\text{C}$ ) où la source carbone est décomposée à la surface de particules de catalyseur métallique.

#### III.2.1 Moyens de synthèse haute température

Les méthodes à hautes températures ont été les premières méthodes développées depuis la découverte des nanotubes de carbone par Iijima en 1991 [101]. En effet, les échantillons qu'il avait observés, ils avaient été produits par arc électrique. Par la suite des nombreuses équipes de chercheurs ont réussi à produire ces nanotubes par différentes techniques haute température comme l'ablation laser ou la voie solaire. Les conditions de synthèse ont été optimisées afin d'améliorer le rendement. Ces études ont aussi montré, dans tous les cas, que la présence de catalyseur métallique était nécessaire à la production de nanotubes de carbone mono-feuillet, contrairement au cas des nanotubes multi feuillets. Ces techniques haute température sont basées sur la condensation d'atomes de carbone générés par l'évaporation d'une source de carbone sous forme solide (graphite). Les températures mises en jeu sont de l'ordre de  $3000\text{-}4000^{\circ}\text{C}$  ou plus, et ils sont proches de la température de sublimation du graphite.

##### III.2.1.1 Arc électrique

L'arc électrique est un procédé relativement simple et peu coûteux, initialement développé par Kriatschmer et collaborateurs pour la production de fullerènes [102]. Il est aujourd'hui couramment utilisé pour la synthèse de nanotubes de carbone mono et multi feuillets. Il sert

également à la production de nanotubes inorganiques comme les nanotubes en nitrure de bore (BN), ou de nanotubes dopés comme les nanotubes en B-C-N, ou en B-C [103].

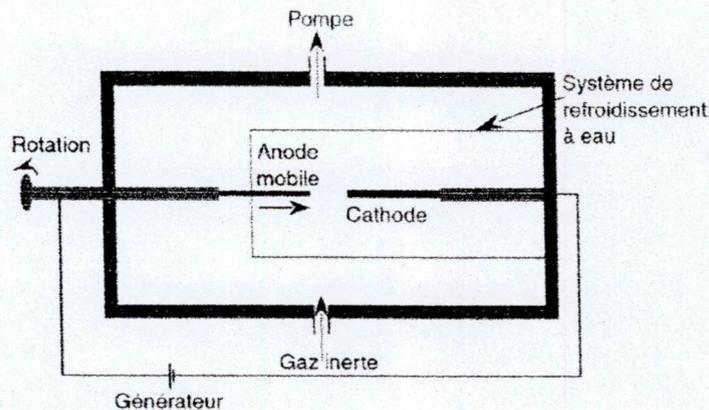


Fig. III.1 – Schéma d'un réacteur arc électrique.

Dans le cas de la formation de nanotubes de carbone multi feuillets, on utilise deux électrodes de graphite placées dans une enceinte remplie de gaz neutre (Fig. III.1). L'anode est constituée d'un barreau de graphite mobile en translation ; la cathode est formée par un barreau de graphite fixe, refroidi par l'eau. Une fois le système mis sous tension, l'anode est rapprochée de la cathode jusqu'à la contacter de façon à déclencher l'arc. Elle est par la suite maintenue à quelques millimètres de la cathode. L'énergie dissipée par le plasma chauffe le barreau jusqu'à la sublimation du graphite. La formation de l'arc s'accompagne de la création d'un plasma dont la température peut atteindre 6000 K. Pendant la synthèse, au fur et à mesure de l'érosion, l'anode est rapprochée de la cathode, de façon à garder une distance constante entre les deux électrodes jusqu'à la consommation totale de l'anode. La synthèse de nanotubes mono feuillets nécessite l'introduction d'un catalyseur. En 1993, deux équipes : S. Iijima et T. Ichihashi, au Japon [104] et D.S. Bethune et collaborateurs, aux Etats-Unis [105] ont synthétisé des nanotubes mono feuillets par arc électrique. Ils ont utilisé une anode en graphite contenant un faible pourcentage d'un catalyseur métallique : le cobalt [105] ou le fer [104]. La production de nanotubes mono feuillets s'opère dans les conditions expérimentales suivantes.

Les gaz les plus couramment employés sont l'hélium [105], l'argon [104], ou un mélange de gaz inertes, à une pression de l'ordre de 660 mbar pour un rendement maximum. La tension optimale entre les électrodes est de l'ordre de 30 V, pour un courant proche de 100 A. Différents catalyseurs ont été étudiés : fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, des terres rares (yttrium, gadolinium. . .) ou des mélanges (fer-nickel, cobalt-nickel ou nickel-yttrium. . .) [106]. Les nanotubes produits par arc électrique possèdent un fort degré de cristallinité. Cependant ces synthèses de nanotubes s'accompagnent de la production d'un grand nombre de sous-produits carbonés (coques graphitiques, fullerènes, carbone amorphe) ou catalytiques (particules

encapsulées). Une technique de purification a été mise au point pour diminuer la quantité de sous-produits : c'est un reflux dans une solution d'acide nitrique permettant l'oxydation de l'espèce carbonée, et enlevant une partie du catalyseur. Toutefois cette attaque acide endommage également les nanotubes. Actuellement, ce type de réacteur est utilisé pour la commercialisation des fullerènes, des nanotubes mono et multi feuillets. Des productions supérieures à 10 g/jour sont atteintes.

En 2001, H. Kajimura et collaborateurs ont modifié la structure de l'arc électrique en rajoutant une section chauffée à 1140°C dans laquelle les produits synthétisés sont entraînés par un gaz vecteur. Entre la zone de synthèse et le four, il existe une zone de filtrage dans laquelle une partie du métal, du graphite et du carbone amorphe se déposent. La suie récoltée sur le collecteur est constituée de nanotubes de carbone mono-feuillet et contient moins d'impuretés que la suie collectée dans l'arc seul.

Récemment, des MWNT de carbone ont été synthétisés dans un arc électrique dont les électrodes en graphite étaient immergées dans de l'eau désionisée [107], ou dans de l'azote liquide [108]. Ces synthèses permettent d'obtenir des MWNT de bonne qualité et d'une plus grande pureté, en se passant d'un système de refroidissement, de fermeture, de pompes, et en facilitant la récupération des produits de synthèse en suspension dans le liquide.

### III.2.1.2 Ablation laser pulsé

La synthèse de nanotubes de carbone mono feuillets par ablation laser pulsé a été développée par le groupe de Smalley de l'Université de Rice dès 1995 [109]. Cette technique permet d'obtenir des nanotubes en grande quantité (1-15g), mais en raison de son coût élevé, son utilisation reste limitée. Elle est cependant propice à l'étude de la formation des nanotubes en raison d'un contrôle important des conditions de synthèse.

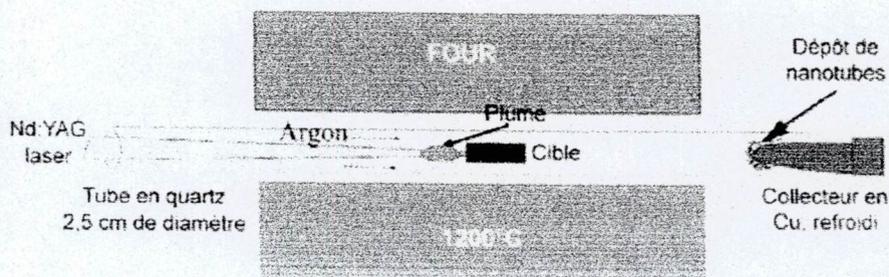


Fig. III.2 – Schéma du dispositif expérimental d'ablation laser de l'Université de Rice (Texas) (adapté de [110] p.1686).

Dans ce procédé (Fig. III.2), la cible est vaporisée à l'aide d'un laser pulsé (Nd:YAG ou CO<sub>2</sub>). Le faisceau laser pulsé est focalisé sur la cible et balaie sa surface afin de produire une ablation homogène, à une température de l'ordre de 4000 K [111]. La cible composite graphite-métal, est préalablement introduite dans un tube en quartz où circule un gaz neutre. Le tube est placé dans un four chauffé à 1200°C. Suivant les montages, le laser émet une impulsion ou deux séparées d'un court intervalle de l'ordre de 50 ns [111]. La première impulsion vaporise la surface de la cible, et la seconde homogénéise la taille des structures issues de l'ablation en cassant les plus gros amas carbonés. Les lasers utilisés sont respectivement de 532 nm et de 1,06µm [111], ce qui permet de déposer une énergie de l'ordre de quelques centaines de milli joules par impulsion à la surface de la cible. Le gaz inerte entraîne les vapeurs sur un collecteur en cuivre refroidi par circulation d'eau et placé en dehors du four. Les gaz vecteurs les plus souvent employés sont l'argon [109,111], l'azote [112] sous une pression de 660 mbar et 50 mL/min. Différents mélanges de catalyseurs ont été étudiés : nickel, cobalt, cuivre, platine ou des catalyseurs bimétalliques comme Ni-Co, Co-Pt, Co-Cu, Rh-Pd, Rh-Pt [109]. C'est actuellement le procédé offrant le meilleur rendement massique pour la production de nanotubes de carbone et de fullerènes. Le groupe de Rice estime que le taux de conversion de carbone graphite en nanotubes est compris entre 70 et 90%.

#### III.2.1.3 Ablation laser continu

Ce type de réacteur, mis au point par W. Maser et collaborateurs [110] est dérivé du réacteur à laser pulsé. Les principales différences proviennent de l'utilisation d'un laser continu CO<sub>2</sub> d'une puissance de 250 W, de l'orientation verticale de la chambre et de l'absence de four (Fig. III.3). En effet, le faisceau laser seul suffit à sublimer la cible et à chauffer l'environnement, sans l'aide d'un four. La cible, placée au centre de la chambre, est un mélange de graphite et de catalyseur. Le faisceau laser est focalisé, et balaye la surface de la cible au fur et à mesure de son usure. Le gaz inerte est injecté dans le bas de la chambre, et entraîne par pompage, vers le haut, les espèces vaporisées dans un tube en quartz. Un fil de cuivre est placé dans le tube dans la zone de condensation des espèces, afin de récupérer les nanotubes. Les gaz utilisés sont l'argon et l'azote. La pression optimale est comprise entre 260 et 530 mbar, pour un débit de 1 L/min. La suie récupérée est plus riche en nanotubes lorsqu'un tube coaxial à la cible est placé au dessus de la zone irradiée. Les catalyseurs utilisés principalement sont des catalyseurs bimétalliques Ni-Co et Ni-Y.

Ce réacteur a servi de modèle pour la conception du réacteur développé à l'ONERA. L'ablation laser continu est une technique simple, modélisable, et bien adaptée aux mesures in-situ, qui a permis l'étude et la modélisation des conditions de synthèse dans certains réacteurs dont celui de l'ONERA.

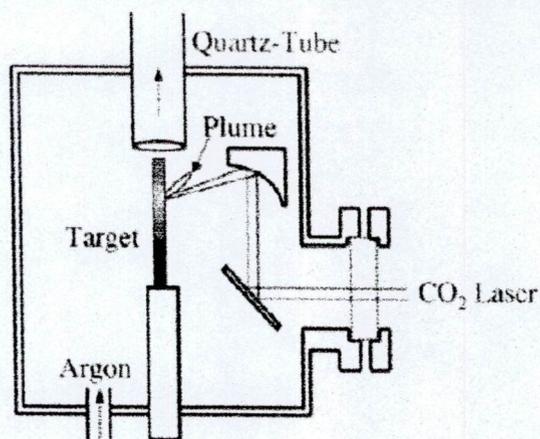


Fig. III.3 – Montage d'un dispositif d'ablation laser continu ([110] p.1688).

### III.2.1.4 Méthode solaire

Le principe de la technique solaire est très proche de l'ablation laser continu, mais l'énergie des photons solaires remplace celle des photons lasers. Cette méthode a été développée au centre Felix Trombe d'Odeillo pour la synthèse des fullerènes [113] et la production de nanotubes de carbone [114].

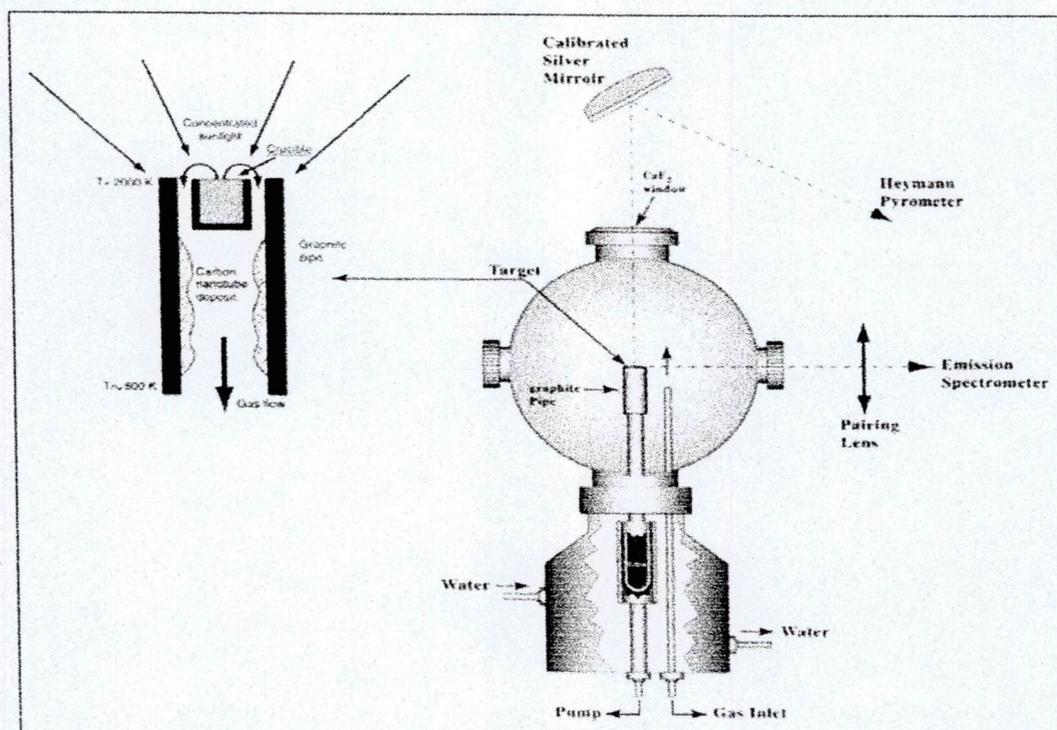


Fig. III.4 – Schéma du four solaire d'Odeillo utilisé pour la production de nanotubes [115].

Les rayons solaires sont focalisés à l'aide d'un miroir parabolique, sur une cible située dans une chambre sphérique, en pyrex (Fig. 3.4). Pour la production des nanotubes de carbone, la cible (graphite enrichi en métal) est disposée au sommet d'un tube en graphite jouant le rôle d'écran thermique et permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 3000 K [116]. La circulation

d'un gaz neutre est assurée au travers du support en laiton refroidi à l'eau, sur lequel repose le tube en graphite. Les produits formés sont aspirés de l'intérieur du tube en graphite et récupérés sur un filtre de cellulose. Le four solaire utilisé a une puissance de 2 kW. Le gaz vecteur est l'argon sous une pression optimale comprise entre 400 et 500 mbar, et un débit de l'ordre de 0,2-0,3 m<sup>3</sup>/h (soit 3,3-5 L/min) [115]. Les produits obtenus se présentent sous la même forme que dans les cas précédents et contiennent les mêmes types de structures. Chaque expérience fournit quelques dizaines de milligrammes de suie. La nature, la pression et le débit du gaz peuvent être modifiés, mais l'énergie thermique disponible est imposée par les rayons solaires. Un nouveau réacteur plus important est aujourd'hui relié à un four solaire de 1000 kW.

Actuellement, ce four solaire fonctionne à une puissance intermédiaire de 50 kW afin d'optimiser les caractéristiques du nouveau réacteur. A 50 kW, le réacteur travaille sous une pression de 450 mbar, et un débit de 8 m<sup>3</sup>/h. On a des taux de vaporisation de l'ordre de 6-10 g/h, contre 200 mg/h pour l'ancienne configuration.

### **III.2.2 Moyens de synthèse à moyenne température**

Dans cette section sont présentées les différentes techniques de synthèses des nanotubes à moyenne température (200-1200°C). Une grande partie est, en particulier, consacrée aux dernières avancées de la production de nanotubes par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD). Ces méthodes semblent prometteuses pour la production de nanotubes de haute qualité et à grande échelle. De plus, le contrôle de la croissance par CVD sur des substrats présentant des motifs permet la croissance localisée d'architectures de nanotubes et de dispositifs intégrés utiles pour des caractérisations fondamentales et des applications potentielles des nanotubes. Les méthodes CVD ont été utilisées avec succès depuis plus de 30 ans pour la synthèse de fibres de carbone (ou VGCF) [117] et de filaments de carbone [118] avant d'être aujourd'hui utilisées pour la synthèse de nanotubes. Ces techniques sont largement employées pour la synthèse de nanotubes de carbone multi feuillets [119], mais aussi pour la synthèse de nanotubes de carbone mono-feuillet [120]. Enfin, un paragraphe est consacré à la préparation des catalyseurs, étape souvent déterminante pour les synthèses à moyenne température.

#### **III.2.2.1 Décomposition catalytique en phase vapeur, ou CVD**

La décomposition catalytique en phase vapeur ou CVD implique la dissociation et/ou la réaction chimique de composés gazeux dans un milieu activé (chaleur, lumière, plasma) entraînant la formation de composés solides. L'obtention du dépôt implique des réactions homogènes en phase gazeuse et/ou des réactions chimiques hétérogènes au voisinage d'une surface chauffée, conduisant à la formation d'une poudre ou d'un film. Des schémas de différents montages expérimentaux sont représentés à la figure III.5. Un procédé CVD doit donc :

1. Générer des espèces gazeuses réactivées.

2. Transporter ces espèces dans la chambre de réaction.
3. Favoriser ou empêcher les réactions en phase gazeuse.
4. Favoriser les réactions de surface permettant la formation du film.
5. Etre rapide, reproductible, et uniforme pour permettre des applications industrielles.

La technique de CVD activée thermiquement est une technique classique de CVD où les réactions chimiques sont amorcées par l'énergie thermique. L'énergie thermique peut être sous la forme d'un chauffage par Rayon de X fréquence, de radiations infrarouges ou d'un chauffage résistif. Si le chauffage est très rapide, l'amorçage et l'arrêt des réactions chimiques sont contrôlés par le débit de gaz. Les expériences peuvent avoir lieu à pression atmosphérique ou à faible pression (0,1 à 15 mbar).

### III.2.2.2 Décomposition catalytique en phase vapeur activée thermiquement

Ces méthodes catalytiques pour la production de nanotubes de carbone visent à décomposer différents gaz carbonés sur de petites particules de métal de transition. Les gaz utilisés sont principalement des hydrocarbures : méthane [120,70], éthylène [121], acétylène [122], propylène, n-pentane [123], ou du monoxyde de carbone [121], pour des températures comprises entre 500°C et 1200°C. L'hydrogène, l'azote ou l'argon sont souvent utilisés comme gaz diluant.

L'hydrogène et le monoxyde de carbone peuvent aussi servir à réduire le catalyseur. Les catalyseurs sont présents sous la forme de nanoparticules, de films, supportés sur des membranes, des oxydes. . .

