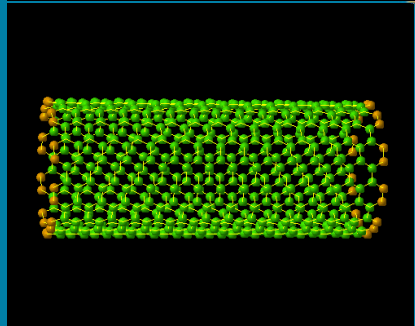
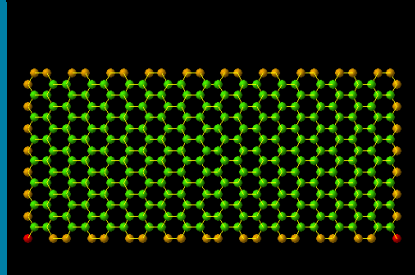
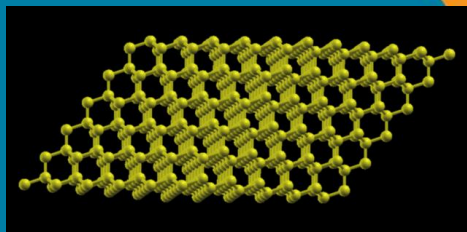


Département de Physique

Master : Matériaux Avancés et Energies Renouvelables



Nanomatériaux à base de carbone

Abdelhai Rahmani

Année universitaire 2019-2020

Les formes allotropiques du carbone:

- Le graphite
- Le diamant
- Les fullerènes

Les Nanotubes de carbone :

- Structure et caractérisation
- Méthodes et mécanismes de synthèse
- Propriétés des nanotubes de carbone
- Applications des nanotubes de carbone

LE CARBONE : DEPUIS L'ANTIQUITÉ

I																XVIII																			
1	II										XIII					XIV	XV	XVI	XVII	2	He														
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
11	Na	12	Mg	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Uun	111	Uuu	112	Uub	113	Uuq	114	Uuq	115	Uuh	116	Uuh	117	Uuo	118	Uuo
				6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																
				7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																
cité				EDUFLAS				élément solide				élément liquide				élément gazeux				élément artificiel				Credits											

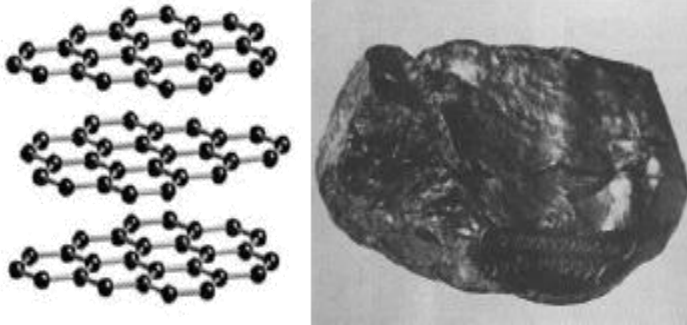
- ✓ 0.2% en masse de l'environnement terrestre,
- ✓ $Z = 6$, configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$,
- ✓ Trois hybridations différentes, sp^1 , sp^2 et sp^3 ,
- ✓ Chimie organique, bio-chimie, vie sur terre,

NANOSTRUCTURES CARBONÉES

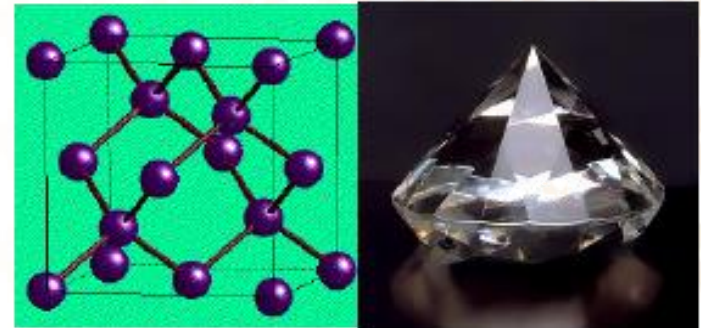
Les principales formes du Carbone

Jusqu'en 1985, le carbone est connu sous 2 formes :

