

Nanotubes et nanofilaments de carbone

Marc Monthioux

Résumé	Après un bref historique de la découverte des nanotubes de carbone, leurs caractéristiques structurales, leurs propriétés, leurs applications actuelles et potentielles et leurs perspectives sont rapidement données et illustrées. Il se confirme que les nanotubes sont vraisemblablement appelés à prendre une grande place dans notre futur quotidien.
Mots-clés	Nanotube, performance, record, futur.
Abstract	Carbon nanotubes and nanofilaments After a quick reminder on the history related to carbon nanotubes, their structures, properties, current and forthcoming applications and perspectives are briefly provided and illustrated. It is confirmed that carbon nanotubes are likely to hold a large place in our future daily life.
Keywords	Nanotube, performance, record, future.

Le nanotube de carbone : à la fois nano-objet et macromolécule

Après plus d'un siècle d'études passées à révéler et explorer la versatilité du carbone, la science pensait avoir fait le tour de ses possibilités structurales et texturales, unique dans le tableau de Mendeleïev. C'était sous-estimer l'inventivité de la Nature : une nouvelle famille de molécules de carbone pur, les fullerènes⁽¹⁾, dont l'empilement compact constitue de nouvelles formes allotropiques du carbone, les fullerites, fut synthétisée en 1985. Le choc fut grand au sein de la communauté scientifique qui s'attela aussitôt à en étudier toutes les perspectives physiques et chimiques et récompensa les auteurs [1] de cette belle émotion par un prix Nobel de chimie en 1996. A peine commençait-elle d'y voir un peu plus clair dans la réalité des diverses propriétés et potentialités d'applications que l'on prêtait à ces fascinantes molécules – parfois un peu rapidement, enthousiasme oblige –, que la même communauté scientifique fut soumise à un second choc, dont les effets se font ressentir encore aujourd'hui : la « découverte » des nanotubes de carbone de type multicouches (ou MWNT⁽²⁾ : « multi-walled nanotube »), c'est-à-dire dont la paroi est constituée de plusieurs graphènes⁽³⁾, en l'occurrence en disposition concentrique [2]. Ces nanotubes, qui furent trouvés pour se former systématiquement au sein du dépôt de carbone croissant sur la cathode lors de la synthèse standard de fullerènes par arc électrique, attirèrent immédiatement l'attention des physiciens qui voyaient en eux des objets nanométriques mieux adaptés que les fullerènes à leur intérêt récent et grandissant pour la nanophysique.

Le lecteur attentif aura noté les guillemets encadrant ci-dessus le mot « découverte ». C'est que ces nanotubes multiparois ne sont rien moins qu'un cas particulier de ce qui avait été appelé jusqu'alors « filaments de carbone » (sans même lui adjoindre le préfixe « nano », aujourd'hui de rigueur) par la communauté scientifique impliquée dans l'étude des matériaux carbonés. Des images de microscopie élec-

tronique à transmission (TEM) de nanofilaments de carbone peuvent en effet être trouvées dès 1958 [3], où l'aspect tubulaire et multicouches est démontré sans ambiguïté, même si la résolution ne permettait pas, à l'époque, de déterminer la disposition des graphènes relativement à l'axe d'élongation. Dès que la résolution des TEM fut suffisante [4], la typologie des MWNT apparut dans sa diversité⁽⁴⁾ (figure 1). Tous ces MWNT étaient, et sont encore aujourd'hui pour l'essentiel, préparés selon le même procédé dit de « dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyse » (CCVD), dont le principe consiste à faire craquer thermiquement ($800 < T < 1\ 300\text{ K}$) un gaz hydrocarbure en présence d'un catalyseur (un métal de transition, typiquement Ni, Co ou Fe). Et c'est bien là que réside la seule et véritable originalité de la publication de 1991 [2], qui constitue la première démonstration, d'ailleurs fortuite, de ce que des MWNT pouvaient le cas échéant se former en l'absence de catalyseur métallique. Et ce n'est déjà pas si mal.

Une séquelle de la publication de 1991 qui constitua le troisième (et dernier ?) choc devant secouer la communauté scientifique fut la découverte, véritable cette fois, des premiers nanotubes de carbone monocouches (SWNT, « single walled nanotube ») en 1993 [5-6], formés spontanément lors de synthèses par arc électrique mettant en jeu des éléments métalliques de transition. Les SWNT sont étroitement apparentés aux fullerènes en ce sens qu'ils peuvent être considérés comme des fullerènes géants et allongés, puisque manifestement constitués de deux demi-fullerènes joints par un graphène enroulé en cylindre (figure 2). Il en est de même pour les MWNT de type concentrique (la parenté apparaît moins évidente pour les MWNT de textures autres), qui peuvent être vus comme des SWNT de diamètres croissants emboîtés les uns dans les autres ainsi que des « matriochka » russes. Puisque constitués de graphènes individuels, les SWNT tendent à s'associer entre eux en développant des liaisons électrostatiques de type van der Waals pour satisfaire leurs électrons π , de même que les graphènes s'empilent dans le graphite. L'apparence spontanée des SWNT est donc d'être