Dans ces cas, les synthèses ont lieu dans des réacteurs CVD simples à un ou deux fours (Fig. I.5 a, b et c). Le catalyseur peut aussi être introduit sous la forme d'un catalyseur flottant : il est soit évaporé dans un premier four (Fig. I.5 b) soit dissout dans un solvant puis injecté dans le four sous forme de spray (Fig. I.5 d).

De nombreux paramètres, comme la température, la durée de la synthèse, la composition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques, influencent la nature des espèces carbonées qui sont produites. Il peut s'agir de carbone amorphe, de particules de carbone encapsulant ou non des particules métalliques, des nanotubes, des fibres de carbone, ou diverses structures fibreuses. Rodriguez [124], Laurent et collaborateurs [125] ont passé en revue les avancées les plus marquantes dans la synthèse de structures tubulaires du type filaments ou nanotubes multi-feuillets, notamment à la lumière des progrès réalisés en microscopie électronique. Les températures de synthèse de nanotubes multi-feuillets sont comprises entre 500 et 900°C [119,123].

La qualité de graphitisation des MWNT produits par CVD est de moins bonne qualité que ceux produits par des techniques hautes températures. On observe la présence de défauts, une compartimentation des tubes, une moins bonne graphitisation, et les tubes ont souvent perdu leur

rigidité et leur rectitude du fait de la présence de défauts. Geoghegan et collaborateurs ont réussi à synthétiser des MWNT alignés à partir de  $C_2H_2$  dès  $575^\circ C$  en utilisant un catalyseur multicouche [126].

Les nanotubes mono feuillets sont produits à des températures comprises entre  $750$  et  $1200^\circ C$  [121,124]. Les tubes obtenus peuvent présenter une bonne graphitisation. Ils sont en effet produits à plus haute température que les MWNT. Les récentes avancées dans la synthèse des nanotubes mono feuillets par CVD sont présentées dans l'article [127]. On trouve en particulier un récapitulatif des conditions de synthèses d'un grand nombre de groupes.

Dès 1998, l'équipe de Dai a produit des SWNT par décomposition du méthane entre  $900$  et  $1000^\circ C$  sur différents catalyseurs métalliques (Fe, Fe/Mo, Fe/Ru) supportés ou localisés sur des plots Cassell et collaborateurs ont optimisé la synthèse de SWNT en utilisant un catalyseur bimétallique sur un matériau alumine-silice. La dismutation du monoxyde de carbone à  $850^\circ C$  sur des particules de Mo supportées par de l'alumine conduit à la synthèse de SWNT [121].

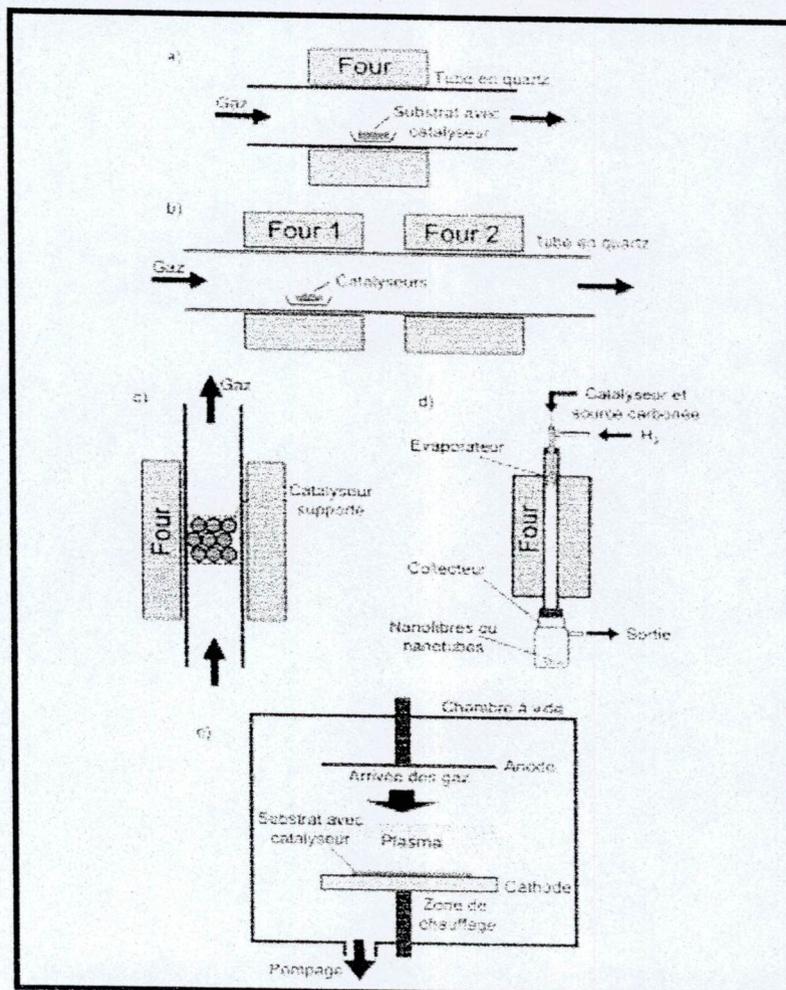


Fig. III.5 – Schéma de différents montages CVD pour la croissance de nanotubes : a) Montage à un four, b) Montage à deux fours, c) Lit fluidisé, d) Montage utilisant un spray dans un four vertical, e) Montage typique de PECVD utilisant une chambre à vide.

Colomer et collaborateurs ont eux synthétisé des SWNT en partant d'éthylène et de méthane [128] à des températures comprises entre 1000 et 1080°C en présence de catalyseurs supportés, en particulier par MgO. En 2000, l'équipe de Resasco a développé un procédé de synthèse vers 700°C utilisant un catalyseur mixte Co/Mo en présence de monoxyde de carbone [129]. L'utilisation de l'acétylène pour des températures de 750 à 1200°C avec un catalyseur flottant de fer permet également la synthèse de SWNT [130].

Dès 1998, Hafner et collaborateurs ont produit un mélange de nanotubes bi-feuillets (DWNT) et de SWNT à partir de la décomposition catalytique d'éthylène pour des températures entre 700 et 850°C sur un catalyseur Fe/Mo/alumine [121]. Plus tard, des DWNT ont été obtenus par décomposition de l'acétylène sur un catalyseur flottant à base de ferrocène et de soufre pour des températures entre 900 et 1200°C [131]. En 2003, Cumings et collaborateurs ont réussi à synthétiser des DWNT en absence de soufre [132]. Ils ont utilisé un catalyseur de fer supporté sur des nanoparticules d'alumine. La réaction a lieu en présence de méthane à 900°C.

Enfin, en 2003, Flahaut et collaborateurs ont mis au point une synthèse de nanotubes bifeuillets en grande quantité en utilisant un catalyseur composé d'une solution solide de  $Mg_{1-x}Co_xO$  et d'oxyde de molybdène réduit sous une atmosphère de  $H_2/CH_4$  pour une température maximale de 1000°C [133]. Ces nanotubes bifeuillets ont été caractérisés par des études de microscopies en transmission et de diffraction électronique. Ces synthèses ont l'avantage de présenter peu de sous-produits carbonés comme du carbone amorphe, des particules encapsulées, par rapport aux techniques hautes températures.

### III.2.2.3 Décomposition catalytique en phase vapeur activée par filament chaud

Ces méthodes catalytiques utilisent un filament chaud pour aider à la décomposition de différents gaz carbonés. Un filament chaud est placé à 1 cm au dessus du substrat qui est chauffé à des températures comprises entre 1500-2000°C. Un autre élément chauffant placé sous le porte substrat permet d'atteindre la température de dépôt (500-650°C) indépendamment de la température du filament. Cette technique permet d'obtenir des nanotubes mono feuillets et multi feuillets en utilisant un mélange de méthane-hydrogène [134]. Dans la littérature, cette technique est souvent désignée sous les sigles HFCVD (hot filament CVD) ou HWCVD (hot wire CVD).

### III.2.2.4 Décomposition catalytique en phase vapeur assistée par plasma

La CVD assistée par plasma (ou PECVD) utilise l'énergie des électrons (plasma) comme méthode d'activation afin d'obtenir un dépôt à plus basse température tout en conservant un taux suffisant de croissance [135]. Fournir de la puissance électrique à une tension suffisamment élevée à un gaz présent à faible pression (< 15 mbar) conduit à la fragmentation du gaz et génère par décharge

luminescente un plasma. Ce plasma est composé d'électrons, d'ions et d'espèces excitées électroniquement. Les composés en phase vapeur sont ionisés et dissociés sous l'impact des électrons. Ils génèrent les ions et les radicaux chimiquement actifs qui vont servir à la réaction chimique hétérogène à la surface du substrat chauffé. Ils permettent alors le dépôt d'un film. La température des électrons peut atteindre 20000K, tandis que selon la pression à laquelle la décharge est initiée, la température des composés en phase vapeur peut rester à température ambiante. Une tension appliquée entre porte substrat en graphite et le tuyau d'introduction des gaz déclenche la décharge qui allume le plasma (Fig. III.5 e). La synthèse a lieu dans une chambre à des pressions de l'ordre de 1-30 mbar. Le substrat positionné sur la porte substrat est chauffé à des températures allant de 120°C à 800°C. Les gaz carbonés utilisés sont principalement l'acétylène [136] et le méthane [137], en présence d'ammoniac ou d'hydrogène qui jouent le rôle d'agent diluer et d'agent gravant pour le carbone amorphe. D'autres gaz carbonés comme l'éthylène, le propyne C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, le monoxyde de carbone ont été également utilisés lors de synthèses couplées avec des études spectroscopiques permettant d'identifier les composés présents dans la phase gazeuse [137]. L'intérêt de ces techniques est d'abaisser les températures de synthèse de nanotubes par rapport à des techniques de CVD classique et d'obtenir des films de nanotubes alignés perpendiculairement au substrat.

Voici une énumération des différentes techniques de PECVD utilisées pour la synthèse des nanotubes :

- PECVD utilisant un courant continu (DC-PECVD) [137].
- PECVD assistée par filament chaud (HF-PECVD) : le filament chaud permet d'augmenter le degré d'ionisation et de réduire la tension appliquée à la cathode [136].
- PECVD utilisant un courant à haute fréquence (RF-PECVD) [138].
- PECVD assistée par micro-onde (MW-PECVD) : un générateur de micro-ondes est utilisé pour générer un plasma [139].
- CVD utilisant la résonance électronique cyclotronique (ECR-CVD) [140].

La résonance électronique cyclotronique permet de créer un large flux d'ions de faible énergie, et de réaliser des dépôts à des taux raisonnables afin de minimiser la nucléation des particules en phase gazeuse. Elle permet ainsi de créer un plasma de forte densité à faible température, de diminuer les dégâts ioniques et d'éviter la contamination. Des nanotubes multi feuillets faiblement graphitisés ont été synthétisés à des températures de l'ordre de 100°C à l'intérieur d'une membrane d'alumine par ECR-CVD. Ces synthèses durent de 2 min à plus de 1 heure, selon les conditions utilisées, et la longueur voulue des nanotubes. Les taux de croissance varient de 0,3 à 11 µm/min en fonction de la température, de la technique utilisée, de la pression, l'épaisseur du catalyseur [141]. Ces techniques nécessitent, toutefois, l'utilisation d'une pompe à vide, et d'un

réacteur plus sophistiqué pour contenir le plasma. Enfin, la génération d'un plasma entraîne la formation d'un grand nombre d'espèces, et il n'est pas toujours facile de comprendre les mécanismes, et les espèces utilisées pour les réactions.

### III.2.2.5 PECVD à basse température

Il est évidemment très intéressant de développer des synthèses à basse température. En effet, l'intégration des nanotubes dans des dispositifs électroniques nécessite l'utilisation de températures inférieures à 660°C, température de fusion de l'aluminium qui est un élément indispensable pour de nombreuses connections. De plus, pour des dispositifs d'écran plat composés de cathodes froides, il serait intéressant d'utiliser des surfaces en verre pour servir de support à la croissance des nanotubes. Or la température de fatigue du verre est de 666°C. Dès 1998, le groupe de Ren a réussi à faire pousser des nanotubes multi feuillets orientés perpendiculairement au substrat de verre par HF-PECVD à des températures inférieures à 666°C [142].

En 2002, Wang et collaborateurs ont obtenu des nanotubes multi-feuillets à moins de 520°C par MW-PECVD en présence de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar [139]. Ces tubes ont poussé sur des membranes en alumine poreuse ou sur des catalyseurs supportés sur des poudres d'alumine.

En 2004, Hofmann et collaborateurs, ont réussi à obtenir une croissance sur un substrat de silicium pour des températures descendant jusqu'à 120°C en utilisant l'acétylène comme source carbonée [137]. Les tubes sont courts, et présentent une très mauvaise graphitisation. Mais ces températures permettent de faire pousser des nanotubes directement sur des substrats en plastique. Ces substrats en plastique sont utiles pour des applications pour des piles ou des dispositifs d'émission de champs à cause de leur faible coût, et de leur flexibilité.

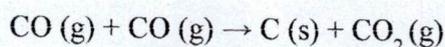
En 2004, un autre groupe a utilisé un plasma à décharge de corona pour synthétiser des nanotubes à une température inférieure à 200°C [143]. Ce plasma s'allume à pression atmosphérique et température ambiante, ce qui facilite la synthèse des nanotubes, et minimise l'investissement à fournir.

### III.2.2.6 Alignement des nanotubes

Ces techniques de PECVD permettent d'obtenir des films de nanotubes alignés perpendiculairement au substrat. Bower et collaborateurs ont démontré qu'une synthèse CVD dans les mêmes conditions, mais en absence de plasma, ne conduisait pas à l'alignement des tubes [144]. De plus, l'utilisation de substrats courbés, inclinés, a toujours conduit à la croissance de nanotubes alignés perpendiculairement au substrat. Le plasma doit permettre à la surface du substrat d'acquérir un potentiel électrique qui serait à l'origine du mécanisme d'alignement des nanotubes.

### III.2.2.7 Méthode HiPCO

Cette méthode consiste en la décomposition catalytique de CO en présence de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Elle fait suite à de nombreuses études sur la production, en flux continu et en phase gazeuse, de fibres de carbone [145] ou de nanotubes de carbone [146]. 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 [147]. Du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  est injecté dans un courant de CO à hautes température et pression (10atm, 1200°C, cf. Figure III.6). 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 nano particules (3 à 5 nm) d'oxyde de fer recouvertes de feuillets graphitiques. Les SNWTs ainsi produits sont de petit diamètre (cf. Figure III.7), jusque 7 Å, la taille d'un  $\text{C}_{60}$ , ce qui constitue le plus petit diamètre possible attendu (d'après Yakobson et coll. [148]) pour un nanotube stable chimiquement).

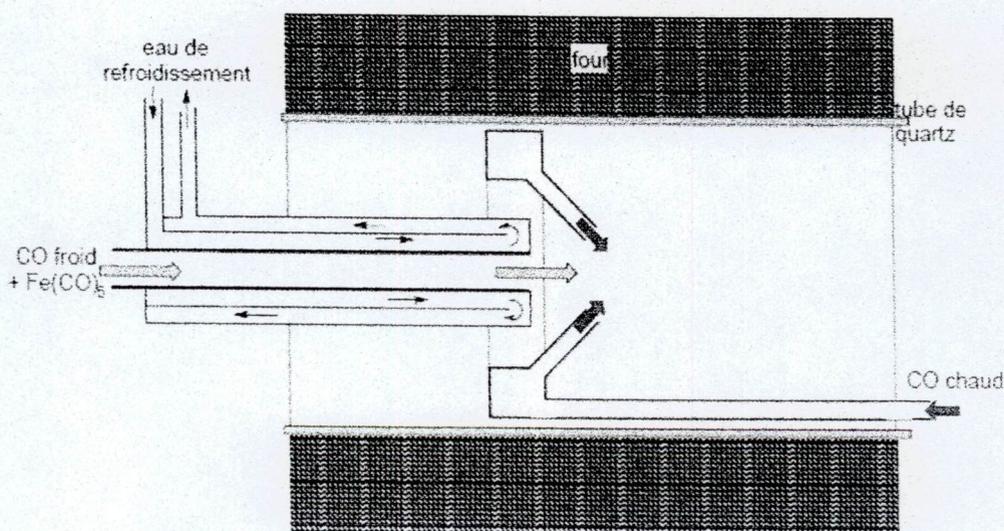


Figure III.6 Coupe schématique du réacteur HiPCO, montrant la tuyère d'injection refroidie à l'eau et le mélangeur de type « pommeau de douche » [147]. Le four maintient une température de 1200°C.

formant un film homogène de nanotubes de même longueur, et de même diamètre. Des liquides plus exotiques comme l'huile de térébenthine ont également été utilisés pour synthétiser des MWNT [162].

**Pyrolyse d'alcool** En 2002, Maruyama et collaborateurs ont utilisé le méthanol et l'éthanol comme source de carbone pour produire des SWNT entre 550 et 800°C [163]. Les catalyseurs sont soit supportés par des zéolites [154], soit déposés sur des substrats de quartz ou de silice [163]. Ils sont alors introduits dans un four et soumis à une pression de 7 mbar d'alcool pendant 10 min. En comparaison des hydrocarbures, les alcools sont connus pour produire moins de composés carbonés lors de leur pyrolyse par une flamme. De plus, les radicaux OH jouent un rôle dans les procédés de purification pour éliminer le carbone amorphe. Maruyama et collaborateurs pensent que les radicaux OH sont formés à la surface des particules catalytiques à partir des molécules d'alcool attaquent immédiatement les atomes de carbone possédant des liaisons pendantes, afin de former CO. Ainsi, l'utilisation d'alcool prévient la formation, dès le début de la réaction, de sous produits carbonés.

### III.2.2.10 Synthèses solvo ou hydrothermales

Elles consistent à synthétiser dans des autoclaves, en milieu aqueux (hydrothermale) ou organique (solvothermale), des nanotubes de carbone à des températures comprises entre 200 et 800°C et sous des pressions allant jusqu'à 100MPa. Les synthèses peuvent durer plusieurs jours. En partant de feuilles de polyéthylène, d'éthanol ou de fullerènes en présence de poudres micrométriques de nickel et dans de l'eau désionisée, certains groupes ont réussi à synthétiser des MWNT par voie hydrothermale [164]. Les synthèses solvothermales pour la production de MWNT nécessitent l'intervention d'un puissant réducteur comme Na ou K, de sources carbonées coûteuses comme C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> ou C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> et d'un catalyseur [165]. Cependant Shao et collaborateurs ont réussi une synthèse solvothermale de MWNT en utilisant uniquement du benzène en présence de nickel à 480°C sous 15MPa [166]. Puis Calderon-Moreno et collaborateurs ont produit des MWNT de carbone à partir de carbone amorphe, en absence de catalyseur, dans de l'eau, à 800°C et sous 100MPa [167]. Dans ces expériences, la formation des MWNT provient d'un réarrangement atomique des liaisons du carbone amorphe induit par la réactivité du fluide hydrothermal et de l'augmentation de la mobilité des amas carbonés.