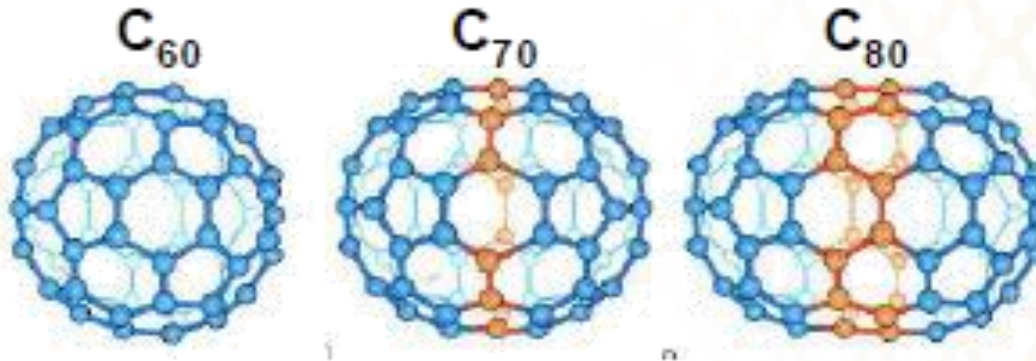
Graphite



Diamant



1985 : Kroto et al. identifient le C_{60} après l'avoir synthétisé fortuitement



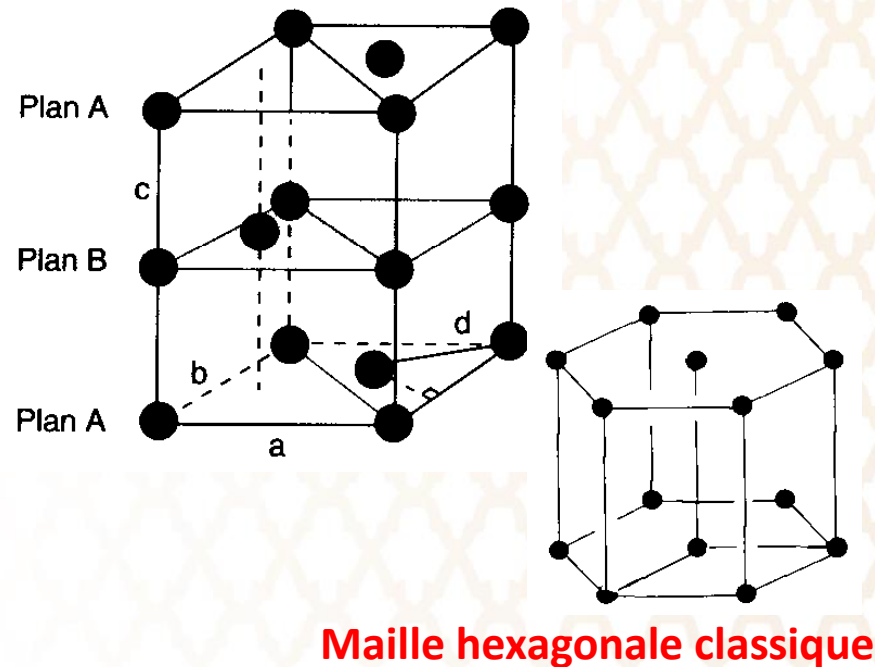
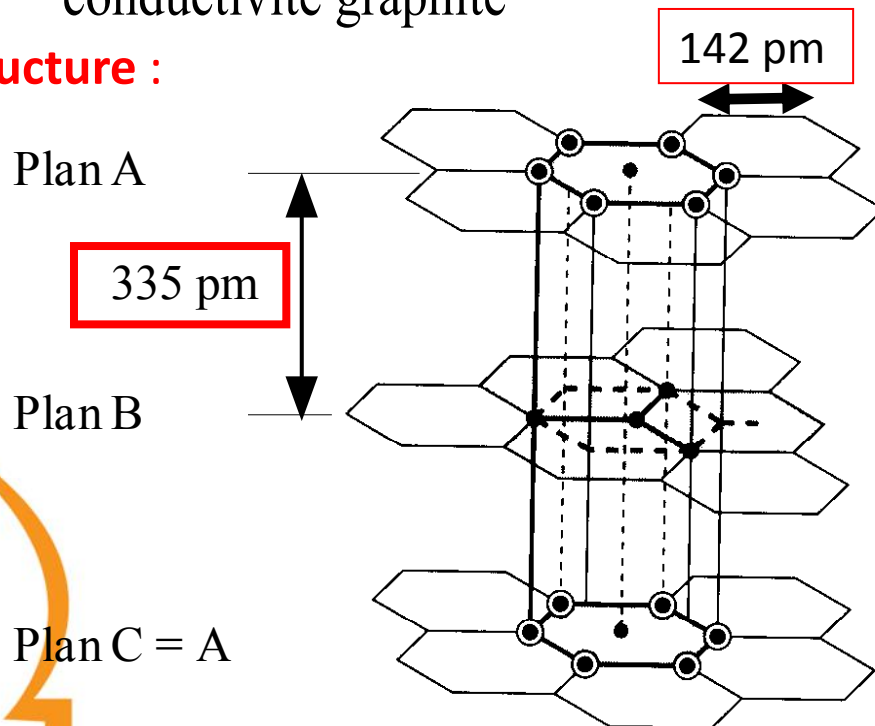
NANOSTRUCTURES CARBONÉES: GRAPHITE