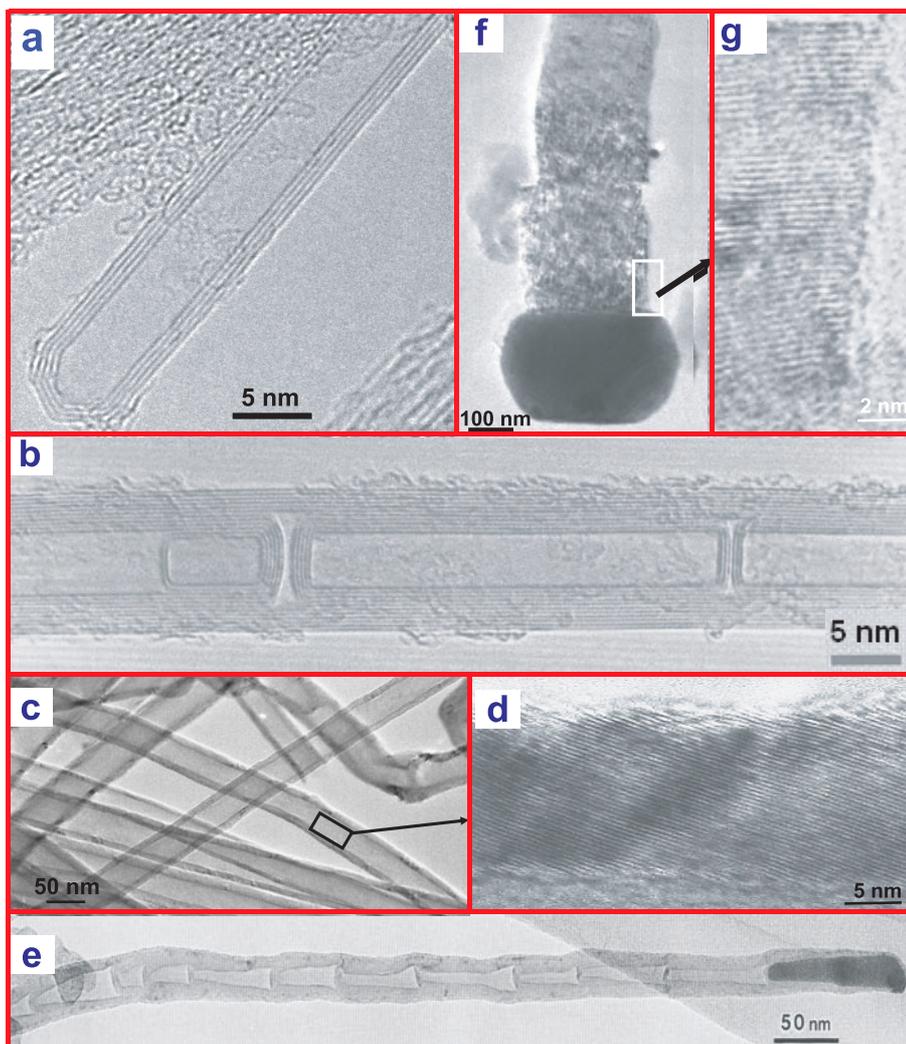


Figure 1 - Exemples de textures de nanotubes de carbone multicouches (MWNT).

a : type concentrique ; b : type concentrique, associé à une texture « bambou » (modifié de Harris [10]) ; c et d : type « arête de poisson » (clichés H. Allouche, CEMES-CNRS) ; e : type « arête de poisson », associé à une texture « bambou » (emprunté à Y. Saito [11]) ; f et g : exemples de filament de carbone à texture de type « pile d'assiettes » (« platelet ») (clichés L. Noé, CEMES-CNRS).

Il existe un continuum de textures possibles entre les types a et f-g, en fonction de l'angle d'orientation des graphènes variant de 0 à 90° par rapport à l'axe du nanofilament, de même qu'il existe un continuum pour la fréquence des graphènes en disposition perpendiculaire à l'axe pour la texture « bambou », ceux-ci pouvant aller d'inexistants à systématiques. De façon évidente, les propriétés des MWNT dépendront étroitement de leur texture (orientation générale des graphènes par rapport à l'axe) et de leur nanotexture (qualité de l'orientation mutuelle des graphènes au sein d'un ensemble de graphènes de même orientation générale).

rassemblés en faisceaux enchevêtrés de ~ 10-100 nm de diamètre au sein desquels, si leur distribution en diamètres est suffisamment étroite, ils s'ordonnent selon un empilement hexagonal compact (figure 3). Cette tendance à s'associer en faisceaux décroît très rapidement avec le nombre de graphènes croissant, et les MWNT apparaissent systématiquement comme des entités isolées dès que leurs parois sont constituées d'au moins trois graphènes.