### III.3 Méthodes de purification

La nature et la quantité des impuretés dépendent de la méthode de production. On peut distinguer:

- Les impuretés solubles : des fullerènes (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>), 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  $\text{CS}_2$  [168] 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:

- 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 [169] (la plupart du temps) ou gazeux. [170] 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.
- Les méthodes physiques : elles reposent sur la différence de forme entre les nanotubes, très longs et très anisotropes, et les nano particules d'impuretés, bien souvent de forme approximativement sphérique. Les techniques utilisées sont principalement la microfiltration, tangentielle [171] ou directe [172], ou la chromatographie, d'exclusion stérique [173] ou de perméation de gel. [174] Des séparations reposant sur la différence de densité existent également, il s'agit alors de purification par centrifugation [175]. 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.

Quasiment tous les protocoles de purification sont une combinaison de plusieurs types de méthodes. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux Tubes@Rice [171] 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 [176] décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air ( $350^\circ\text{C}$ ), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de HCl concentrée. Deux microfiltrations directes (une à  $1\ \mu\text{m}$   $\varnothing$ , l'autre à  $0,2\ \mu\text{m}$ ), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules.

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 nano particules et les nanotubes. Nous allons dans la suite de ce paragraphe décrire brièvement quelques méthodes de purification de nanotubes monocouches.

On distingue deux types de filtration, suivant la direction du flux de dispersion à filtrer :

- 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.

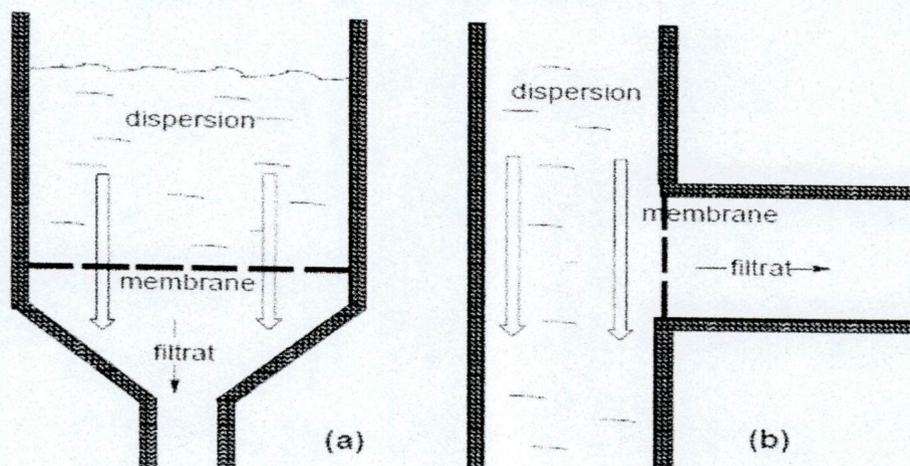


Figure III.9 : Schématisation des deux types de filtration : (a) directe (b) tangentielle.

### III.3.1 La microfiltration directe

Du fait des dommages induits par une oxydation, des méthodes de purification n'y recourant pas ont rapidement été l'objet de recherches. Une méthode de purification de nanotubes monocouches produits par ablation laser [177], basée essentiellement sur une microfiltration directe et ne faisant pas intervenir d'oxydation, a été décrite en 1997 [168]. Le procédé est schématisé Figure III.10. Après une première étape de lavage au  $CS_2$  éliminant les impuretés solubles, l'échantillon brut est dispersé en milieu aqueux à l'aide d'ultrasons basse densité, en présence d'un tensioactif cationique, le BKC. La dispersion réalisée (0,02 %w SWNTs, 0,1 %w BKC) est ensuite filtrée sous pression ( $\Delta P = 2$  bar) sur une membrane à  $0,3\mu m$  (cf. Figure III.9). Du fait de leur grande longueur, les fagots de nanotubes ne traversent quasiment pas la membrane, tandis que les nano particules (catalyseur et oignons de carbone) passent par les pores. Le filtrat contient donc principalement des nano particules et le solide récupéré sur la membrane est enrichi en SWNTs par rapport à l'échantillon initial. Il est ensuite resuspendu en milieu aqueux avec du tensioactif cationique pour une autre étape de filtration. A l'issue de 4 filtrations, la fraction finale récupérée présente 70 %v de SWNTs (fraction estimée d'après les images MEB). La principale entrave à ce type de filtration réside dans le colmatage de la membrane : des agglomérats de nanotubes, de carbone amorphe et de nanocapsules s'adsorbent sur la membrane et bouchent progressivement ses pores, la rendant ainsi rapidement inefficace. Pour ralentir ce phénomène, les auteurs ont choisi ici de poser sur la membrane un barreau aimanté qui agite la suspension à filtrer et ralentit

la formation d'un dépôt à la surface du filtre (cf. Figure III.11). Un autre moyen d'éviter le colmatage des pores est de filtrer sous ultrasons haute densité [178]. Les ultrasons limitent l'agglomération des capsules avec les tubes et permettent un décapage de la surface de la membrane.

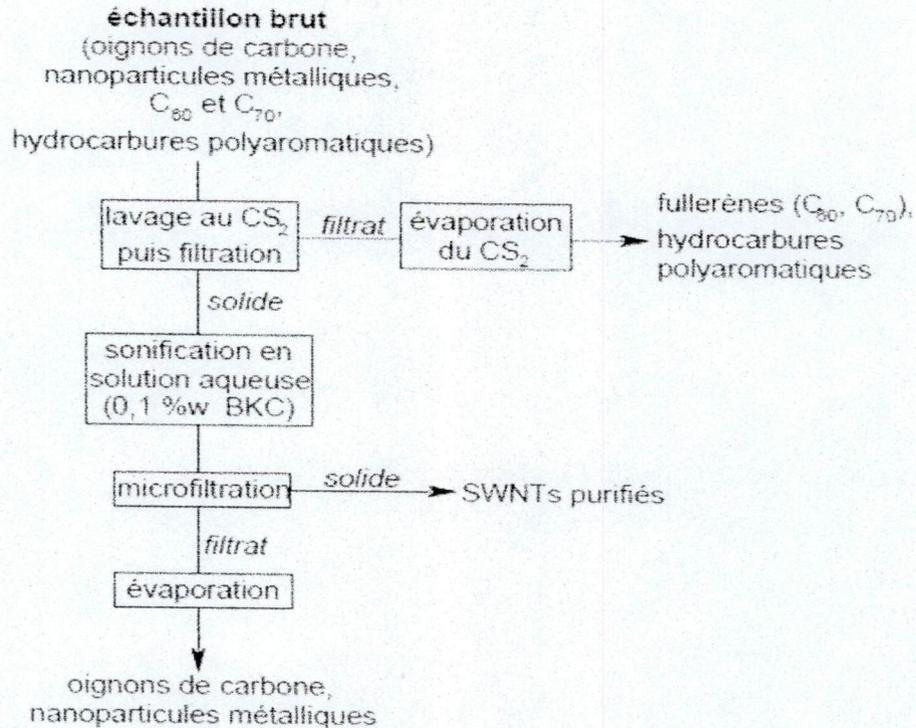


Figure III.10 : Schématisation de la technique de purification décrite par S. Bandow et coll.

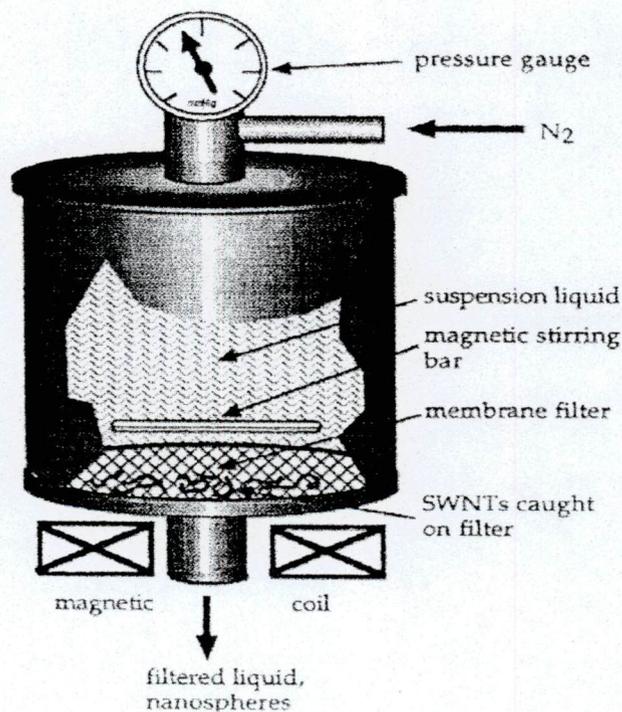


Figure III. 11 : Schéma de la cellule de microfiltration sous pression [179].

### III.3.2 La microfiltration tangentielle

La méthode de filtration tangentielle (ou CFF : cross-flow filtration) présente deux avantages par rapport à la filtration directe :

1. L'efficacité d'une étape de filtration n'est pas totale : il faut en effectuer plusieurs pour arriver à des teneurs satisfaisantes en SWNTs. Un processus où la solution filtrée est remise en circulation (cf. Figure III.12) après passage sur la membrane, pour subir une nouvelle filtration, sera donc beaucoup plus efficace.
2. Le phénomène de colmatage de la membrane filtrante est très rapide. Il est d'autant plus rapide que les SWNTs s'agrègent en fagots, puis en amas de fagots qui peuvent aller boucher les pores de la membrane. L'emploi d'un tensioactif ralentit ce phénomène d'agrégation en solution, et par là-même le colmatage, mais cela n'est pas suffisant. Le flux de solution en recirculation est tangentiel à la membrane, ce qui lui permet de « décaper » la surface du filtre des agrégats [171]. Le colmatage est alors bien moins rapide que dans un processus de filtration directe.

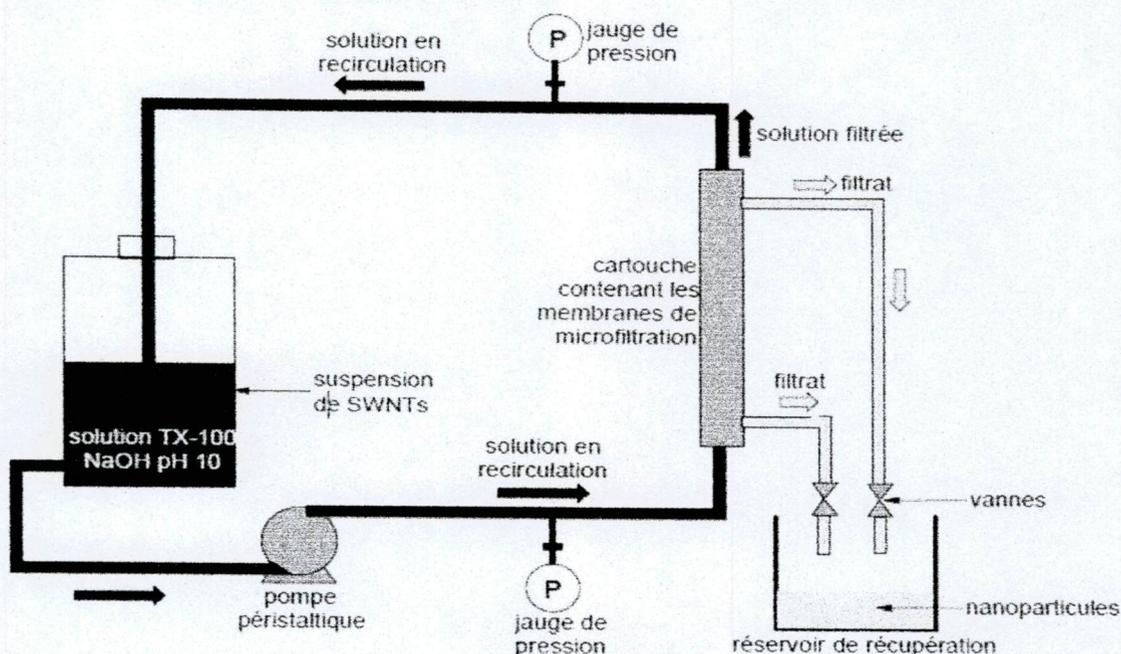


Figure III. 12 : Schéma de principe du montage de filtration tangentielle [108].

La méthode de purification par CFF décrite par A. G. Rinzler et al. En 1997 comporte trois étapes [171] :

1. Un traitement à l'acide permet d'oxyder le carbone amorphe et une partie du catalyseur métallique (en l'occurrence Ni et Co) : 45 h de reflux dans  $\text{HNO}_3$  2 à 3 M, à raison de 10 g de matériau brut par litre de solution acide. A l'issue de cette étape les parois des SWNTs sont partiellement oxydées et comportent des fonctions oxygénées telles que des carboxyles ou des

hydroxyles. Il est à noter également qu'une partie du catalyseur métallique résiste à l'acide du fait de la présence en périphérie de plusieurs couches graphitiques.

2. Un processus de filtration tangentielle permet d'éliminer les nanoparticules. Les SWNTs ayant subi le traitement acide sont dispersés en milieu aqueux avec un tensioactif neutre (le Triton X-100, à 0,5 %v) à pH 10 (présence de NaOH). Cette opération est effectuée en milieu basique de manière à déprotoner les COOH des SWNTs oxydés. Les répulsions électrostatiques entre les charges négatives des carboxylates assurent ainsi une plus grande stabilité de la dispersion aqueuse de nanotubes. Une cartouche de filtration comporte 0,56 m<sup>2</sup> de surface filtrante avec des pores de 200 nm. Après 10 h de recirculation dans le circuit de CFF l'échantillon récupéré contient près de 90 %w de nanotubes.

3. Une étape de recuit sous vide (1200°C, 14 h, 1,3. 10<sup>-8</sup> bar) possède enfin une double fonction :

i) provoquer une recristallisation du réseau graphène des parois endommagées par le traitement acide ;

ii) désorber les espèces insérées dans les fagots et à leur surface (telles que HNO<sub>3</sub>).

Cette méthode présente l'avantage d'obtenir des puretés élevées tout en traitant une grande quantité de matériau brut (10 g par purification), néanmoins elle n'est pas sans inconvénients : le processus est long et coûteux. Malgré le recuit, les nanotubes sont abîmés par le traitement acide et recouverts de produits de décomposition du carbone amorphe. Il reste enfin des nanoparticules, dont certaines contiennent du catalyseur, ce qui peut se révéler gênant pour certaines caractérisations.

### III.3.3 La chromatographie d'exclusion stérique

Le principe de la chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, size exclusion chromatography) consiste à utiliser une phase stationnaire poreuse et chimiquement inerte sur laquelle on fait passer une dispersion aqueuse de SWNTs. La méthode, initialement mise au point avec des MWNTs [180] a été ensuite étendue aux SWNTs [181].

Les nanotubes monocouches sont d'abord dispersés en milieu aqueux à l'aide d'ultrasons haute densité, en présence d'un tensioactif anionique, le SDS. La dispersion obtenue (2 mL de 0,05 %w SWNTs, 1 %w SDS) est déposée en haut d'une colonne remplie d'une phase de verre à porosité contrôlée (300 nm). L'élution est ensuite réalisée à un débit de 10 mL.h<sup>-1</sup> avec une solution de SDS 0,25 %w tamponnée à pH 7. Après un volume mort de 40 mL, des fractions de 3 mL sont collectées. Leur pureté est déterminée par TEM : les premières fractions sont riches en nanotubes et pauvres en nano particules, tandis que les dernières fractions sont riches en particules et pauvres en tubes. En effet, les nano particules sont de petit diamètre et passent facilement à travers les pores de la phase stationnaire, leur parcours dans la colonne de chromatographie est donc plus

long. Les nanotubes, de rayon hydrodynamique plus élevé (quelques dixièmes de  $\mu\text{m}$  à quelques  $\mu\text{m}$ ) passent préférentiellement à l'extérieur des grains de phase poreuse car ils ne peuvent passer à travers les pores. Leur chemin est donc plus court. Une étude en AFM des fractions révèle en outre que les SWNTs des premières fractions sont plus longs et ceux des dernières fractions plus courts (cf. Figure III.13).

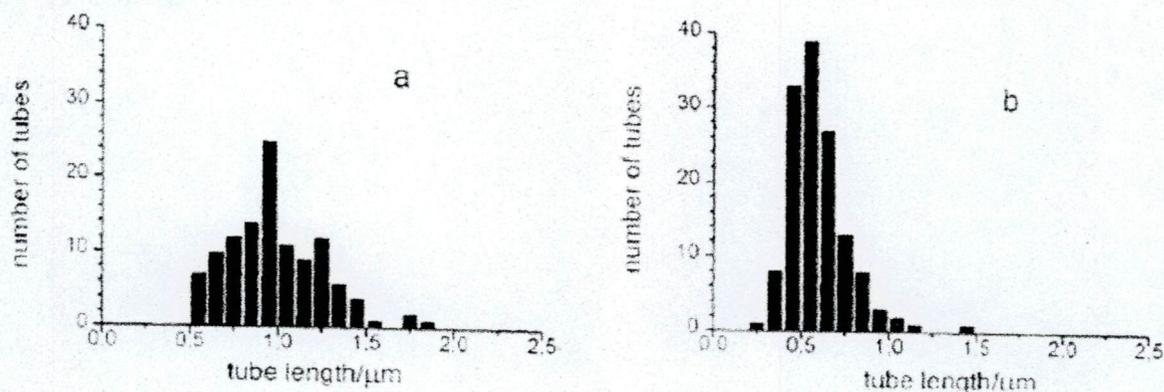


Figure III.13 : Histogramme de distribution des longueurs dans la troisième (figure a) et la cinquième fraction (figure b) [181].

### III.4 Méthodes de caractérisation

#### III.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 III.14) 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 surface [182] d'un dépôt de nanotubes ou l'orientation [183] de ces derniers. Prenons l'exemple d'un dépôt de MWNTs réalisé par filtration [183] sur la Figure III.15.A, les tubes sont observés après filtration, donc perpendiculaires au filtre ; sur la Figure 3.15.B, 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'angström). On peut, par exemple, compter le nombre de feuillets graphitiques d'un MWNT (cf. Figure III.16), 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 III.17). 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 [184].

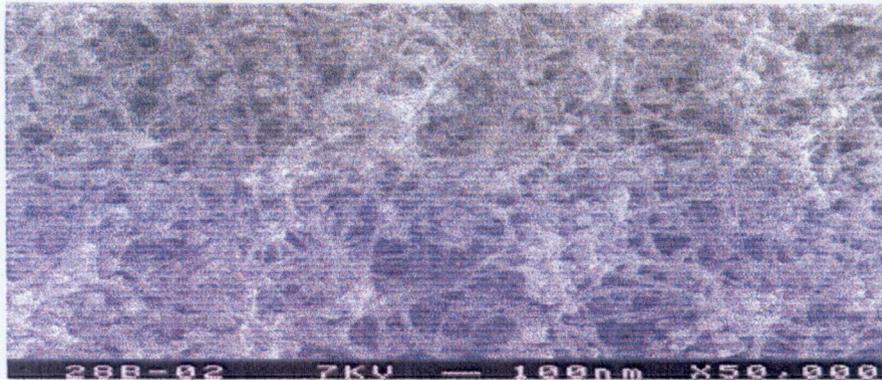


Figure III.14 : Image MEB d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (GDPC). Chacun des tubes observés sur cette image correspond à un fagot, les « boules » quant à elles sont des nanoparticules de catalyseur.