Propriétés :

- Le graphite est assez friable.
- Le graphite est conducteur moyen (électrodes en graphite).

$$\frac{\text{conductivité métaux usuels}}{\text{conductivité graphite}} \approx 10^3 \text{ à T ambiante}$$

Structure :



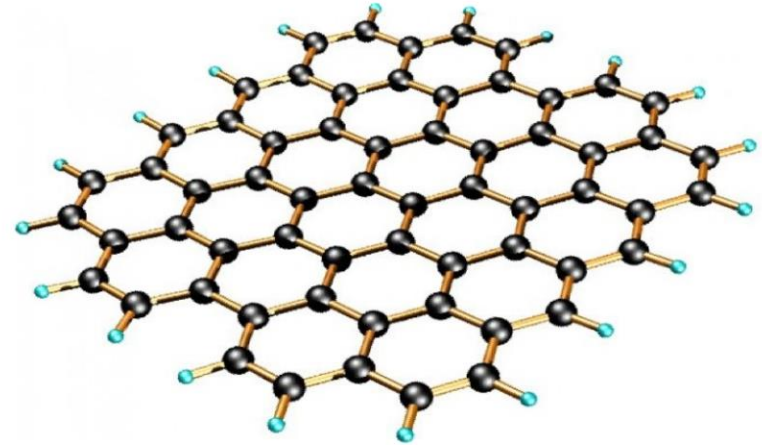
- Liaisons C-C dans un feuillet : type **covalent** \Rightarrow cristal covalent
- Liaisons entre feuillets : type **Van der Waals** \Rightarrow cristal fragile

NANOSTRUCTURES CARBONÉES: GRAPHÈNE

Est une seule feuille constituée d'atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal.

Structure :

- les liaisons entre les atomes de carbone sont des liaisons covalentes avec une distance intermoléculaire $a=1,42\text{\AA}$.
- La structure cristallographique du graphène ne se présente pas sous forme de réseau de Bravais, mais elle est considérée comme un réseau triangulaire avec une base de deux atomes par maille.