Une source de carbone, une source d'énergie et un catalyseur

Voilà les trois ingrédients de base pour fabriquer à (presque) coup sûr des nanotubes de carbone, mono- ou multicouches (à l'exception des MWNT de cathode d'arc et ceux obtenus par « templating »⁽⁵⁾ qui se forment sans l'aide d'un catalyseur). Sur ce principe, les chercheurs ont un temps rivalisé d'imagination pour tenter de trouver une méthode alternative à la synthèse par plasma d'arc électrique, en particulier qui puisse assurer une production de masse propre

(i.e. dépourvue de sous-produits : résidus de catalyseurs, phases carbonées non tubulaires) et sélective : pulvérisation laser ou solaire, électrochimie... A ce jour, les méthodes principalement utilisées restent la CCVD dans de multiples variantes (lit fixe, lit fluidisé, et d'autres méthodes apparentées comme la dismutation de CO) et l'arc électrique. Bien que discontinue, la méthode de l'arc produit facilement des SWNT en bonnes proportions (40-60 %) alors que la première produit plus aisément et de façon contrôlée des MWNT de tous types, en jouant sur des paramètres tels que la nature du catalyseur, la proportion d'hydrogène dans la phase gazeuse, etc. La synthèse de SWNT par CCVD, bien qu'effective, reste par contre problématique car elle implique de maîtriser la taille des particules de catalyseur jusqu'à des dimensions de l'ordre du nanomètre.

Bien que les ingrédients (carbone, catalyseur, énergie) et le principe général (de type vapeur-liquide-solide, ou VLS⁽⁶⁾) de la croissance des nanotubes – SWNT et MWNT – soient généralement les mêmes (hors les méthodes sans catalyseur), les détails du mécanisme de croissance et les caractéristiques obtenues varient notablement en fonction des conditions utilisées (tableau I).

Un nano-objet de tous les records

Bien que les atomes de carbone soient engagés dans des cycles aromatiques (à cinq ou six atomes), les petits rayons de courbure mis en jeu tant dans les fullerènes que dans les nanotubes contraignent les angles de liaisons au point que, celles-ci n'étant plus dans un même plan pour un même atome, l'hybridation de ce dernier perd une partie de son caractère sp^2 au profit d'un caractère sp^3 , dans une proportion qui décroît en

raison inverse du rayon de courbure. A titre d'exemple, pour une molécule de fullerènes C_{60} de rayon 0,35 nm, la proportion de caractère sp^3 est de ~ 10 %. Pour les nanotubes, on conçoit bien que cette courbure des graphènes n'est pas sans conséquence sur les aspects de stabilité énergétique, réactivité, adsorption de surface... De façon moins intuitive, elle en a également sur les propriétés de transport électronique du fait des recouvrements partiels d'orbitales qu'elle autorise, et pour un diamètre équivalent (pourvu qu'il soit inférieur à ~ 15 nm), deux nanotubes d'hélicité différente peuvent avoir des comportements aussi différents que celui d'un métal (cas des nanotubes « armchair », voir figure 2) et celui d'un semi-conducteur à grand gap (cas d'une fraction des nanotubes « zigzag » et chiraux). C'est ce constat de versatilité étonnante, initialement théorique, qui est en grande partie à l'origine de l'engouement général pour ces nanostructures, et qui se traduit, encore aujourd'hui, par le rythme annuel tout à fait inhabituel de plusieurs milliers de publications touchant aux nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone en France et en Europe

En perpétuant une tradition bien ancrée de recherche sur les matériaux en carbone, comme en témoigne l'existence du Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC) depuis près d'un demi-siècle^(a), la recherche sur les nanotubes de carbone en France est très active. Une quarantaine de laboratoires, essentiellement académiques et accompagnés de quelques industriels, travaillent dans tous les domaines touchant aux nanotubes de carbone, rassemblés au sein d'un Groupement de Recherche du CNRS créé en 1998. En proportion des quelques 200 laboratoires européens (sur 25 pays) impliqués dans le domaine, recensés lors d'une tentative (échouée) de création de Réseau d'excellence européen lors du premier appel d'offres du 6^e Programme-cadre en 2002, la France apparaît comme le poids lourd de l'Europe sur le sujet, du moins en moyens humains sinon en moyens budgétaires alloués (palme largement remportée par l'Allemagne, au niveau des nanotechnologies dans leur ensemble). Depuis 2004, sous l'impulsion du CNRS, les laboratoires français évoluent désormais dans une structure de Groupement de Recherche similaire, mais ouverte cette fois à tous les partenaires européens qui le souhaitent, tant universitaires qu'industriels (GdR-E n° 2756 CNRS NANO-E^(b)).