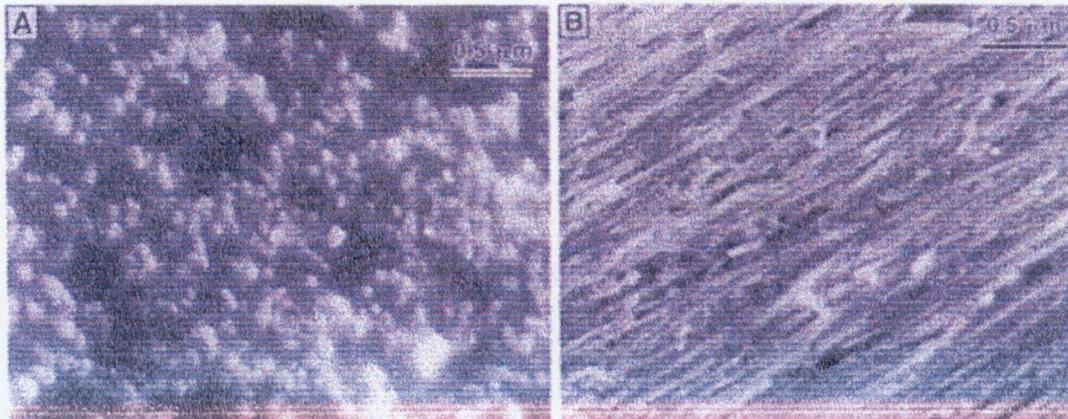


Figure III.15 : Images MEB de films de nanotubes multicouches alignés [183]. (A) Les tubes ont leurs axes perpendiculaires à la surface observée, de telle sorte que l'on aperçoit leurs pointes. (B) Après un traitement mécanique, les nanotubes sont couchés parallèlement à la surface. On peut distinguer une direction préférentielle.

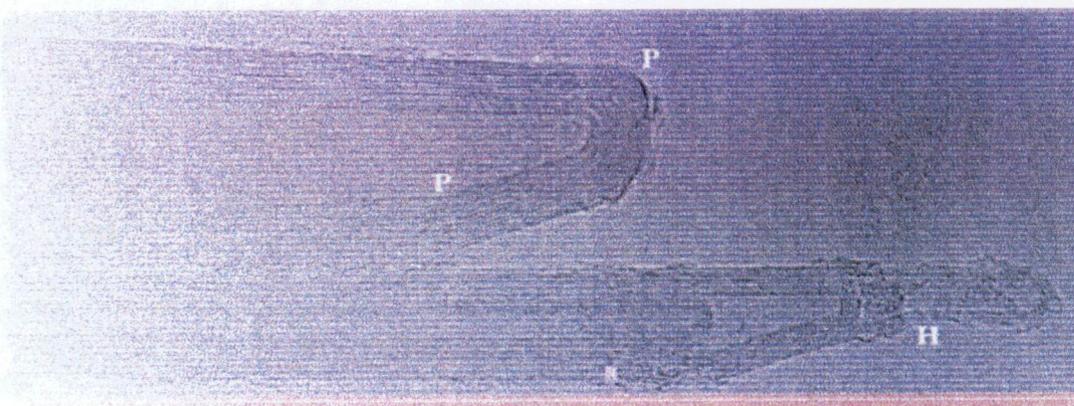


Figure III.16 : Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué avec des flèches quelques-uns des cycles non hexagonaux : P indique un pentagone et H un heptagone. (Image : Annick Loiseau, Jean-Michel Benoit.)

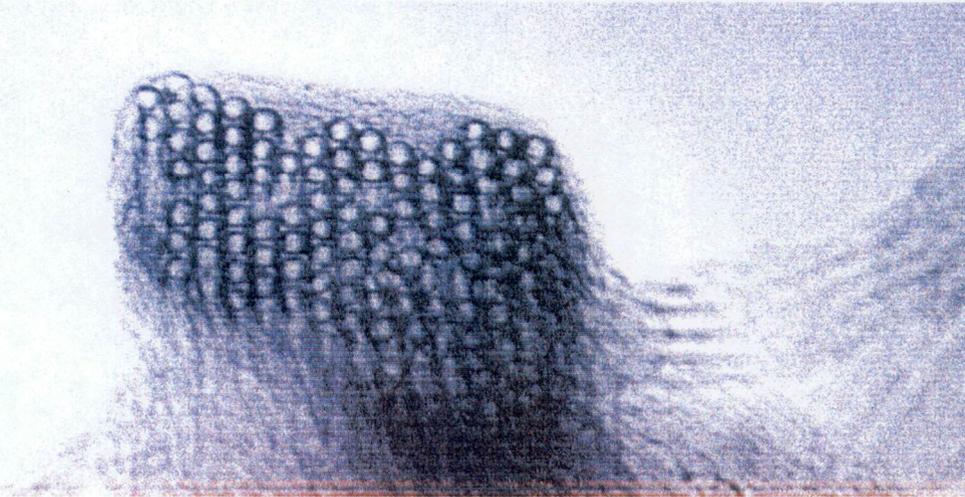


Figure III.17 : Image MET de fagot de nanotubes monocouches en coupe transversale [183].

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 III.18) 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 [185].

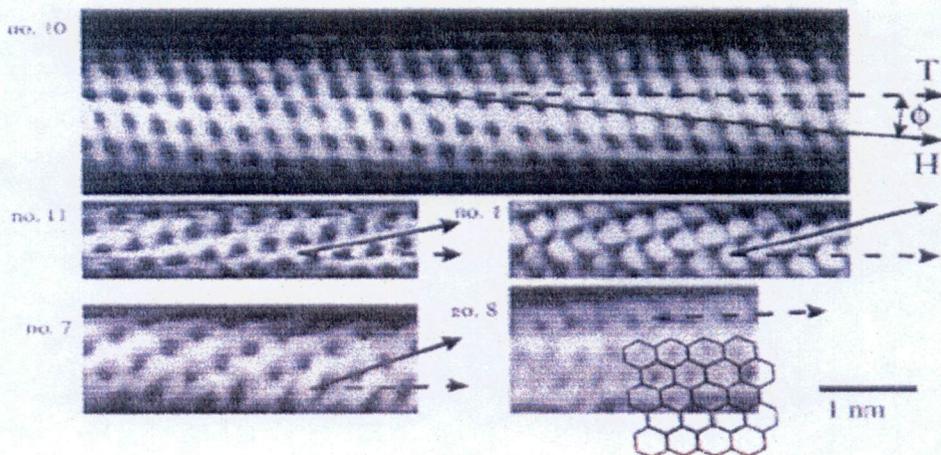


Figure III.18 : Images STM à résolution atomique de nanotubes monocouches individuels [185]. Le réseau graphène observé en surface des nanotubes permet une identification de la chiralité. T correspond à l'axe du tube et H à la direction d'enroulement des hexagones. Les tubes 10, 11 et 1 sont chiraux, tandis que le tube 7 est zigzag et le 8 est chaise. Un réseau graphène est schématisé en surimpression de l'image STM du tube n°8, de manière à mettre en évidence sa structure chaise.

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 [186]. 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 [187] 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 [188].

### III.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. 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. 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, tâches presque impossibles 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. 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. La diffusion Raman en lumière polarisée permet ainsi de prouver l'orientation macroscopique de nanotubes alignés. 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. 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. 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 parois ou à un dopage avec un accepteur d'électrons. L'énergie absorbée lors d'une transition dans l'UV-visible dépend du gap dans la densité d'états électroniques (cf. Figure III.19). 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 III.20) [189]. 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. 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 : 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 ; et l'emploi d'un mélange catalytique non ferromagnétique, tel que Rh/Pt.

En ce qui concerne la RMN, deux types de spins nucléaires  $^{13}\text{C}$  ont été identifiés avec différents temps de relaxation spin-réseau. 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. 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.

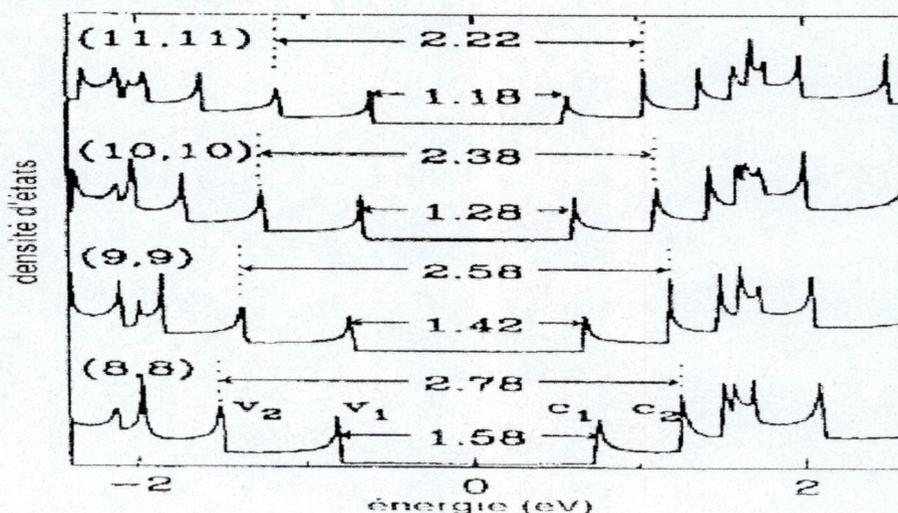


Figure III.19 : Densités d'états électroniques (DOS) calculées pour différents nanotubes chaise (8,8), (9,9), (10,10) et (11,11). Les transitions donnant lieu à une absorption optique ont lieu entre un pic de la DOS et son symétrique par rapport au niveau de Fermi (« pics miroirs »). Par exemple, pour 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 [190].

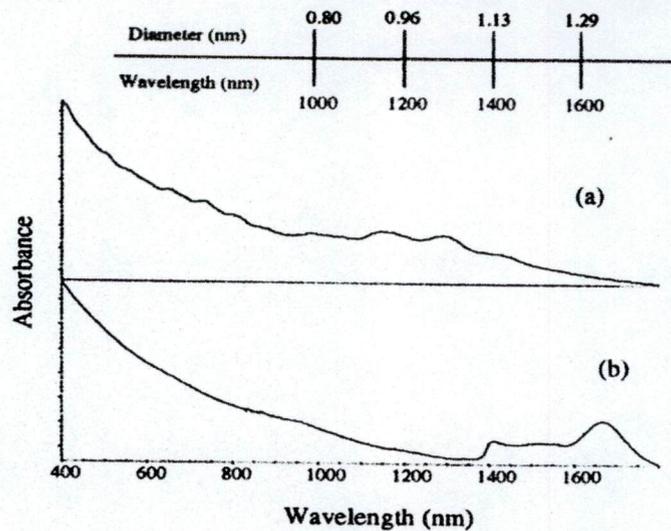


Figure III.20 : Spectres UV-visible-proche IR de nanotubes monocouches issus de deux méthodes de synthèse différentes : le spectre (a) correspond à des SWNTs produits par le procédé HiPCO, le spectre (b) à des SWNTs produits par ablation laser [190]. Le nombre de pics est beaucoup plus important dans 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. 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 [191].

### III.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 III.21) donne un pic vers  $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta \approx 6^\circ$ ) ainsi que quatre autres pics (jusque  $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ ) inhérents à un réseau triangulaire [192,193], 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 alcalines influence le réseau cristallin des fagots, en introduisant un désordre dans ce réseau 2D et en entraînant son expansion, observée par diffraction des RX.

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 [194]. 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 III.21 [195] 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 comporte 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 [193] 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  $\approx 600^\circ\text{C}$ .

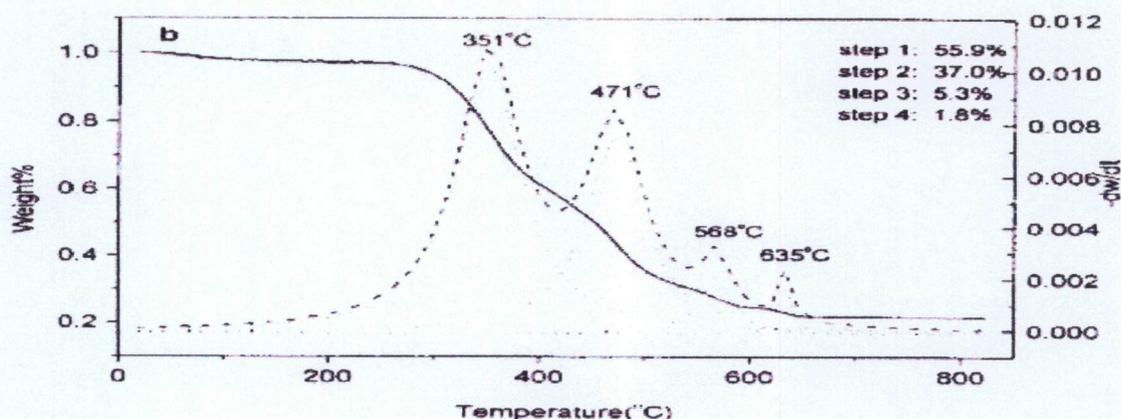


Figure III.21 : Analyse thermogravimétrique d'un échantillon brut de nanotubes produits par arc électrique. Le signal ATG (masse  $w$  en % en fonction de la température  $t$ ) est représenté en trait continu. La courbe dérivée  $-dW/dt$  est représentée en pointillés longs. La décomposition de cette courbe de DTG en Lorentziennes est représentée en pointillés courts [195].

## IV. Partie expérimentale

### IV.1 Introduction

La présente étude consiste en la synthèse de nanotubes de carbone par pyrolyse en présence de catalyseur, à base de métal préalablement préparé et traité afin d'assurer un meilleur calibrage et une parfaite distribution des particules. La masse catalytique est introduite d'une façon continue. Le principe de la méthode réside dans la préparation d'une solution colloïdale d'un métal en présence d'une source de carbone.

La voie de synthèse de nanotubes de carbone par pyrolyse catalytique présente l'avantage de mener le processus en continu et d'assurer une reproductibilité faible de l'essai. Cette stratégie de synthèse répond à un souci majeur lié au coût de la production de nanotubes à grande échelle.

### IV.2 Synthèse des nanotubes de carbone par pyrolyse catalytique en phase gazeuse

Le processus de synthèse en phase gazeuse consisté à introduire dans un réacteur, une solution organique contenant un métal de transition, tel que : le ferrocène ou pentacarbonyl du fer.

Les procédés conventionnels de synthèse de NTC se distinguent par le fait que la zone réactionnelle dans le réacteur est divisée en deux parties distinctes. Un précurseur de métal (de catalyseur) est admis dans la première zone de réaction, de là il sera vaporisé par chauffage graduel dans la deuxième zone de réaction où la température est élevée. A ce stade les molécules subissent la pyrolyse afin que les atomes du métal (du catalyseur) forment d'ultrafines particules. Ces dernières entrent en collision et forment de fines particules. Cependant, il a été rapporté qu'il est exigé que les particules doivent avoir une certaine dimension, de l'ordre de nanomètre pour fonctionner en qualité de catalyseur.

Cependant, pour cette méthode il est difficile de produire des nanotubes de carbones de haute pureté du fait de l'irrégularité des particules de catalyseurs, d'autant plus que les métaux de transitions diffèrent l'un l'autre par leurs propriétés physico-chimiques.

Afin d'assurer une taille uniforme de particules, on introduit le métal du catalyseur sous forme d'une solution colloïdale mélangée avec hydrocarbure liquide. Le mélange réactionnel est mis en œuvre dans la zone réactionnelle par pulvérisation. Comme hydrocarbure nous avons utilisé le toluène comme source de carbone et le  $(\text{Fe}^{\text{III}}) \text{FeCl}_3$  comme source de fer. La taille des agrégations en solution donne la taille de particules de métal qui se forment suite à la décomposition pyrolytique.

La présente étude permet d'obtenir des NTC par l'introduction simultanée dans les sources de carbone et de fer afin d'assurer une homogénéisation des tailles de NTC, contrairement à la méthode conventionnelle.

La technologie de production de NTC est une question d'actualité, compte tenu de l'évolution des nanotechnologies et de leur perspective quant à leurs utilisations dans divers domaines.

L'installation la synthèse de NTC par voie catalytique utilisée est représentée sur la figure IV.1

L'installation est constituée d'un réacteur (tube en quartz de diamètre 30–50mm) enveloppé dans un four tubulaire horizontal permettant d'atteindre la température de pyrolyse, d'un thermocouple, d'une pompe sous vide, d'une source d'alimentation en carbone (toluène, pétrole brut, résidu sous vide), d'un mélange de nanoparticules de catalyseur ( $\text{FeCl}_3$  dans le solvant  $\text{HCl}$ +éthanol), d'un gaz inerte (argon ou azote) et de contrôleurs de température, de pression et de débit.

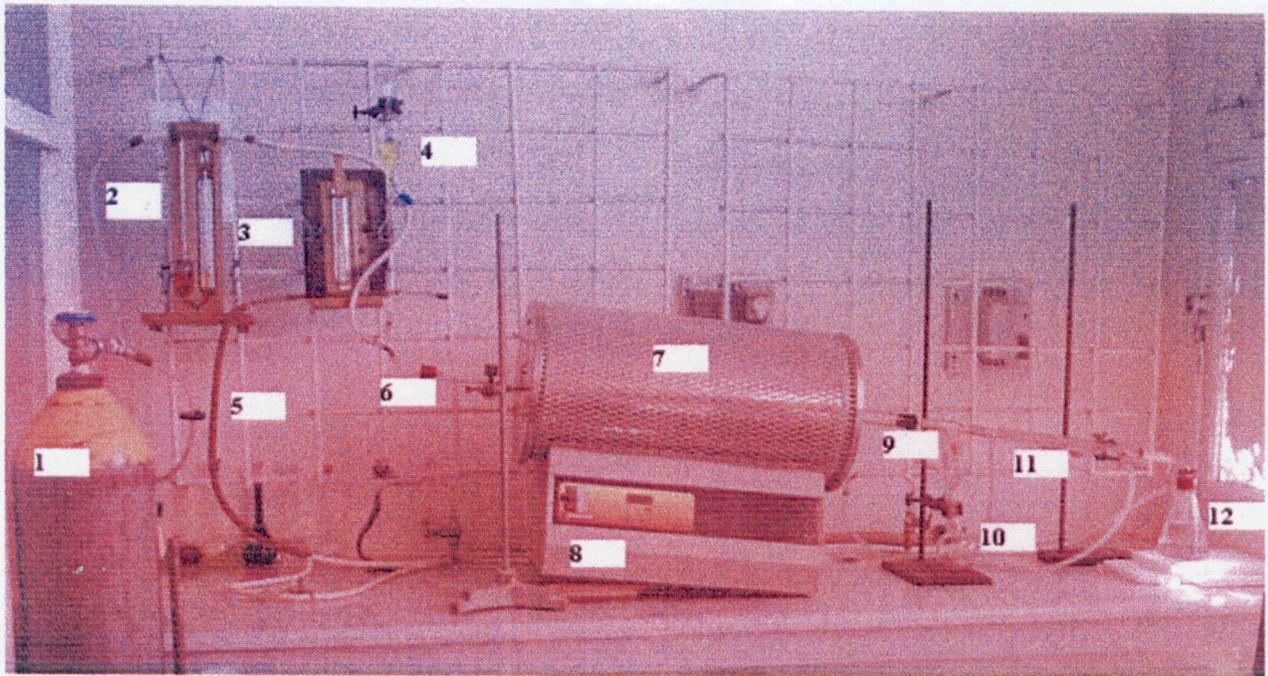


Figure IV.1

- 1). ballon de gaz inerte
- 2). Débitmètre de gaz inerte
- 3). Manomètre de pression sous vide
- 4). Ampoule contenant catalyseur et source de carbone
- 5). Tube d'écoulement sous vide
- 6). Tube d'écoulement de la source carbone mélange avec le catalyseur et porteur du gaz l'inertes
- 7). Four et réacteur avec tube de quartz jusqu'à  $\sim 1200^\circ\text{C}$
- 8). Système de commande

- 9). Canal de la sortie de gaz après réaction
- 10). Bouteille de récupération de nanoparticules de carbone
- 11). Refroidisseur des gaz de sortie
- 12). Filtration de gazeux par l'eau avant entrée dans la pompe sous vide

La température maximale du réacteur est de 1200°C.