Propriétés :

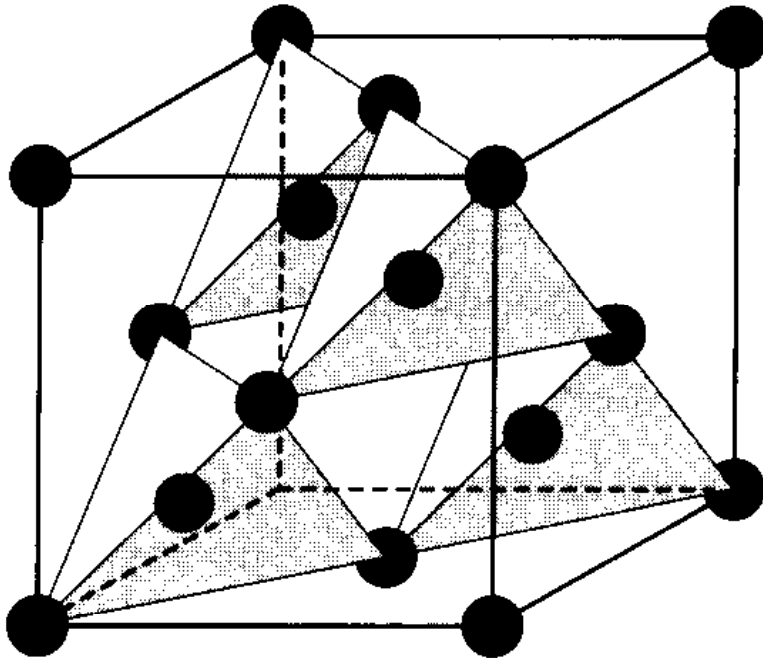
- Le graphène est un semi-conducteur à gap nul avec une mobilité électronique qui peut atteindre $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ à basse température (entre 10 et 100 K).
- Un mono-feuillet de graphène sans défaut présente alors un module de Young de 1,0 TPa et une résistance intrinsèque de $42\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.
- La conductivité thermique d'un feuillet de graphène exfolié déposé sur un substrat SiO_2 est de $600\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

NANOSTRUCTURES CARBONÉES : DIAMANT

Propriétés :

- Dureté élevée (raye quasiment tous les autres cristaux).
- Bon isolant électrique : $\frac{\text{conductivité métaux usuels}}{\text{conductivité diamant}} \approx 10^{20}$ à T ambiante
- Diamagnétique (pas d'électrons célibataires).

Structure : Réseau cubique à faces centrées



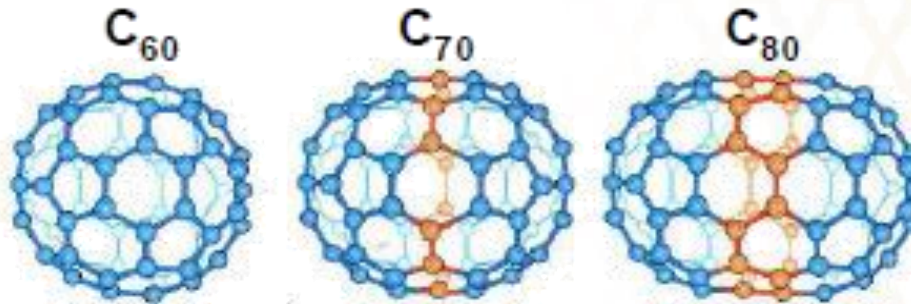
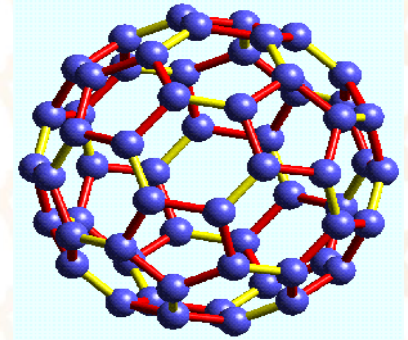
- ❖ 8 atomes de C aux sommets du cube
- ❖ 6 atomes de C au milieu de chaque face
- ❖ 4 atomes internes, entourés par 4 voisins organisés en tétraèdre

NANOSTRUCTURES CARBONÉES: FULLERÈNES

Fullerènes : molécules de structure fermée sous forme d'une sphère quasi parfaite de 0.7 nm de Diamètre, composées d'hexagones en nombre pair et de **douze pentagones isolés**; le composé le plus stable est constitué de 60 atomes de carbone avec 20 cycles hexagonaux. (aussi appelé "Buckminster Fullerene" en référence à l'architecte Buckminster Fuller