Paradoxalement, les programmes européens en cours focalisés sur les nanotubes de carbone sont rares, révélant en cela une frilosité des industriels européens – et en particulier français – dont le partenariat a fait défaut de façon fatale aux tentatives de projets qui auraient pu être proposés à Bruxelles. Cette frilosité, que l'on ne rencontre guère aux États-Unis ou au Japon (verrait-on en France une société se créer autour d'un projet d'ascenseur spatial (voir note (7)) ?), est cause que les rares entreprises impliquées dans la fabrication et la commercialisation des nanotubes sont des émanations (« spin-offs ») de laboratoires publics (Nanoledge à Montpellier, Nanocyl à Namur...).

De tous les campus de France, celui de Toulouse présente sans doute la « task force » (pardonnez l'anglicisme) la plus importante, avec quelques 45 chercheurs (permanents, doctorants, post-doctorants) répartis sur huit laboratoires aux activités très complémentaires (synthèse, caractérisation, transformation, propriétés, transfert d'échelle) qui se retrouvent dans un Réseau Nanotube toulousain^(c). Auteur de quelques belles premières (croissance *in situ*, nanotubes hybrides...), la recherche toulousaine abrite également la genèse d'un réacteur pilote de synthèse en masse de nanotubes (multicouches pour l'instant) sous partenariat avec Arkema (ex-Atofina), déjà capable de produire plus d'un kg/jour^(d), et sur la base duquel une unité de production de 10 t/an a été bâtie à Lacq (Pyrénées-Atlantique). Une telle capacité de production est unique en Europe, et l'une des rares dans le monde.

(a) François Béguin, CMRD-CNRS, Orléans. Courriel : beguin@cnsr-orleans.fr

(b) Annick Loiseau, LEM-ONERA, Châtillon. Courriel : annick.loiseau@onera.fr

(c) Marc Monthioux, CEMES-CNRS, Toulouse. Courriel : marc.monthioux@cemes.fr

(d) Philippe Serp, LCCFP-ENSIACET. Courriel : Philippe.Serp@ensiacet.fr

Mais l'électronique n'est pas le seul domaine où les caractéristiques ou le comportement des nanotubes de carbone sont remarquables. Le *tableau II* en fournit un état non exhaustif, et s'il ne fallait donner qu'un exemple comparatif, celui des propriétés mécaniques parle de lui-même (*figure 4*). Néanmoins, comme souvent, les propriétés record mentionnées dans le *tableau II* ne valent que pour les nanotubes ayant les caractéristiques idéalement adéquates. Ainsi, la surface spécifique ultime de $\sim 2\,700\text{ m}^2/\text{g}$ ne sera atteinte que pour des SWNT isolés (non en faisceaux) et ouverts, les propriétés mécanique, thermique ou électronique ultimes ne seront atteintes que pour des tubes de l'hélicité appropriée, et/ou exempts de défauts structuraux, d'impuretés adsorbées, etc. C'est pourquoi une grande attention est portée aux recherches sur la synthèse et les méthodes de post-traitement de sélection, de purification, de fonctionnalisation...

Une mode passagère, ou les prémices d'une ère du carbone ?

L'exemple récent des fullerènes – tant de magnifiques travaux de recherche, tant d'investissement à travers le monde, et si peu d'applications effectives au bout du compte – a déjà pu faire craindre ici ou là qu'il puisse en être de même pour les nanotubes de carbone. C'est oublier que les nanotubes présentent des facteurs de forme et un foisonnement de textures et de structures qui sont sans commune mesure avec ceux des fullerènes. Pourtant, si nous sommes encore loin de l'ascenseur spatial évoqué par certains journaux scientifico-médiatiques⁽⁷⁾, les réalisations commerciales ou prototypes de systèmes incorporant des nanotubes de carbone émer-

gent de tous côtés. Bien sûr, les applications concernées sont celles qui s'accrochent de l'état d'avancement actuel dans la qualité du matériau et de sa production, et de son coût. Typiquement, ce sont les applications concernant les MWNT de préférence aux SWNT, et/ou celles nécessitant