La pression résiduelle est de 10mmHg.

L'unité de programmation permet de définir et de surveiller la température, la vitesse de chauffage.

Le processus technologique s'organise comme suit :

Catalyseur pour substrat placé dans le réacteur qui pompe à la pression jusqu'à 40mmHg et ensuite chauffé à la vitesse constante. Après avoir atteint de la température nécessaire dans le réacteur, la source de carbone mélangée avec la solution colloïdale du catalyseur est admise à cette pression. Cette dernière doit être constante durant le processus.

A la fin de la réaction on laisse refroidir le four jusqu'à 400°C et on ramène le processus à la pression atmosphérique.

### IV.3 Description de l'expérience

Pour la synthèse de NTCs par pyrolyse catalytique des hydrocarbures, on a préparé un mélange liquide d'hydrocarbures et de sel de fer, les sels de base se dissolvent mal dans le toluène, par conséquent ils anticipent pour se dissoudre dans de petites quantités et l'obtention d'une distribution uniforme de sels dans un volume de solution colloïde soumise à un traitement ultrasonique. On estime que la concentration optimale des sels amenés (entrées) et celle qui prévoit la relation :  $Fe : C = 1 : 1000$ , comme dans une solution de mono disperses de plus en plus, contient de petits agrégats de sel. Pour le chlorure ferrique de granulats de taille 180 à 200 nm, pour la synthèse NTCs, on utilise l'installation, décrite dans Sec. IV.2.

La température de synthèse est de 700 à 900°C. La masse de carbone obtenue durant la synthèse est recueillie à partir des parois du réacteur. Dans la zone de pyrolyse du four se trouve la principale masse du produit, une masse de qualité moyenne s'est également déposée en avant de la zone de refroidissement. Le produit se compose d'un épais volume sur les parois du réacteur, sur lequel s'est déposée une matière friable avec une certaine élasticité constituée de suie (noir).

Le produit obtenu est constitué d'un mélange de NTC, de particules de catalyseurs, d'oxyde fer, de carbone amorphe, de graphite, de fullerène et des résines.

Les purifications de NTC, suivent le schéma synoptique présenté sur la fig. IV.2 qui consiste à dissoudre dans le benzène les produits solubles tel que les fullerènes et les résines, chauffage en ébullition à reflux de HCl pour éliminer les particules de catalyseur et des oxydes de métaux. Le

mélange de carbone amorphe et de graphite est éliminé par ébullition dans un mélange d'acide nitrique et sulfurique concentré.

La caractérisation de NTC a été faite par des analyses de diffraction aux rayons X et de microscope électronique à balayage.

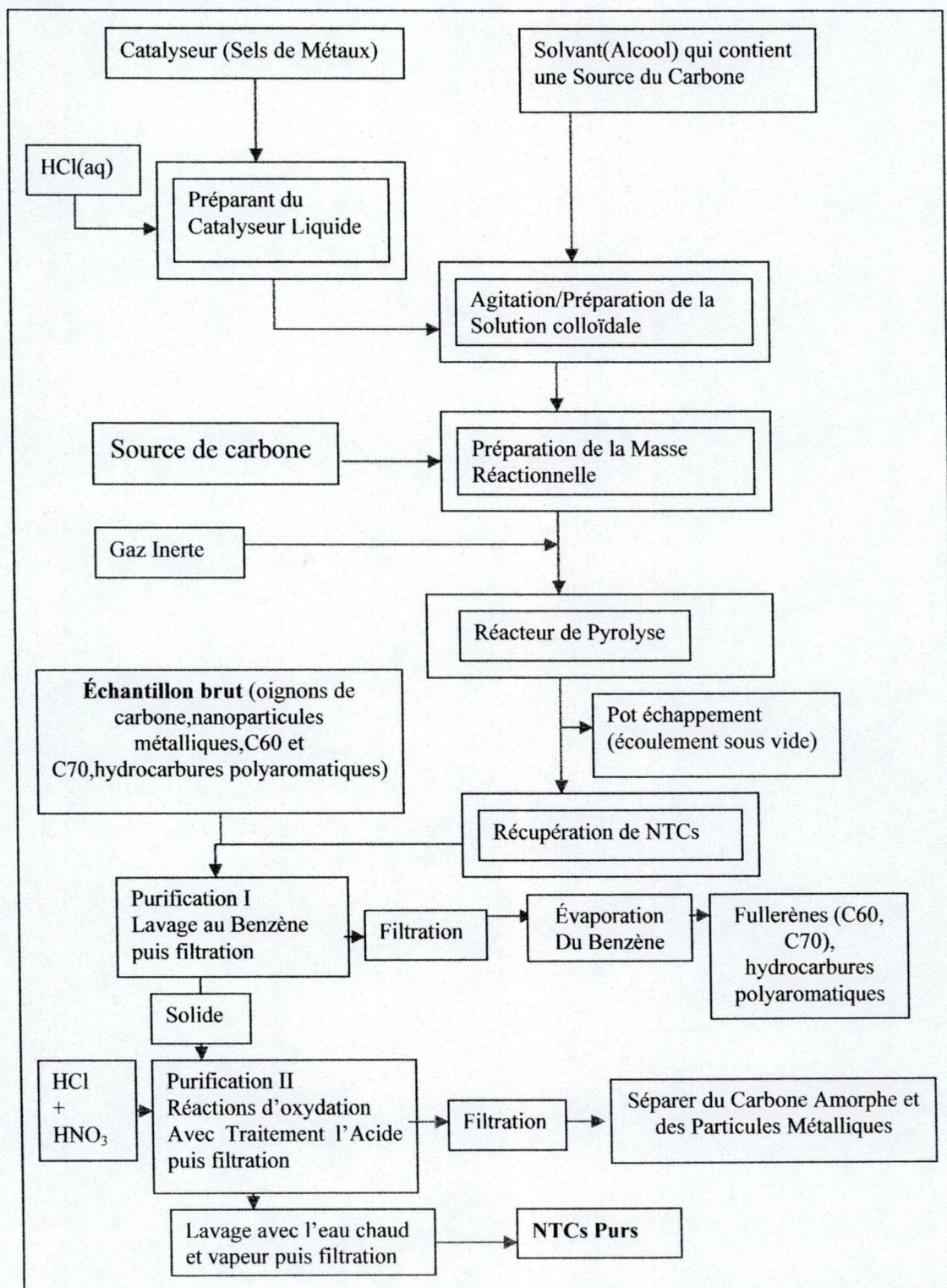


Figure IV.2. Schéma du procédé de synthèse de nanotubes de carbone en phase gazeuse par pyrolyse catalytique.

### IV.3.1 Les Données de Bases :

#### Les Principales Caractéristique du chlorure ferrique : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

M = 270,3 g/mol, P. Fusion: 37°C ; (Voir Annexe 1)

#### Les Principales Caractéristiques de Toluène : $\text{C}_7\text{H}_8$

M = 92,14 g/mol, P.ébul :110,6°C, P.Fusion:-95°C , d = 0,86 ; (Voir Annexe 1)

**Tableau IV.1 Les Principales Caractéristique du Brut de Sidi Arcine**

Caractéristiques	Résultas
Densité à 15°C	0,79
°API	46,60
Teneur en résidu conradson, %poids	1,21
Teneur en asphaltène, %poids	0,09

**Tableau IV.2 Chromatographie en phase gazeuse des légers**

Constituants	%mass	%volume
$\text{C}_2\text{H}_4$	0,04	0,08
$\text{C}_3\text{H}_8$	0,65	1,00
$\text{nC}_4\text{H}_{10}$	1,74	2,64
$\text{iC}_4\text{H}_{10}$	0,47	0,66
Total	2,90	4,20

**Tableau IV.3 Caractéristiques des résidus :**

Coupes	350 <sup>+</sup>	375 <sup>+</sup>	380 <sup>+</sup>
Rendement sur brut :			
%pds	24,91	21,43	20,43
%vol	21,61	18,44	17,55
Densité à 15°C	0,91	0,92	0,92
°API	23,20	21,90	21,50
Teneur en résidu conradson,	3,79	4,88	5,09
%poids	0,21	0,22	0,23
Teneur en soufre, %poids			

**Tableau IV.4 Bilan de valorisation des coupes larges**

Coupes	% poids	% Volume	$\rho_4^{20}$	$\rho_{15}^{15}$	$M_w$
Essence légère ( $C_5 \div 80$ )	9,48	11,39	0,65	0,66	79
Essence légère ( $80 \div 120$ )	10,17	11,14	0,71	0,72	100
Essence lourde ( $120 \div 165$ )	11,20	11,71	0,71	0,76	123
Kérosène ( $165 \div 250$ )	19,03	19,02	0,79	0,80	167
Gasoil léger ( $250 \div 320$ )	17,35	16,43	0,83	0,84	234
Gasoil lourd ( $320 \div 375$ )	8,37	7,67	0,87	0,87	239
Résidu 375 <sup>+</sup>	21,43	18,44	0,92	0,92	366
<b>Total</b>	100	100	—	—	—

### IV.3.2. Calcul de la quantité de catalyse

Données de base pour le toluène :

mFeCl <sub>3</sub> (g)	mFe (g)
162,21	55,85

On détermine la masse de FeCl<sub>3</sub> de catalyse :  $X_1 = 2,91\text{g FeCl}_3$

Fe : C = 1 : 1000	
mC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (g)	mC (g)
92,14	84

On a la quantité de Toluène :  $X_2 = 1095.90\text{g Toluène}$

Donc :  $m = d \times v \times 1/a = 0,86 \times 200^{\text{CC}} \times 1/99,7\% = 173,04\text{g Toluène}$

Fe : C = 1 : 1000	
mC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (g)	m FeCl <sub>3</sub> (g)
1095,90	2,91
173	$X_3$

D'où :  $X_3 = 0,46\text{gr FeCl}_3$  catalyseur nécessaire pour 200ml toluène

**Données de base pour le Pétrole Brut de Sidi Arcin :**

La mass moléculaire moyen de pétrole brut est déterminé par la relation :

$$\bar{M}_{\text{Brut}} = \sum X_i M_i = 190,594 \text{g/mol}$$

On suppose que les hydrocarbures sont paraffiniques de formule générale :  $C_n H_{2n+2}$

On calcule le nombre de carbone moyen :

$$14 \times n + 2 = 190,59 \rightarrow n = 13$$

Fe : C = 1 : 1000	
$mC_{13} H_{28} \text{ (g)}$	mC (g)
190,59	156

On a la quantité de pétrole brut :  $X_2 = 1221 \text{g}$  pétrole brut

Donc :  $m = d \times v = 0,79 \times 200^{\text{CC}} = 159,20 \text{g}$  pétrole brut

Fe : C = 1 : 1000	
$mC_{13} H_{28} \text{ (g)}$	m $FeCl_3 \text{ (g)}$
1221	2,91
159,20	$X_3$

D'où :  $X_3 = 0,38 \text{ g}$   $FeCl_3$  catalyseur nécessaire pour 200ml pétrole brute

**Données de base par le résidu sous vide (60mmHg) de Sidi Arcin :**

La mass moléculaire moyen de pétrole brut est déterminé par la relation :

$$\bar{M}_{\text{Brut}} = \sum X_i M_i = 253,49 \text{g/mol}$$

On suppose que les hydrocarbures sont paraffiniques de formule générale :  $C_n H_{2n+2}$

On calcule le nombre de carbone moyen :

$$14 \times n + 2 = 253,49 \rightarrow n = 18$$

Fe : C = 1 : 1000	
$mC_{18} H_{38} \text{ (g)}$	mC (g)
253,49	216

On a la quantité de résidu sous vide :  $X_2 = 1173,56$  g résidu (60mmHg)

Donc :  $m = d \times v = 0,85 \times 200^{CC} = 170,00$ gr résidu (60mmHg)

Fe : C = 1 : 1000	
mC <sub>18</sub> H <sub>38</sub> (g)	m FeCl <sub>3</sub> (g)
1173,56	2,91
170,00	X <sub>3</sub>

D'où :  $X_3 = 0,42$  g FeCl<sub>3</sub> catalyseur nécessaire pour 200ml résidu sous vide

Notamment : dans les toutes les expériences la quantité de catalyseur est dissoute dans un mélange de solvant alcool éthanol et acide chlorhydrique HCl concentré pour préparer la solution colloïdale de catalyseur.

### IV.3.3 Méthodologie adaptée par les expériences

Un grand nombre d'expérience a été réalisé (plus d'une trentaine) nous avons retenu les plus appropriées.

#### Exemple N°1

À 40 ml de toluène, on y ajoute l'alcool éthylique absolu et HCl concentré pour jouer la rôle de dissolvant et de stabilisation de nanoparticules, 0.0917 g de FeCl<sub>3</sub> (pour répondre aux exigé du rapport Fe: C = 1: 1000), le mélange a agite pendant 2 heures de solution est utilité avec un débit de 0.34 ml/min au un gaz porteur (Ar, débit: 75 ml / min) avec un contrôle de pression le 40mmHg dans un réacteur à 700°C pendant 120 minutes.

Les rendements en carbone ont été calculés en pesant l'échantillon après le processus de la réduction et après la synthèse de nanotube de carbone à partir de la formule suivante:

$$\eta \text{ NTCs (poids \%)} = \left[ \frac{(M_F - M_I)}{M_I} \right] \times 100$$

Où  $M_F$  est le poids total obtenu après synthèse,  $M_I$  est le poids du catalyseur après réduction.

#### Exemples N° 2,3, 4, 5

Le mélange de source de carbone et de métal a été introduit de la même manière pour l'exemple

1. Seule la température de réaction différente (750, 800, 850, 900°C).

Les Expériences ci-dessus sont présentées dans le tableau IV.5 :

**Tableau IV.5**

N° de l'Expérience	E1	E2	E3	E4	E5
Catalyseur FeCl <sub>3</sub> (gr)	0,0917	0,0917	0,0917	0,0917	0,0917
Toluène (ml)	40	40	40	40	40
Température (°C)	700	750	800	850	900
Pression sous vide (mmHg)	40	40	40	40	40
Débit du gaz inerte (ml/min)	75	75	75	75	75
Temps de réaction (min)	120	120	120	120	120
Poids du carbone NT (gr)	0,0319	0,0522	0,0835	0,0961	0,1337
Rendement en NTC/ catalyseur (%)	34,78	56,92	91,05	104,80	145,80

**Exemple N°6**

À 40 ml de toluène, on y ajoute l'alcool éthylique absolu et HCl concentré pour jouer la rôle de dissolvant et de stabilisation de nanoparticules 0.0917 g de FeCl<sub>3</sub> (pour répondre aux exigé du rapport Fe: C = 1: 1000), le mélange a agite pendant 2 heures de solution et utilité avec un débit de 0.34 ml/min au un gaz porteur (Ar, débit: 75 ml / min) avec un contrôle de pression le 20mmHg dans un réacteur à 700°C pendant 120 minutes.

**Exemples N° 7, 8, 9, 10**

Le mélange de source de carbone et de métal a été introduit de la même manière pour l'exemple 6. Seule la température de réaction différente (750, 800, 850, 900°C).

Les Expériences ci-dessus sont présentées dans le tableau IV.6 :

**Tableau IV.6**

N° de l'Expérience	E6	E7	E8	E9	E10
Catalyseur FeCl <sub>3</sub> (gr)	0,0917	0,0917	0,0917	0,0917	0,0917
Toluène (ml)	40	40	40	40	40
Température (°C)	700	750	800	850	900
Pression sous vide (mmHg)	20	20	20	20	20
Débit du gaz inerte (ml/min)	75	75	75	75	75
Temps de réaction (min)	120	120	120	120	120
Poids du carbone NT (gr)	0,0241	0,0340	0,0451	0,0664	0,1082
Rendement en NTC/ catalyseur (%)	26,28	37,08	49,18	72,41	117,99

**Exemple N°11**

À 40 ml de pétrole brut Sidi Arcine, on y ajoute l'alcool éthylique absolu et HCl concentré pour jouer la rôle de dissolvant et de stabilisation de nanoparticules, 0.0757 g de FeCl<sub>3</sub> (pour répondre aux exigé du rapport Fe: C = 1: 1000), le mélange a agite pendant 2 heures de solution et utilité avec un débit de 0.34 ml/min au un gaz porteur (Ar, débit: 75 ml / min) avec un contrôle de pression le 40mmHg dans un réacteur à 700°C pendant 120 minutes.

**Exemples N° 12, 13**

Le mélange de source de carbone et de métal a été introduit de la même manière pour l'exemple 11. Seule la température de réaction différente (850,900°C).

Les Expériences ci-dessus sont présentées dans le tableau IV.7 :

**Tableau IV.7**

N° de l'Expérience	E11	E12	E13
Catalyseur FeCl <sub>3</sub> (gr)	0,0757	0,0757	0,0757
Brut Sidi Arcine (ml)	40	40	40
Température (°C)	700	850	900
Pression sous vide (mmHg)	40	40	40
Débit du gaz inerte (ml/min)	75	75	75
Temps de réaction (min)	120	120	120
Poids du carbone NT (gr)	0,4541	0,6736	0,8561
Poids du graphite (gr)	-	-	1,015
Poids du fullerène et polyaromatiques (gr)	-	-	1,8450
Rendement en NTC/ catalyseur (%)	599,86	889,83	1130,91

**Exemple N°14**

À 40 ml de Résidu sous vide (60mmHg) Sidi Arcine, on y ajoute l'alcool éthylique absolu et HCl concentré pour jouer la rôle de dissolvant et de stabilisation de nanoparticules, 0.0844 g de FeCl<sub>3</sub> (pour répondre aux exigé du rapport Fe: C = 1: 1000), le mélange a agite pendant 2 heures de solution et utilité avec un débit de 0.34 ml/min au un gaz porteur (Ar, débit: 75 ml / min) avec un contrôle de pression le 40mmHg dans un réacteur à 700°C pendant 120 minutes.

**Exemples N° 15, 16**

Le mélange de source de carbone et de métal a été introduit de la même manière pour l'exemple 14. Seule la température de réaction différente (850,900°C).