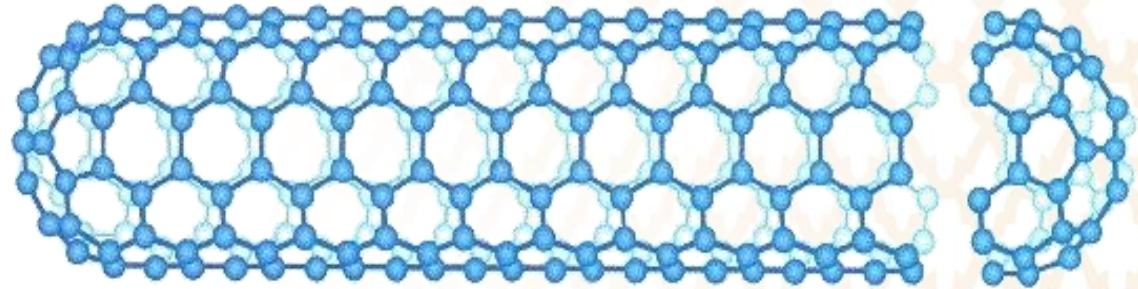
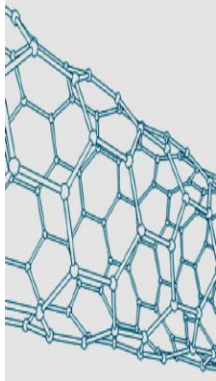
1985 : Kroto et al. identifient le C_{60} après l'avoir synthétisé accidentellement et obtiennent le prix Nobel pour cette découverte en 1996,

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



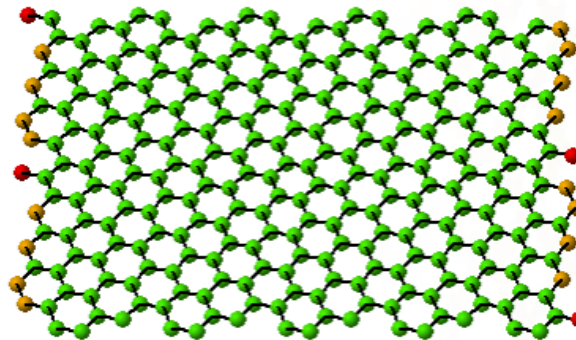
NANOSTRUCTURES CARBONÉES: NANOTUBES ET DÉRIVÉS

1991 : *S. Iijima* identifie des nanotubes de carbone dans ses synthèses visant à fabriquer des C_{60} en masse (synthèse par arc électrique)

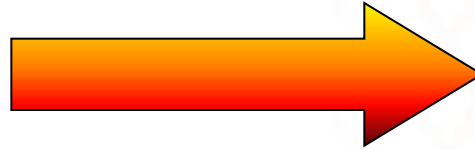
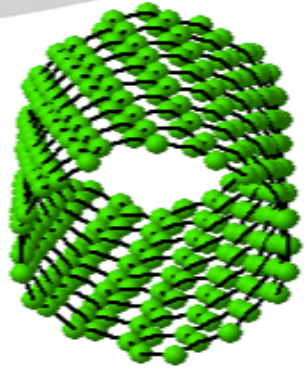


2004: Synthèse du graphène: Plan 2D

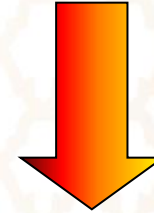
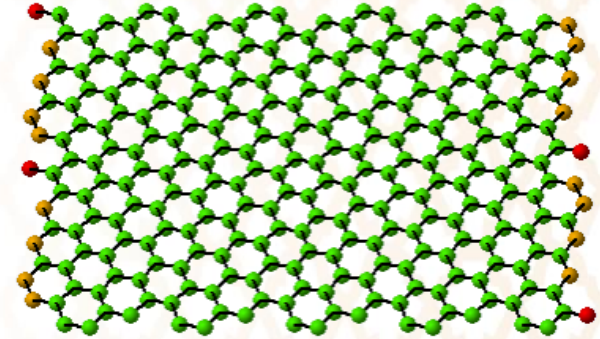
Feuille de Graphène