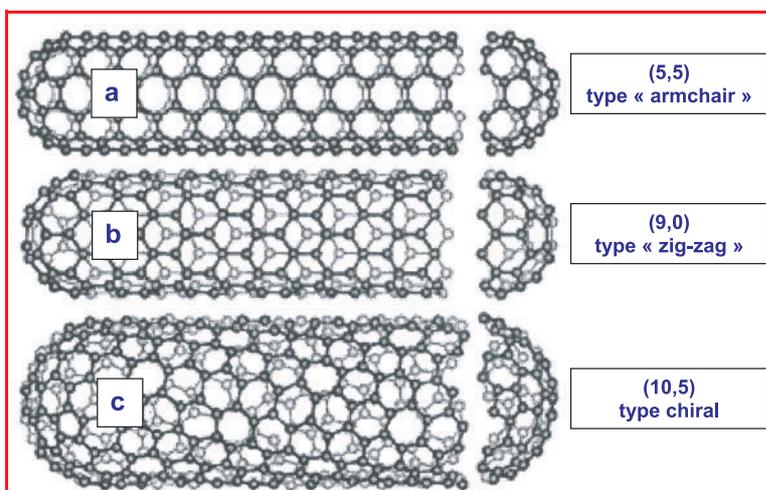


Figure 2 - Les trois types de structures de nanotubes de carbone monocouches (modifiés de Dresselhaus *et al.* [12]).

La notion de nanotexture telle que définie pour les MWNT (*figure 1*) n'ayant plus guère de sens, les propriétés des SWNT dépendent de leur qualité structurale (présence éventuelle de défauts dans le réseau hexagonal), de leur diamètre et de leur hélicité (disposition des rangées d'hexagones par rapport à l'axe). La nomenclature à deux indices (universellement adoptée), qui correspond aux coordonnées, dans le graphène plan et selon les deux axes de la maille du réseau, du premier hexagone devant se superposer à un hexagone-origine pour donner le tube considéré, est due à Hamada [13]. En a et b, les deux nanotubes possèdent un plan de symétrie et sont donc achiraux. Le type de nanotube (« armchair » et « zigzag ») fait référence à la disposition des atomes dans la section du nanotube.

Tableau I - Essai de tableau synoptique de corrélations entre diverses conditions de la formation/croissance de nanotubes (et nanofilaments) de carbone et certaines caractéristiques morphologiques et texturales de ceux-ci.

(a) cas de la CCVD par exemple ; (b) cas du plasma d'arc par exemple ; (c) la texture « platelet » nécessite généralement des tailles de particules > 50 nm ; (d) la présence du substrat agit ici à travers son interaction vis-à-vis des particules, supposée forte pour des tailles nanométriques (< 3 nm), et donc capable de les empêcher de quitter la surface du substrat.

		Température croissante... ...et état physique du catalyseur →			Substrat (pour catalyseur à l'état solide ou fondu)		Gradient thermique	
		solide (cristallisé) (a)	liquide (nanoparticules fondues) (a)	liquide (condensation d'atomes) (b)	oui (d)	non	faible	fort
Taille des particules de catalyseur	< ~ 3 nm	SWNT	SWNT	?	Croissance par la base	Croissance par le sommet	Tubes longs	Tubes courts
	> ~ 3 nm	MWNT (tous types) nanofibre « platelet » (c)	c-MWNT (concentrique)	SWNT	Croissance par le sommet			
Diamètres des nanotubes		homogènes ou hétérogènes (imposés par la taille des catalyseurs)		homogènes (indépendants de la taille des catalyseurs)				
Nanotube/particule		un nanotube par particule		plusieurs SWNT par particule				

Tableau II - Quelques propriétés des nanotubes.

Les chiffres et texte en caractères droits se rapportent aux SWNT (S), ceux en italique se rapportent aux MWNT (M). Les données entre crochets sont calculées, les autres sont mesurées (pour des nanotubes isolés, sauf indications contraires). L'auteur tient à disposition des lecteurs les références d'où sont tirées les différentes valeurs.

Propriétés		Valeurs mesurées ou [calculées]	Commentaires
Diamètre externe	S M	0,4 < 1,4 nm < [2,5] > 1,3 nm	. Nano-objet ou macromolécule ?
Longueur	S M	~ μm ~ μm au cm	. Facteurs de forme record , de 10 ³ à 10 ⁵
Surface spécifique	S M	[~ 2 700 m ² /g] < 1 300 m ² /g	. Record (pour les SWNT ouverts, où les surfaces internes et externes sont accessibles)
Résistance (tension)	S M	~ 45 GPa ~ 150 GPa	. Record . Pour des MWNT concentriques parfaits
Module (tension)	S M	1-1,3 TPa ~ 1 TPa	. Record (indépendant du diamètre quand > 1 nm)
Déformation à rupture	S M	[> 40 %] ?	. Record (procure la plus haute résilience)
Module (flexion)	S M	[20 keV.Å] de 1,2 TPa... ... à 0,2 TPa 3-30 GPa	. Pour un SWNT (10,10) . Pour diamètre < 8 nm . Pour diamètre > 30 nm . Pour MWNT à défauts
Stabilité thermique	S M	< ~ 2 100 K > ~ 3 200 K	. En fonction des conditions de pression . Record
Résistivité électrique	S M	10 ⁻³ -10 ⁻⁴ Ω.cm ~ 10 Ω.cm 10 ⁻⁴ Ω.cm	. SWNT métalliques. Un record pour une molécule unique. . SWNT semi-conducteur . En fonction de la structure, de la texture...
Conductance électrique	S M	? 10 ⁻⁹ kΩ ⁻¹	. Balistique (SWNT métalliques) = indépendante de la longueur . Balistique (pour MWNT parfaits)
Supra-conductivité	S M	Oui Non ?	. SWNT métallique. Dépend du type de contact, de la température, de la longueur...
Émission électronique	S M	10 ⁷ A/cm ² 10 ⁶ A/cm ² à 10 ⁸ A/cm ²	. Pour des films de SWNT. Record (> cuivre) . MWNT parfaits, concentriques, alignés, ouverts . MWNT parfaits, concentriques, alignés, fermés
Magnéto-résistance	S M	Positive ou négative	. Dépend du courant, de la température, et du champ magnétique
Conductivité thermique	S M	~ 6 000 W/mK ≤ 2 000 W/mK	. Record ~ deux fois plus que le diamant . ≤ graphite