Les Expériences ci-dessus sont présentées dans le tableau IV.8 :

**Tableau IV.8**

N° de l'Expérience	E14	E15	E16
Catalyseur FeCl <sub>3</sub> (gr)	0,0844	0,0844	0,0844
Résidu sous vide (60mmHg) Sidi Arcine (ml)	40	40	40
Température (°C)	700	850	900
Pression sous vide (mmHg)	40	40	40
Débit du gaz inerte (ml/min)	75	75	75
Temps de réaction (min)	120	120	120
Poids du carbone NT (gr)	0,5232	0,7710	0,9537
Poids du graphite (gr)	-	-	1,1590
Poids du fullerène et polyaromatiques (gr)	-	-	2,3250
Rendement en NTC/ catalyseur (%)	619,91	913,51	1129,97

**Tableau IV.9** Rendement des NTCs, graphite et fullerène avec polyaromatiques dans les exemples 13 et 16

N° de l'Expérience	E13		E16	
	poids(g)	(%)	poids(g)	(%)
NTCs	0,8561	23	0,9537	21,5
Graphite	1,015	27,3	1,1590	26,1
Fullerène& polyaromatiques	1,8450	49,7	2,3250	52,4

#### IV.3.4 Les caractéristiques de Nanotubes de Carbone et produits en présence d'une solution Colloïdal (FeCl<sub>3</sub>) par pyrolyse de Pétrole Brut et le Résidu sous vide

La caractérisation des NTC a été examinée par diffraction des rayons X XPert Pro Score Panalytical-Haut: Analyse des données et microscope électronique à balayage (MEB): FEI Company, microscope CANTA200electron.

L'analyse des produits de synthèse montre que la plus grande masse de carbone NT observée dans un milieu friable de suie. Le matériau de carbone obtenu par la pyrolyse catalytique de toluène, de

pétrole brute et de Résidu sous vide avec  $\text{FeCl}_3$  et constitue, de nanotubes et de suie (noir de carbone), qui sont répartis entre carbone fileté avec diamètre extérieur de 14.....150nm.

Sur la fig.4.3 obtenu par décomposition des mélanges Pétrole Brut avec des chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$  à partir du pyrolyse catalytique de 700°C. Le fil de produit est constitué de carbone, les grosses particules de carbone amorphe et les petites particules, les oxydes de fer et la métallurgie de fer. Dans ces échantillons de diamètres du fil de carbones NTs ont respectivement à partir des pics du graphe de 47, 28.3, 142nm.

Notamment : le diamètre du NTs calcule, selon l'équation de Bragg :

$$L = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta$$

- L est la taille du cristal celle-ci considéré, comme diamètre de NTs,
- B est largeur de la ligne de diffraction mesure au milieu du maximum de l'intensité,
- $\lambda$  est une longueur d'onde celle-ci pour cuivre est  $1.54 \text{ \AA}$ ,
- $\theta$  est l'angle de diffraction.

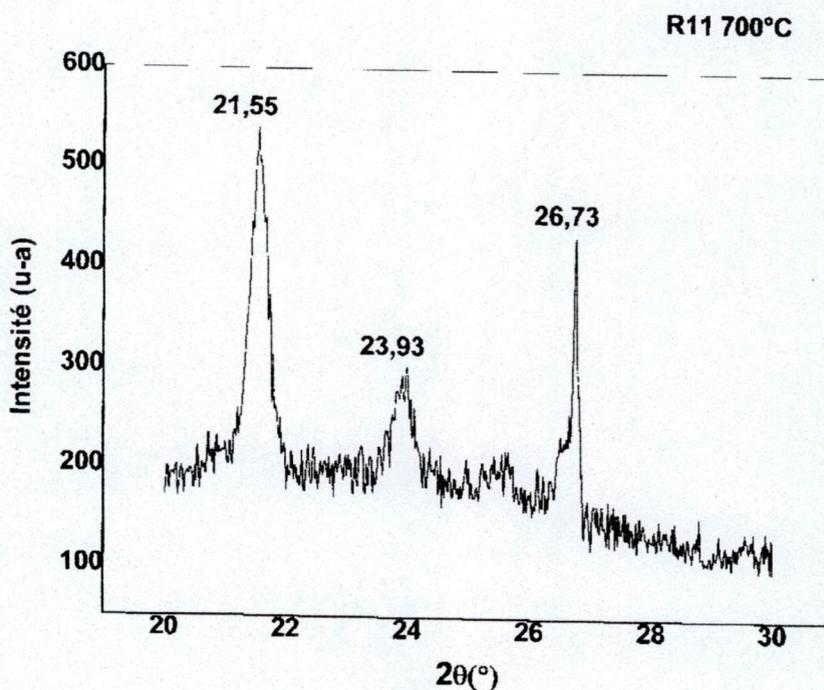


Figure .IV.3 l'analyse par rayons X à 700°C obtenu par décomposition des mélanges de Pétrole Brut avec des chlorures de fer  $\text{FeCl}_3$ .

Sur la figure IV.4a les résultats de l'analyse de l'échantillon aux rayons X, lors du procédé de mélanges de pétrole brute avec des chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$  par pyrolyse catalytique de 850°C. La présence de rayons X,  $D_{\text{pic}} 2\theta$  [à 27, 35, 38, 44, 53, 58, 67, 69, 77.5, 81.5°] démontre Dans ces échantillons que les diamètres des fils de carbones NTs à partir des pic du graphe est de 14.3, 145, 146, 149, 155, 158, 166, 168, 89, 91nm.

(.notamment : cet échantillon a subit un traiter complet lors de la purification.)

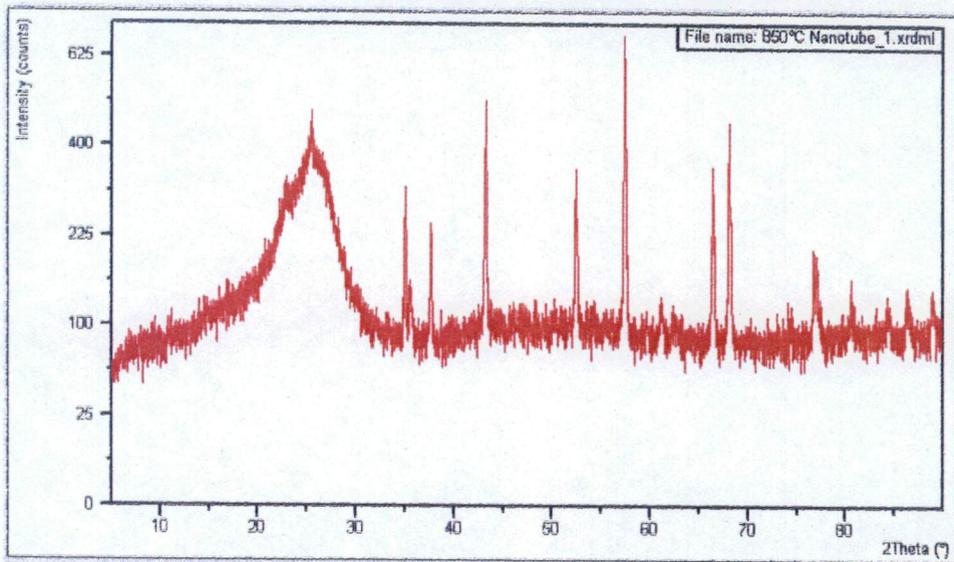


Figure IV.4a L'analyse par rayons X à 850°C obtenu par décomposition des mélanges de pétrole brut avec des chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$ .

Sur la fig.4.4b les résultats de l'analyse de l'échantillon aux rayons X, obtenus lors du procédé de mélanges de pétrole brute avec de chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$  par pyrolyse catalytique de 850°C. La présence de rayons X,  $D_{\text{pic}} 2\theta$  [à 25.5, 36, 44, 53.5, 57, 66, 69, 78°] démontre Dans ces échantillons que les diamètres des fils de carbones NTs à partir des pics du le graphe est respectivement de 14, 72, 149, 155, 158, 166, 89 nm.

(.notamment : cet échantillon n'a pas subit un traiter complet lors de la purification.)

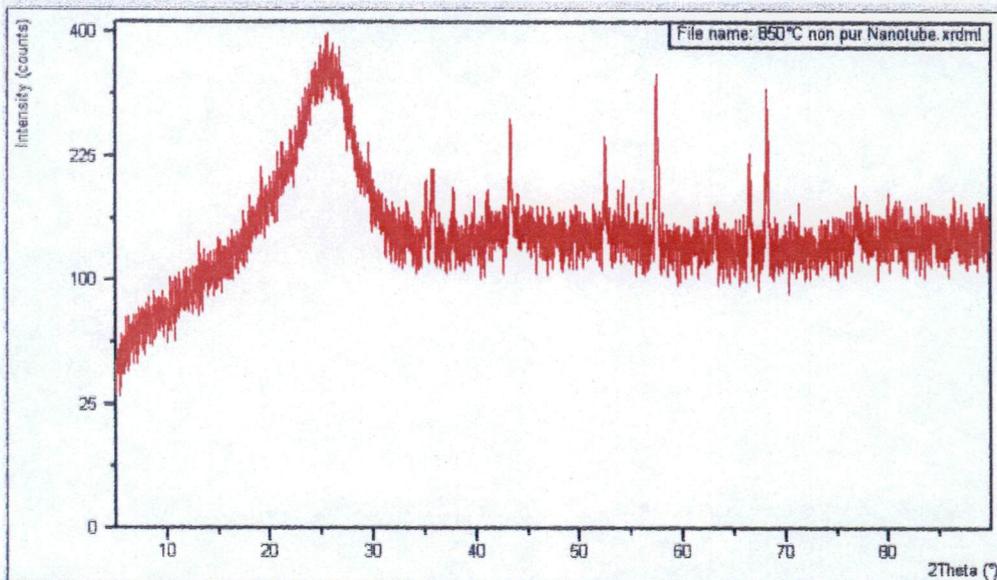


Figure IV.4b L'analyse par rayons X à 850°C obtenu par décomposition des mélanges de pétrole brut avec des chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$ , (cet échantillon n'a pas subit un traiter complet lors de la purification).



Figure IV.5 Image MEB des nanotubes de carbone synthétisés par pyrolyse catalytique à 850°C en présence de pétrole brut de l'Algérie et FeCl<sub>3</sub> solution colloïdale, vue sur MWNTs qui sont dans la gamme 15-25 nm de diamètre.



Figure IV.6. Image MEB des nanotubes de carbone obtenu par pyrolyse de catalyseur à 850°C dans le reste de présence du sous vide (60mmHg) de l'Algérie et FeCl<sub>3</sub> solution colloïdale.

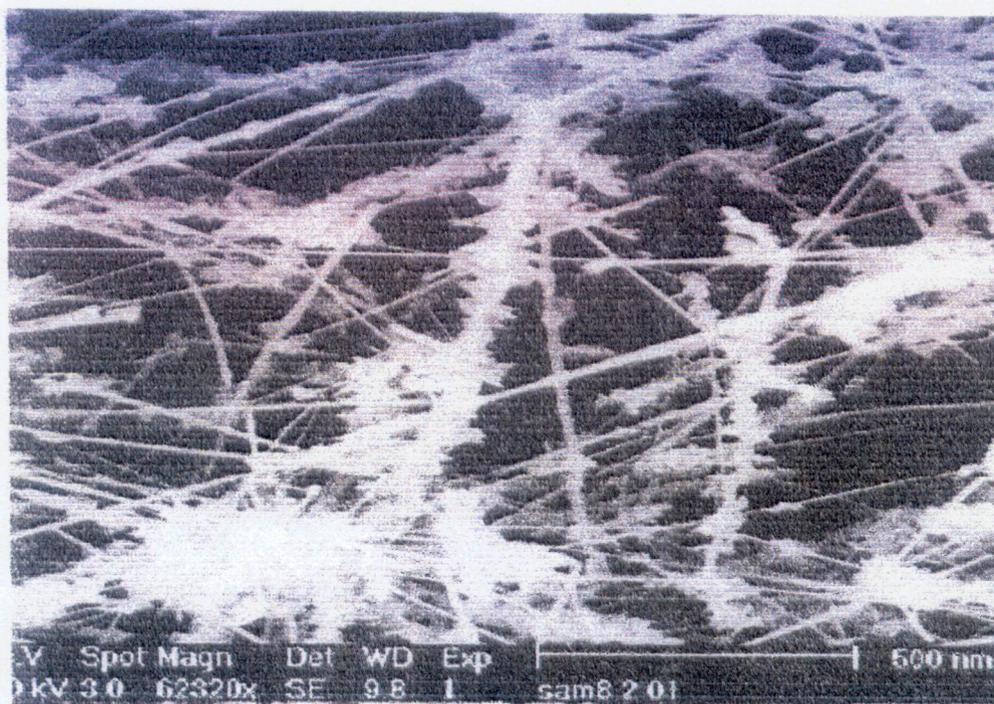
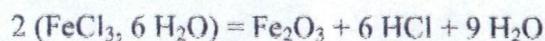


Figure 4.7. Image MEB des nanotubes de carbone obtenu par pyrolyse de catalyseur à 850°C en présence de pétrole brut de l'Algérie et FeCl<sub>3</sub> solution colloïdale après traitement par 2M HNO<sub>3</sub> à 130 °C pendant 48h.

#### IV.4 Résultats et discussions

La décomposition du chlorure ferrique (III) FeCl<sub>3</sub> :

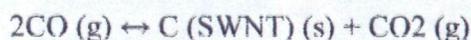


Sur la surface du catalyseur le fer est subit de Fe(III) à Fe(II) et jusqu'au fer métallique du fait de la pyrolyse des hydrocarbures.



Pour FeCl<sub>3</sub>, le processus de réduction continue jusqu'au fer métallique, le carbone qui apparaît à ce stade joue le rôle de réducteur.

Depuis que la CO dismutation réaction est l'exothermique réaction:



Aux hautes températures l'activer de CO sur le catalyseur peut être limitée suite à la réversibilité de la réaction conformément au principe de Le Chatelier. Par contre nous avons trouvés que des pressions plus élevées est nécessaire pour contrarier l'effet de la température et conduire la réaction dans la direction voulue. Il a été remarqué que l'augmentation le débit de charge peut inhiber le catalyseur par la CO<sub>2</sub> produit en amont du réacteur. Ceci peut être expliqué par le fait que durant le début de processus quant le catalyseur est plus actif, la vitesse de la réaction est plus grande.

En ajustant le débit, la pression de CO, la température, nous avons obtenu des nanotubes de carbones à simple paroi (SWNT), avec un rendement élevé.

La formation de nombreux produits gazeux résultant de la dissolution de conglomerats en fines particules est expliquée par le fait que ces dernières entrent en collision lors de la pyrolyse des hydrocarbures (toluène, pétrole brut, résidus sous vide).

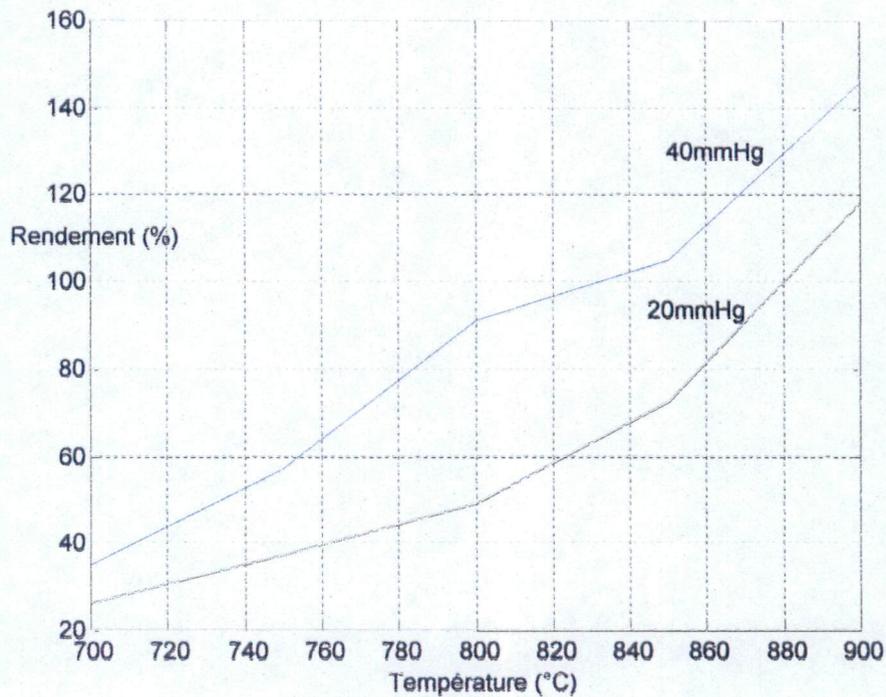


Figure 4.8 Rendement de la synthèse de NTC lors de la pyrolyse catalytique du Toluène.

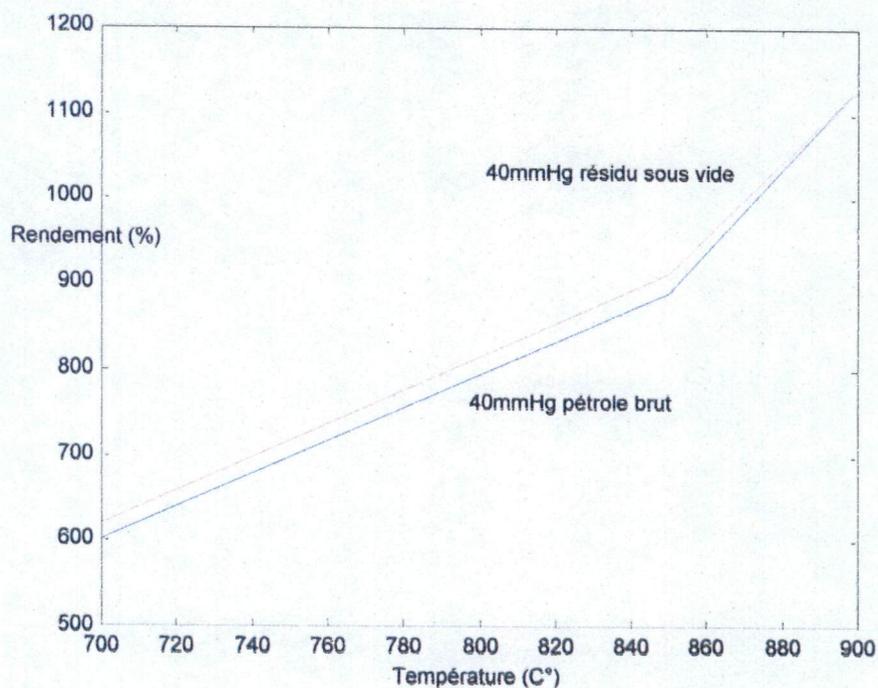


Figure4.9 Rendement de la synthèse de NTC lors de la pyrolyse catalytique du pétrole brut de Sidi Arcine et du résidu sous vide.

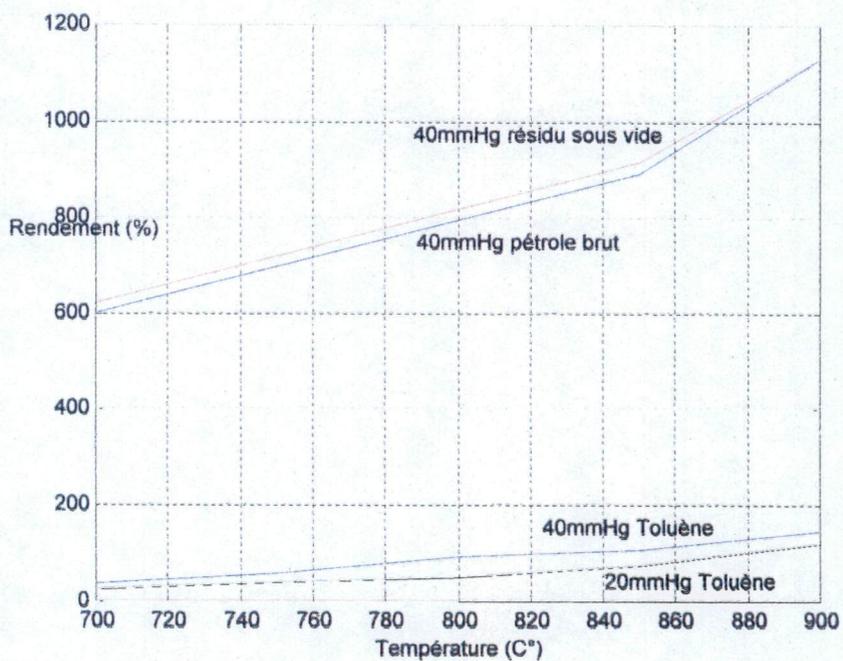


Figure4.10 Rendement de la synthèse de NTC lors de la pyrolyse catalytique du toluène, du pétrole brut et du résidu sous vide.

## I.V.5 Applications

### I.V.5.1 Tests d'essai des huiles lubrifiantes contenant des NTC en comparaison avec les huiles commerciales

L'une des spécificités des structures dites "fermées", de types nanoparticules, nanotubes est de minimiser considérablement le nombre de liaisons pendantes, rendant ainsi le matériau beaucoup moins réactifs, et donc bien moins polluants. De plus, de part leur très petite taille (quelques nanomètres de diamètre), ces objets peuvent aisément rentrer dans un contact en frottement, leur morphologie (sphérique ou cylindrique) leur permet alors soit de rouler, soit de glisser entre les deux surfaces antagonistes. Toutes ces caractéristiques font de ces matériaux des objets pouvant prétendre posséder des propriétés tribologiques tout aussi intéressantes que les additifs traditionnels.

L'objectif de cette étude est d'explorer cette voie en testant l'efficacité de structures nanoparticulaires (nanotubes, fullerènes...) et leur influence sur les caractéristiques des huiles lubrifiantes.

#### Les propriétés des huiles

L'étude a porté sur l'analyse des principales caractéristiques des huiles lubrifiantes à savoir :

- L'indice de viscosité;
- les pertes de masse de l'huile;
- la corrosion à la lame de cuivre.
- L'indice d'acide.

Les principaux résultats sont portés sur les tableaux N° 10, N°11 et N° 12 et N°13.

**Tableau IV.10 L'indice de viscosité selon la norme (ASTM D2270)**

Echantillon	Densité à 20°C	Temps à 40°C (s)	Temps à 100°C (s)	Viscosité V40 (m <sup>2</sup> /s)	Viscosité V100 (m <sup>2</sup> /s)	IV
Huile de base	0,845	138	30	16,037	3,490	91,49
Huile du NTC	0,845	155	33	18,013	3,874	113,90
Huile de Naphtilia SAE40	0,877	880	98	102,27	11,390	97,55
Huile de Total 20W40	0,868	765	110	89	12,783	127,75

Dans le tableau N°10 qui représente les indices de viscosité, l'huile avec les NTCs présente un IV (indice viscosité) supérieur à ceux de l'huile de base et de l'huile Naphtilia SAE40. Alors qu'il est un peu inférieur à celui de l'huile Total 20W40.

**Tableau IV.11 Les pertes de masse de l'huile (EN ISO 3675:1998)**

<b>Echantillon</b>	<b>Poids initial en g (200ml)</b>	<b>Poids final en g (200ml)</b>	<b>Perte de masse en g</b>
HUILE NTC	165,851	154,299	11,52
NAPHTILIA SAE40	176,154	164,414	11,740
TOTAL 20W40	175,652	166,455	9,194

D'après le tableau N°11, on présentés par l'huile avec les NTCs sont moins que celles données par l'huile Naphtilia SAE40 moins supérieure à celle présentée par l'huile Total 20W40.

**Tableau IV.12 Les pertes de masse du cuivre (EN ISO 3104:1994)**

<b>Echantillon</b>	<b>Poids initial en g (200ml)</b>	<b>Poids final en g (200ml)</b>	<b>Perte de masse en g</b>
HUILE NTC	5,015	4,055	0,960
NAPHTILIA SAE40	5,003	3,728	1,272
TOTAL 20W40	5,007	3,313	1,687

D'après le tableau N°12, on remarque que la plus petite perte est constatée dans l'échantillon de l'huile NTCs ceci implique un pouvoir corrosif moins faible par apport avec deux autres huiles.

#### **L'indice d'acide**

D'autre part, les tests ont concernés le comportement de l'huile à la dégradation thermo oxydative selon la norme (ASTM 315 H)

Tableau IV.12 L'indice d'acide selon la norme (ASTM 315 H)

<b>Echantillon</b>	<b>L'indice d'acide pour Huile NTC en mg KOH/g</b>	<b>L'indice d'acide pour Huile NAPHTILIA SAE40 en mg KOH/g</b>	<b>L'indice d'acide pour Huile TOTAL 20W40 en mg KOH/g</b>
Huile vierge (0h)	0,510	1,275	2,160
1 <sup>er</sup> échantillon après 15h d'oxydation	2,805	6,412	8,416
2 <sup>eme</sup> échantillon après 20h d'oxydation	4,488	7,214	9,351
3 <sup>eme</sup> échantillon après 25h d'oxydation	5,049	8,416	11,222
4 <sup>eme</sup> échantillon après 30h d'oxydation	7,214	12,624	19,077
5 <sup>eme</sup> échantillon après 40h d'oxydation	8,817	15,430	26,855

Dans le tableau N°15, on remarque que l'huile NTCs est stable vis-à-vis de l'oxydation par rapport aux huiles de Naphtilia SAE40 et l Total 20W40.

### L'indice d'acide sur le graphe

Enfin, les indices d'acide (test d'oxydation) sur la figure. 4.8, on remarque que l'huile NTCs est stable vis-à-vis de l'oxydation par rapport aux huiles de Naphtilia SAE40 et Total 20W40.

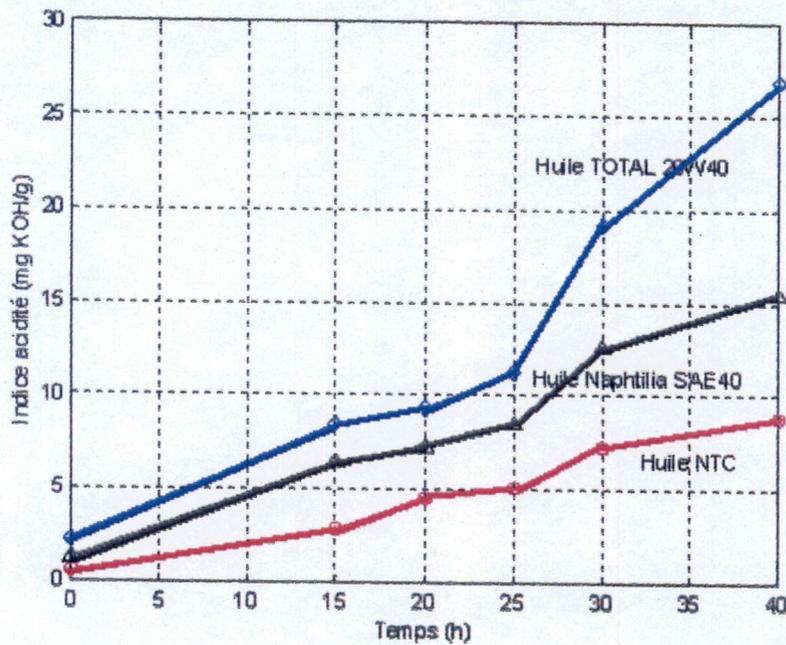


Figure IV.11 L'indice d'acide de l'huile NTC, huile Naphtilia SAE40 et huile Total 20W40

Le rôle des additifs antioxydants appelés aussi inhibiteurs d'oxydation est d'interférer avec les mécanismes radicalaires à différentes étapes du processus :

- En interférant avec la réaction en chaîne par désactivation des radicaux libres formés surtout lors de la phase d'amorçage par l'emploi d'inhibiteurs radicalaires qui sont surtout des composés phénoliques, des amines aromatiques, des phénates et salicylates de métaux alcalino-terreux (Ca, Mg) ;
- En détruisant les hydroperoxydes responsables de la propagation de la réaction en chaîne d'oxydation par l'emploi d'antioxydants appelés destructeurs d'hydroperoxydes qui agissent par substitution d'un mécanisme de décomposition ionique au processus radicalaire ;
- En s'opposant à l'action catalytique pro-oxydante des métaux par désactivation des métaux en solution ou passivation des surfaces métalliques.
- En neutralisant les composés acides d'oxydation par les additifs détergents à forte réserve de basicité

Le rôle des NTC dans le processus de dégradation se caractérise par l'inhibition des radicaux libres hydrocarbures en des radicaux résultant de l'interaction d'additifs antioxydants.

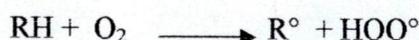
Les NTC bloquent la propagation ultérieure de l'oxydation aux stades avancés en donnant des composés oxygénés pouvant diminuer l'indice d'acidité.

De ce fait les NTC améliorent les propriétés de point de vue dégradation thermo-oxydative et anti usure.

Ils sont considérés à cet effet comme additifs polyfonctionnels.

**Mécanismes d'oxydations :**

- Amorçage (en anglais *initiation*) ou période d'induction durant laquelle se forment les premiers radicaux libres selon un processus très lent nécessitant une énergie d'activation importante :

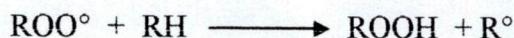


RH symbolise une molécule d'hydrocarbure,  $R^\bullet$  et  $HOO^\bullet$  sont les radicaux libres résultant de l'attaque de cet hydrocarbure par l'oxygène de l'air.

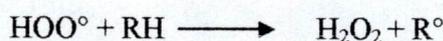
- Propagation de la réaction en chaîne (*chain propagation*) : la première réaction, très rapide et ayant besoin d'une très faible énergie d'activation conduit à la formation d'un radical peroxyde  $ROO^\bullet$  :



Celui-ci se combine à une molécule d'hydrocarbure pour donner un hydroperoxyde  $ROOH$  et un radical alkyle  $R^\bullet$  avec une vitesse plus ou moins rapide selon la nature de l'hydrocarbure

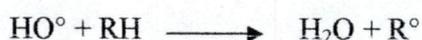


Avec une molécule d'hydrocarbure, le radical  $HOO^\bullet$  donne naissance à de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  et à un radical  $R^\bullet$  :



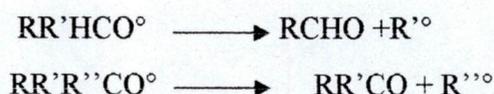
Ces radicaux  $R^\bullet$  réagissent en transformant  $n$  molécules d'hydrocarbure en  $n$  molécules d'hydroperoxyde.

- **Branchement des chaînes** (*chain branching*) au cours duquel l'hydroperoxyde  $ROOH$ , élément initiateur, subit une scission de la liaison  $O - O$  avec formation de deux radicaux libres, un radical alcoyle primaire  $RO^\bullet$  et un radical hydroxyle  $HO^\bullet$ , qui réagissent aussi avec des hydrocarbures pour former, le premier, un alcool  $ROH$  et, le second, de l'eau, plus un radical  $R^\bullet$  dans les deux cas :

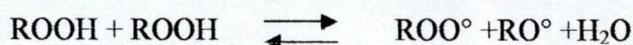


Ces radicaux  $R^\bullet$  induisent de nouvelles réactions en chaîne qui ont pour effet d'accélérer encore l'oxydation, d'où le caractère autocatalytique de l'oxydation.

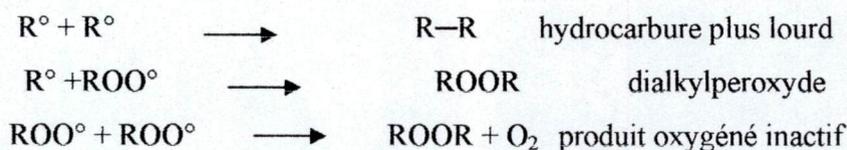
Lorsque les radicaux alcoyles sont secondaires ou tertiaires, les produits formés sont des aldéhydes ou des cétones :



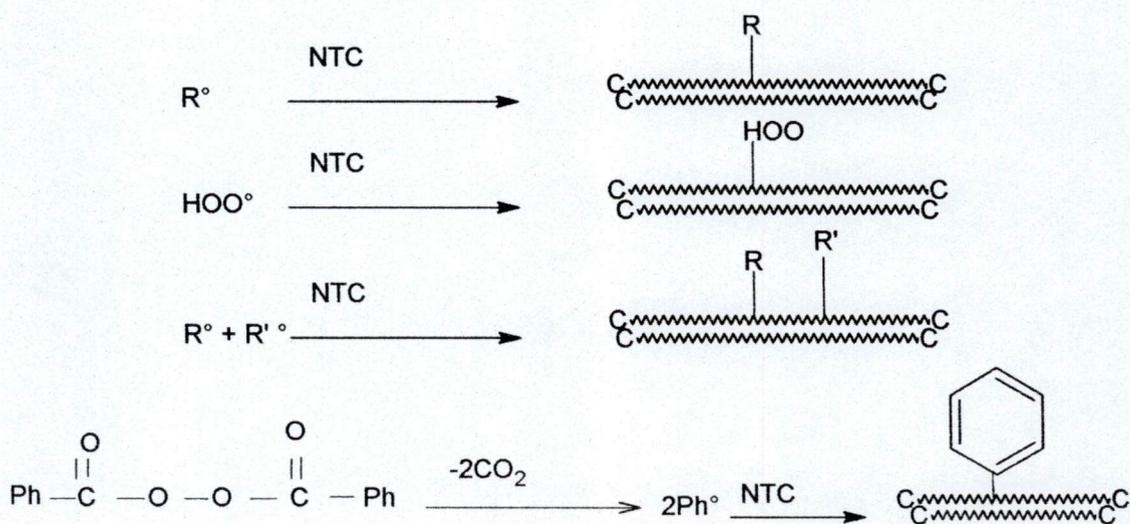
De plus, à un stade avancé d'oxydation, deux hydroperoxydes peuvent réagir entre eux, selon un processus réversible, pour former de nouveaux radicaux libres  $ROO^\bullet$  et  $RO^\bullet$  selon le schéma simplifié :



**Terminaison de la réaction radicalaire en chaîne** : une chaîne peut être interrompue par la recombinaison de deux radicaux libres :



**Terminaison de la réaction radicalaire en chaîne par NTC** :



I.V.5.2 L'utilisation de NTC comme super conducteur

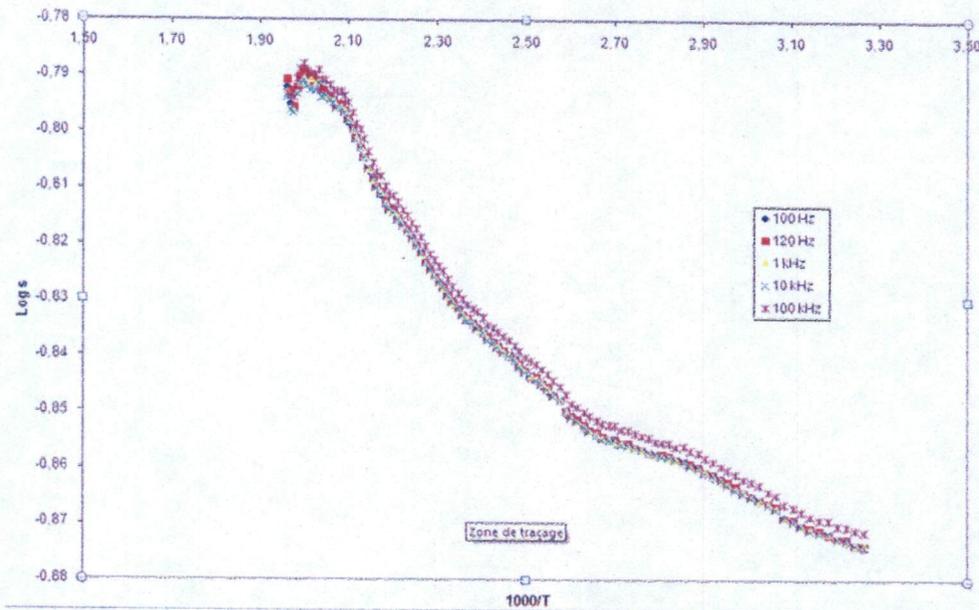


Figure IV.12

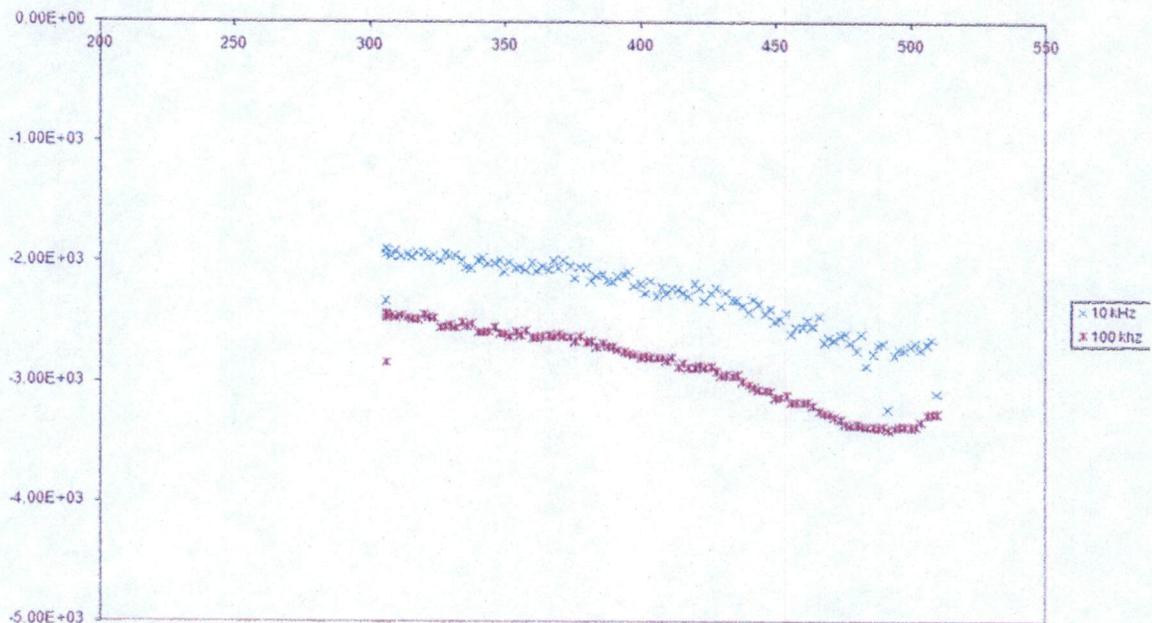


Figure IV.13

D'après les graphs on observe que la conductivité de NTC est proportionnelle à l'augmentation de la température et de la fréquence mais elle sature à la température d'environ de 500K pour les deux fréquences

## Conclusion et recommandation

Il en ressort de l'étude réalisée par cette nouvelle méthode les avantages suivants :

- les dimensions des particules et la composition du catalyseur peuvent être déterminées préalablement, ceci permet de contrôler plus facilement les structures des NTC produits.
- les sources de métal et de carbone sont utilisées simultanément et de façon continue afin de produire des NTC en masse.
- le processus est simplifié en agissant sur la source de précurseur.
- la maniabilité du processus conduit à obtenir des NTC de différentes formes, de structures et de propriétés à des coûts raisonnables.
- la faible température du procédé et moins coûteux.
- Le rendement en nanotubes de carbone est très élevé par rapport aux autres méthodes utilisation d'autres sources de carbone.
- L'ensemble de cette démarche devrait nous conduire à proposer ces nouveaux additifs de lubrification pour la formulation des lubrifiants futurs au vue de l'efficacité des propriétés des huiles lubrifiantes à savoir l'indice de viscosité et la stabilité thermique à l'oxydation.
- Les testes réalisés sur les échantillons de nanotubes de carbone présentent des propriétés assez intéressantes.