peu de produits et pour lesquelles une forte valeur ajoutée peut absorber le surcoût de post-traitements (sonde pour microscope à force atomique, capteurs chimiques, source électronique pour microscopes, fils chirurgicaux), celles pour lesquelles la présence d'impuretés et les défauts structuraux n'ont qu'un effet limité (cathodes de générateurs portables de rayons X, écrans plats...), celles pour lesquelles la fabri-

cation de masse pour un certain type de nanotube est déjà ou est en passe d'être maîtrisée (supports de catalyseur, charges de polymères pour peinture électrostatique...). Des dizaines d'autres n'en sont encore qu'au stade de l'étude, parmi lesquelles on peut raisonnablement escompter des applications à terme : renfort de composites à matrices diverses, composants de nano-électroniques (transistors, diodes, commutateurs...) et d'électrodes (piles, super-condensateurs...)... Beaucoup sont en fait en butte au coût encore prohibitif des nanotubes (~ 50 000 €/kg pour des SWNT bruts, et ~ 300 000 €/kg pour des SWNT purifiés, à opposer à seulement ~ 55 \$/kg pour certains MWNT⁽⁸⁾), ou à certaines caractéristiques rédhibitoires (mélange de SWNT d'hélicités diverses, présence d'impuretés difficilement éliminables, faible réactivité de surface nuisible à la qualité du contact matriciel...).

Et après ?

L'Homme étant inventif par nature, de nouvelles perspectives pour de nouvelles applications vont certainement continuer de se déclarer. L'accès à certaines applications jusqu'alors interdites deviendra possible grâce aux avancées réalisées. Elles seront aidées en cela par une amélioration de la qualité des produits, de leur spécificité, et une baisse inéluctable des coûts. En cinq ans, le prix de vente des nanotubes bruts de type SWNT a diminué d'un facteur ~ 10. Cette tendance devrait se poursuivre, voire s'accroître, compte tenu des efforts réalisés de par le monde vers la production de masse. L'élargissement des possibilités se poursuivra également par un recours à des nanotubes « de deuxième génération » : nanotubes double-couche, dont la synthèse préférentielle est déjà possible à l'échelle du laboratoire [7] et qui pourrait offrir le meilleur compromis aux nécessités des composites, en permettant une fonctionnalisation du tube externe favorable à une adhésion adéquate à la matrice tout en gardant l'intégrité structurale du tube interne ; nanotubes hybrides, pour lesquels des phases étrangères sont insérées dans la cavité [8] ; nanotubes hétérogènes, dont tout ou partie des atomes de carbone du réseau graphénique sont substitués par des hétéroatomes (tels que N, B...) [9]. Pour ces derniers, par l'interaction entre le tube et l'hétérophase qu'il contient, ou par la modification de structure électronique induite par les hétéroatomes de substitution, des propriétés exacerbées voire nouvelles (supraconductivité, magnétisme...) peuvent être rêvées, ce qui ouvre en définitive un champ d'actions et de perspectives qui a de quoi étourdir le scientifique le plus blasé.

Un fait, un seul, cependant pourrait venir perturber profondément cette dynamique, qui serait la démonstration de la toxicité des nanotubes de carbone pour la santé humaine ou l'environnement. Les travaux afférents sont en cours, et il est encore trop tôt pour prêter une oreille complaisante aux quelques rapports alarmistes et manichéens qui circulent déjà sur les dangers des nanomatériaux en général. Les nanotubes de carbone, au moins, partent avec l'avantage d'une certaine biocompatibilité chimique. Restent les effets de leur facteur de forme, de leur fonctionnalisation éventuelle...

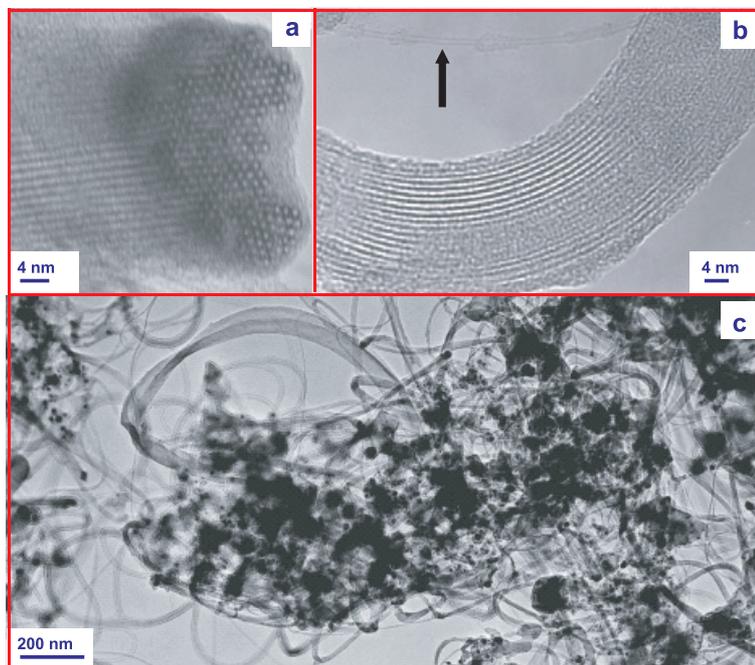


Figure 3 - Exemples de SWNT individuel (flèche) et en faisceaux, ceux-ci étant vus transversalement (a) ou longitudinalement (b) (clichés TEM).

Le cliché en (c), à faible grandissement, illustre la multiplicité des phases rencontrées dans les échantillons bruts de synthèse par arc (faisceaux de nanotubes, coques polyaromatiques de carbone, carbone amorphe, particules de catalyseur...).

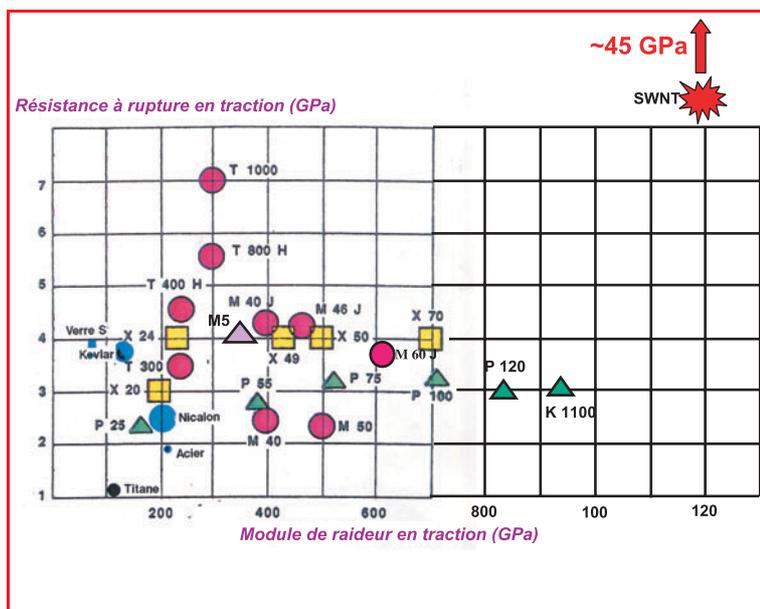


Figure 4 - Graphe des propriétés mécaniques en traction pour les principales fibres existantes, tous matériaux confondus.

Entre les meilleures résistances à rupture, détenues par les fibres de carbone ex-polyacrylonitrile (symboles ronds rouges), et les meilleurs modules de raideur atteints par les fibres de carbone ex-bras anisotropes (triangles verts), seuls les nanotubes offrent les deux propriétés à la fois, tout en atteignant des performances record.

Pour en savoir plus

- *Materials Today*, numéros d'octobre et novembre **2004**.
- Numéro spécial *Advances in Carbon Nanotubes*, *Materials Research Society Bulletin*, **2004**, 29(4).
- *Handbook of Nanotechnology*, Bhushan (ed), Springer Verlag, Berlin, **2004**.
- Numéro spécial *Carbon Nanotubes: the Present State*, *Carbon*, **2002**, 40(10).
- Numéro spécial *Carbon Nanotubes*, *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 35(13).
- Dossier « Les nanotubes », *Pour la Science*, février **2001**.
- *Carbon Nanotubes and Related Structures*, P.J.F. Harris (ed), Cambridge University Press, **1999**.
- *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund (eds), Academic Press, **1996**.