## Bibliographie

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* 318, 162–163 (1985)
2. Greenwood, Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1997, 2<sup>ème</sup> édition, Butterworth Einmann.
3. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments, Springer Ser. Mater. Sci.*, Vol. 5 (Springer, Berlin, Heidelberg 1988)
4. F. P. Bundy. *Solid State Physics under Pressure: Recent Advance with Anvil Devices*, ed. by S. Minomura, (Reidel, Dordrecht 1985) p. 1
5. F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, *Carbon* 34, 141–153 (1996)
6. A. G. Whittaker, P. L. Kintner, *Carbon* 23, 255 (1985)
7. (fr) Brunet et al, *La terre interne roches et matériaux en conditions extrêmes*, pages 110, Vuibert. ISBN: 978-2-7117-5397-0
8. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, (Interscience) New York 1964, Vol. 1
9. H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*, 1993, Noyes Publications, Park Ridge.
10. Nanotubes from carbon, P. M. Ajayan, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 1787-1799.
11. <http://cnst.rice.edu/pics.html>
12. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos et D.R. Huffman, *Nature (London)*, 347, 354 (1990)
13. S. Iijima, *Nature (London)*, 354, 56 (1991)
14. (En) Marc Monthieux et Vladimir L. Kuznetsov, « *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* », dans *Carbon*, vol. 44, 2006 [[pdf] [texte intégral](#) [archive](#)] (page consultée le 2007-07-26)]
15. Waldner, Jean-Baptiste (2007). *Nano-informatique et Intelligence Ambiante - Inventer l'Ordinateur du XXIème Siècle* [1]. Hermes Science, p82. ISBN 2746215160.
16. <http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952-radushkevich-lukyanovich.pdf> [archive](#)  
Radushkevich-Lukyanovich (1952) (russe)
17. (en) A. Oberlin, M. Endo et T. Koyama, « *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition* », dans *Journal of Crystal Growth*, vol. 32, n° 3, mars 1976, p. 335 - 349 [[lien DOI](#) [archive](#)] (page consultée le 28 juillet 2007)].
18. M. Endo, M.S. Dresselhaus, « Carbon Fibers and Carbon Nanotubes (Interview, Nagano, Japan) [archive](#) », October 26, 2002
19. (en) John Abrahamson, Peter G. Wiles et Brian L. Rhoades, « *Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes* », dans *Carbon*, vol. 11, n° 37, 1999.
20. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metals*. 1982, #3, p.12-17 [en Russe]
21. T. A. Edison, US Patent 470,925 (1892) (issued March 15, 1892)
22. P. Schützenberger, L. Schützenberger, *Compt. Rendue* 111, 774 (1890)
23. R. Bacon, *J. Appl. Phys.* 31, 283–290 (1960)
24. C. Herring, J. K. Galt, *Phys. Rev.* 85, 1060 (1952)
25. A. P. Levitt, *Whisker Technology* (Wiley-Interscience, New York 1970)
26. A. W. Moore, A. R. Übbelohde, D. A. Young, *Brit. J. Appl. Phys.* 13, 393 (1962)

## Bibliographie

27. J. E. Brady, J. R. Holman, Fundamentals of Chemistry, 1998, 3<sup>ème</sup> édition, John Wiley & Sons, New York.
28. T. Koyama, Carbon 10, 757 (1972)
29. M. Endo, *Mecanisme de croissance en phase vapeur de fibres de carbone (The growth mechanism of vapor-grown carbon fibers)*, PhD thesis, University of Orleans, Orleans, France, (1975) (in French)
30. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Carbon 14, 133 (1976)
31. M. Endo, CHEMTECH 18 568 (1988) (Sept.)
32. M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. Kroto, A. Sarkar, Carbon 33, 873 (1995)
33. LUYCKXY. Fibres de carbone : technique de liingéniure traité matériaux non-métalliques. 1994A2210, pp. 1-16 et A2211 pp.1-14.
34. Tanaka, K., Okahara, K., Okada, M. and Yamabe, T., *Chem. Phys. Lett.*, 1992. 191, 469.
35. Tanaka, K., Sato, T., Yamabe, T., Okahara, K., Uchida, K., Yumura, M., Niino, H., Ohshima, S., Kuriki, Y., Yase, K. and Ikazaki, F., *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 223, 65
36. Okahara, K., Tanaka, K., Aoki, H., Sato, T. and Yamabe, T., *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 219, 462.
37. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic, San Diego 1995)
38. Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L526 (1994)
39. S. Iijima : *Nature*, 354, 56–58, 1991.
40. J. Gibson : *Nature*, 359, 369, 1992.
41. W. Davis, R. Slawson et G. Rigby : *Nature*, 171, 756, 1953.
42. R. Baker, M. Barber, P. Harris, F. Feates et R. Waite : *J. Catal.*, 26, 51–62, 1972.
43. R. Bacon : *J. Appl. Phys.*, 31, 283–290, 1960.
44. Z. Pan, S. Xie, B. Chang, C. Wang, L. Lu, W. Liu, W. Zhou, W. Li et L. Qian : *Nature*, 394, 631–632, 1998.
45. C.-H. Kiang, M. Endo, P. Ajayan, G. Dresselhaus et M. Dresselhaus : *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1869–1872, 1998.
46. L. Chadderton et Y. Chen : *J. Cryst. Growth*, 240, 164–169, 2002.
47. M. Endo, Y. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki et M. Dresselhaus : *Appl. Phys. Lett.*, 80, 1267–1269, 2002.
48. G. Tibbetts : *J. Cryst. Growth*, 66, 632–638, 1984.
49. M. S. Dresselhaus, J. Steinbeck, *Tanso* 132, 44–56 (1988). (Journal of the Japanese Carbon Society)
50. V. I. Kasatochkin, V. V. Korshak, Y. P. Kudryavtsev, A. M. Sladkov, I. E. Sterenberg, Carbon 11, 70 (1973)
51. S. G. Louie, chapter 6 in this volume
52. 'le carbone dans tous ses états' édité par P. Bernier et S. Lefrant, (Gordon & Breach Science) (1977).

## Bibliographie

53. K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, C. Journet, P. Bernier, L. M. de la Chapelle, O. Chauvet, S. Lefrant: Coalescence of single walled nanotubes and formation of multi-walled carbon nanotubes under high temperature treatments, *Carbon* 40,1765–1773 (2002)
54. A. Peigney: Tougher ceramics with carbon nanotubes, *Nature Mater.* 2, 15–16 (2003)
55. M. Endo, T. Momose, H. Touhara, N. Watanabe, *J. Power Sources* 20, 99 (1987)
56. A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsá, A. Rousset, *Carbon*, 39 (2001) 507-514
57. J. W. Mintmire, C. T. White, *Carbon*, 33 (1995) 893-902
58. S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 2089-2092
59. S. Berber, Y. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 4613-4616
60. Physical adsorption of xenon in open single-wall carbon nanotubes : observation of a quasi onedimensional confined Xe phase, A. Kuznetsova, J. T. Yates Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 9590-9598.
61. K. A. Williams, P. C. Eklund: Monte Carlo simulation of H<sub>2</sub> physisorption in finite diameter carbon nanotube ropes, *Chem. Phys. Lett.* 320, 352–358 (2000)
62. A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba: Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 336, 205 211 (2001)
63. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu: Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, *Nanotechnology* 13, 195–200 (2002)
64. N. Hamada, S.-I. Sawada et A. Oshiyama : *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579–1581, 1992.
65. J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, *J. Phys. Chem. Solids*, 1993, 54, 1835.
66. C. Dekker : *Physics Today*, 22–28, mai 1999.
67. Z. Yao, C. Dekker et P. Avouris : *Top. Appl. Phys.*, 80, 147–171, 2001.
68. L. Vaccarini, C. Goze, L. Henrard, E. Hern´andez, P. Bernier et A. Rubio : *Carbon*,38, 1681–1690, 2000.
69. N. Yao et V. Lordi : *J. Appl. Phys.*, 84, 1939–1943, 1998.
70. Krishnan, E. Dujardin, T. Ebbesen, P. Yianilos et M. Treacy : *Phys. Rev. B*, 58,14013–14019, 1998.
71. D. Walters, L. Ericson, M. Casavant, J. Liu, D. Colbert, K. Smith et R. Smalley : *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3803–3805, 1999.
72. Foutel-Richard : Nanotubes de carbone monofeuillets : étude des écoulements fluides dans un réacteur de synthèse par vaporisation laser continu, et utilisation dans des matériaux composites à matrice organique, Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 2003.
73. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. Razal, V. Ebron, J. Ferraris, J. Coleman, B. Kim et R. Baughman : *Nature*, 423, 703, 2003.
74. P. Bernier, A. Loiseau, W. Maser, *la recherche (paris)*, 24, 293, (1996)
75. J. Sloan, A. Kirkland, J. Hutchison et M. Green : *C.R. Physique*, 4, 1063–1074, 2003.
76. J. Chen, M. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. Rao, P. Eklund et R. Haddon : *Science*, 282, 95–98, 1998.
77. P. Serp, M. Corrias et P. Kalck : *Appl. Catal. A : General*, 253, 337–358, 2003.
78. J.-M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier et P. Ajayan : *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7935–7936, 1994.

## Bibliographie

79. R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, J. Schreiber, C. Marhic et J. Duvail : *Eur. J. Inorg. Chem.*, 610–617, 2003.
80. C. Park et R. Baker : *J. Phys. Chem. B*, 103, 2453–2459, 1999.
81. J. Luo, L. Gao, Y. Leung et C. Au : *Catal. Lett.*, 66, 91–97, 2000.
82. R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon*, 1995, 33, 925.
83. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 4613-4616.
84. M. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. Mazzoni, H. Choi, J. Ihm, S. Louie, A. Zettl et P. McEuen : *Science*, 288, 494–497, 2000.
85. S. Tans, A. Verschueren et C. Dekker : *Nature*, 393, 49–52, 1998.
86. M. Muris, N. Dufau, M. Bienfait, N. Dupont-Pavlovsky, Y. Grillet, J. P. Palmari, *Langmuir*, 2000, 16, 7019.
87. Nanotube molecular wires as chemical sensors, J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, 2000, 287, 622-625.
88. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science*, 2000, 287, 1801-1804.
89. Carbon nanotube actuators, R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science*, 1999, 284, 1340-1344.
90. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature*, 1996, 384, 147-150.
91. M. S. Dresselhaus, K. A. Williams, P. C. Eklund: Hydrogen adsorption in carbon materials, *Mater. Res. Soc. Bull.* 24, 45–50 (1999)
92. H. Chen, D. S. Sholl: Rapid diffusion of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures in single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7778–7779 (2004)
93. C. Salvador-Morales, E. Flahaut, E. Sim, J. Sloan, M. L. H. Green, R. B. Sim: Complement activation and protein adsorption by carbon nanotubes, *Molec. Immun.* 43, 193–201 (2006)
94. M. P. Mattson, R. C. Haddon, A. M. Rao: Molecular functionalization of carbon nanotubes and use as substrates for neuronal growth, *J. Molec. Neurosci.* 14, 175–182 (2000)
95. Crossed nanotube junctions, M. S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, P. L. McEuen, *Science*, 2000, 288, 494-497.
96. Field emission from carbon nanotubes for displays, J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, *Diamond and related materials*, 2000, 9, 1184-1189.
97. Nanotube molecular wires as chemical sensors, J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, 2000, 287, 622-625.
98. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science*, 2000, 287, 1801-1804.
99. Highly ordered carbon nanotubes arrays and IR detection, J. M. Xu, *Infrared Physics & Technology*, 2001, 42, 485-491.

## Bibliographie

153. M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Röhle, H. Kroto et D. Walton : *Chem. Phys. Lett.*, 338, 101–107, 2001.
154. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi et M. Kohno : *Chem. Phys. Lett.*, 360, 229–234, 2002.
155. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraiishi et H. Kroto : *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 1841–1848, 1993.
156. M. Ishioka, T. Okada et K. Matsubara : *Carbon*, 30, 975–979, 1992.
157. L. Ci, B. Wei, J. Liang, C. Xu et D. Wu : *J. Mater. Sci. Lett.*, 18, 797–799, 1999.
158. X. Zhang, A. Cao, B. Wei, Y. Li, J. Wei, C. Xu et D. Wu : *Chem. Phys. Lett.*, 362, 285–290, 2002.
159. H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida et M. Yumura : *J. Phys. Chem. B*, 105, 10453–6, 2001.
160. L. Ci, J. Wei, B. Wei, J. Liang, C. Xu et D. Wu : *Carbon*, 39, 329–335, 2001.
161. H. Cheng, F. Li, G. Su, H. Pan, L. He, X. Sun et M. Dresselhaus : *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3282–3284, 1998.
162. Chatterjee, M. Sharon, R. Banerjee et M. Neumann-Spallart : *Electrochim. Acta*, 48, 3439–3446, 2003.
163. Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi et S. Maruyama : *Chem. Phys. Lett.*, 377, 49–54, 2003.
164. J. Libera et Y. Gogotsi : *Carbon*, 39, 1307–1318, 2001.
165. Y. Jiang, Y. Wu, S. Zhang, C. Xu, W. Yu, Y. Xie et Y. Qian : *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12383–12384, 2000.
166. M. Shao, Q. Li, J. Wu, B. Xie, S. Zhang et Y. Qian : *Carbon*, 40, 2961–2973, 2000.
167. J. Calderon Moreno et M. Yoshimura : *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 741–742, 2001.
168. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration, S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 8839–8842.
169. Purification procedures of carbon nanotubes, L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, P. Bernier, *Synth. Met.*, 1999, 103, 2492–2493.
170. Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes, J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1361–1366.
171. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product and characterization, A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *App. Phys. A*, 1998, 67, 29–37.
172. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. R. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 282, 429–434.
173. Chromatography of carbon nanotubes, G. S. Duesberg, W. Blau, H. J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Synth. Met.*, 1999, 103, 2484–2485.
174. B. Z. Tang, H. Xu, *Macromolecules*, 1999, 32, 2569–2576.
175. Purification and size-selection of carbon nanotubes, J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, W. A. de Heer, A. Châtelain, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 827–831.
176. Purification of single-wall carbon nanotubes, Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, *Solid State Communications*, 1999, 112, 35–37.

## Bibliographie

177. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, 1996, 273, 483-487.
178. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. R. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 282, 429-434.
179. H. Zhu, X. Li, B. Jiang, C. Xu, Y. Zhu, D. Wu et X. Chen : *Chem. Phys. Lett.*, 366, 664-669, 2002.
180. Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography, G. S. Duesberg, M. Burghard, G. Philipp, S. Roth, *Chem. Comm.*, 1998, 435-436
181. Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes, G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 1998, A 67, 117-119.
182. S. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi, L. Valentin, B. Delley: Ozone adsorption on carbon nanotubes: the role of Stone-Wales defects, *J. Chem. Phys.* 120, 7147-7152 (2004)
183. N. Chakrapani, Y. M. Zhang, S. K. Nayak, J. A. Moore, D. L. Carroll, Y. Y. Choi, P.M. Ajayan: Chemisorption of acetone on carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 107, 9308-9311 (2003)
184. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. Rodriguez: Hydrogen storage in graphite nanofibers, *J. Phys. Chem. B* 102, 4253-4256 (1998)
185. K. Masenelli-Varlot, E. McRae, N. Dupont-Pavlosky: Comparative adsorption of simple molecules on carbon nanotubes. Dependence of the adsorption properties on the nanotube morphology, *Appl. Surf. Sci.* 196, 209-215 (2002)
186. F. H. Yang, R. T. Yang: Ab initio molecular orbital study of adsorption of atomic hydrogen on graphite: insight into hydrogen storage in carbon nanotubes, *Carbon* 40, 437-444 (2002)
187. H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel: Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite, *Phys. Rev. B* 66, 075404-1-075404-7 (2002)
188. H. Ulbricht, J. Kriebel, G. Moos, T. Hertel: Desorption kinetics and interaction of Xe with single-wall carbon nanotube bundles, *Chem. Phys. Lett.* 363, 252-260 (2002)
189. S. Berber, Y. Kwon, D. Tománek: Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613-4616 (2000)
190. N. Yao, V. Lordie: Young's modulus of single-wall carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 84, 1939-1943 (1998)
191. of electron donor states, in N-doped carbon nanotubes, *Nanolett.* 1, 457-460 (2001)
192. O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin: Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen, *Science* 266, 1683-1685 (1994)
193. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncey, N. Schramchenko, G. Hug, C. Colliex, H. Pascard: Boron nitride nanotubes, *Carbon* 36, 743-752 (1998)
194. D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato: Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles, *Carbon* 38, 2017-2027 (2000)
195. R. S. Lee, J. Gavillet, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, J.-L. Cochon, D. Pigache, J. Thibault, F. Willaime: Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration, *Phys. Rev. B* 64, 121405.1-121405.4 (2001).

## Annexe

### Annexe 1 :

Tableau 1. Caractéristique du chlorure ferrique :  $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$

Caractéristiques	Résultats
$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ (par iodométrie)	99 % min.
<b>Impuretés % maximales :</b>	
Non précipitable par $\text{NH}_4\text{OH}$ (en $\text{SO}_4$ )	0,05
Acidité libre (en HCl)	0,2
<b>Impuretés mg/kg (ppm) maximales :</b>	
$\text{PO}_4$	20
$\text{SO}_4$	50
As	5
Cu	20
Fe	50
Mn	50
N total	10
Pb	20
Zn	20

Tableau 2. Les Principales Caractéristiques de Toluène :  $\text{C}_7\text{H}_8$

Caractéristiques	Résultats
Poids Moléculaire (g/mol)	92,14
Pointe d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	110,6
Point fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	-95
Densité	0,86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (par CPG sur produit anhydre)	99,7%min.
<b>Impuretés % maximales :</b>	
$\text{H}_2\text{O}$	0,0300
<b>Impuretés mg/kg (ppm) maximales :</b>	
Résidu d'évaporation ( $100^{\circ}\text{C}$ )	5
Acidité (en HCl)	10