Certes, tous les espoirs mis dans les nanotubes de carbone ne seront pas satisfaits. Mais rappelons ici ce que disait Fontenelle : « *Il est vrai que l'on ne peut trouver la Pierre Philosophale. Mais en la cherchant, on trouve de fort beaux secrets que l'on ne cherchait pas.* »⁽⁹⁾ C'est justement ainsi qu'ont été formés et découverts les premiers nanotubes monocouches [5-6], au cours d'expériences visant initialement à remplir des nanotubes multicouches de métaux de transition. Le carbone pourrait donc bien réserver encore quelques surprises.

Notes

- (1) Voir la *figure 5* de l'article de J.-B. Donnet, p. 116 dans ce numéro.
- (2) Tous les acronymes seront donnés dans leur version anglaise, pour référence plus aisée à la littérature scientifique essentiellement anglophone.
- (3) Graphène : nom donné au feuillet individuel d'épaisseur mono-atomique constitutif du graphite, que les physiciens voient comme un pavage hexagonal d'atomes de carbone d'hybridation électronique sp^2 , et que les chimistes voient comme une couche polyaromatique plane.
- (4) Le mot « nanotube » est utilisé ici dans son expression la plus large pour désigner un filament creux, qu'il y ait ou non des graphènes transverses obturant de loin en loin la cavité (comme dans la texture bambou, cf. *figure 1*).
- (5) Cf. l'article de C. Vix-Guterl *et al.*, p. 124. Cette méthode consiste à obtenir des nanotubes en recouvrant de carbone par CVD les parois des pores en canaux d'une préforme généralement inorganique. La méthode produit des nanotubes purs et ouverts, mais ne pourra jamais prétendre à la production de masse.
- (6) La croissance VLS implique la coexistence d'une phase vapeur au sens large (l'hydrocarbure source dans le cas de la CCVD, le plasma en cours de condensation pour l'arc électrique), d'une phase plus ou moins liquide (le catalyseur, qui doit notamment être capable de « solubiliser » des atomes de carbone dans la zone chaude du réacteur, puis de les

expulser, par exemple lorsque le gradient thermique décroissant fait diminuer la solubilité du carbone dans le métal), et d'une phase solide (le nanotube en construction).

- (7) En effet, seuls les nanotubes de carbone possèdent potentiellement la résistance suffisante pour constituer un câble capable de ne pas se rompre sous son propre poids pour des longueurs allant de la surface de la Terre à une station orbitale. Cette vision semble relever du domaine de la science-fiction, ce qui n'a pas empêché la création d'une société ayant fait de ce projet son fer de lance (LiftPort Carbon Inc., Washington, E.-U.).
- (8) Exemples de prix de vente pris respectivement chez Nanolegde (France), Nanocarlab (Russie) et Applied Sciences Inc. (Ohio, États-Unis).
- (9) *Les Dialogues d'Artémise*, Bernard de Fontenelle (1657-1757).

Références

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C_{60} Buckminsterfullerene, *Nature*, **1985**, 318, p. 162.
- [2] Iijima S., Helical microtubules of graphite carbon, *Nature*, **1991**, 354, p. 56.
- [3] Hillert M., Lange N., The structure of graphite filaments, *Zeitschr. Kristall.*, **1958**, 111, p. 24.
- [4] Oberlin A., Endo M., Koyama T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J. Cryst. Growth*, **1976**, 32, p. 335.
- [5] Iijima S., Ichihashi T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, **1993**, 363, p. 603.
- [6] Bethune D.S., Kiang C.H., deVries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Bayers R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic layers, *Nature*, **1993**, 363, p. 605.
- [7] Flahaut E., Laurent C., Peigney A., Double-walled carbon nanotubes in composite powders, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2003**, 3, p. 151.
- [8] Monthioux M., Filling single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **2002**, 40, p. 1802.
- [9] Lee R.S., Gavillet J., Lamy de la Chapelle M., Loiseau A., Cochon J.-L., Pigache D., Thibault J., Willaime F., Catalyst-free synthesis of boron nitride single wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration, *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, p. 121405.1.
- [10] *Carbon Nanotubes and Related Structures*, P.J.F. Harris (ed), Cambridge University Press, **1999**.
- [11] Saito R., Nanoparticles and filled nanocapsules, *Carbon*, **1995**, 33, p. 979.
- [12] *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund (eds), Academic Press, **1996**.
- [13] Hamada N., Sawada S.I., Oshiyama A., New one-dimensional conductor, graphite microtubules, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, p. 1579.

**Marc Monthioux**

est directeur de recherche CNRS au CEMES*, consultant et éditeur de la revue *Carbon* (Elsevier).

* Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales (CEMES), Groupe NanoMat, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4.
Tél. : 05 62 25 78 86. Fax : 05 62 25 79 99.
Courriel : marc.monthioux@cemes.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)
Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