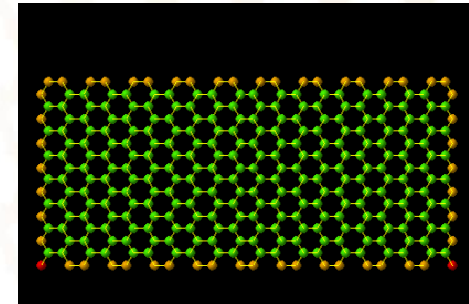
NANOTUBE DE CARBONE: STRUCTURE



Feuille de Graphène

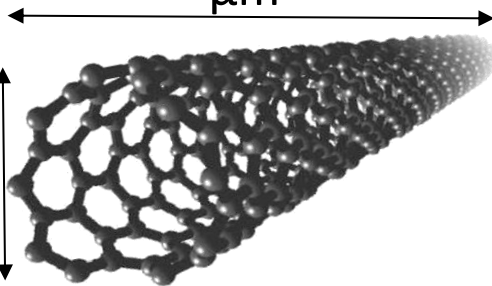


Enroulée sur elle-même



✓ Longueur: de 100 nm à 5 μm .

$\sim \mu\text{m}$



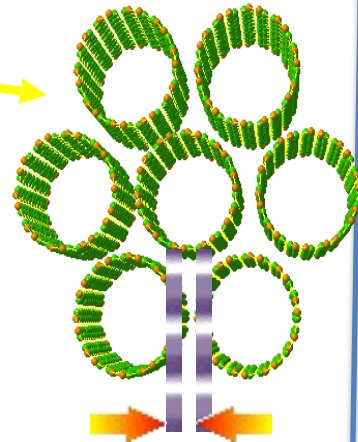
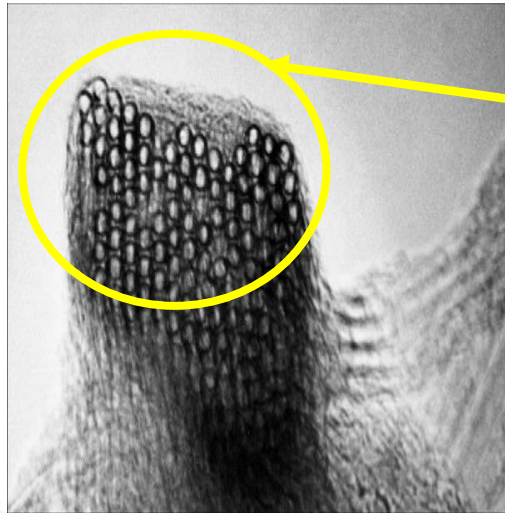
\sim

nm

NANOSTRUCTURES CARBONÉES: NANOTUBES ET DÉRIVÉS

Organisation des nanotubes

Organisation en Faisceau



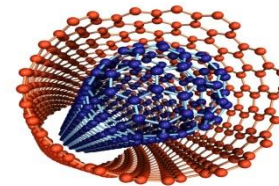
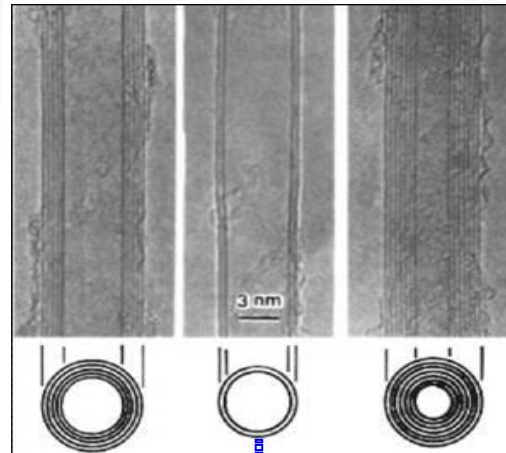
3.4 Å

Représentation
schématique

Cliché du microscope
électronique à
transmission

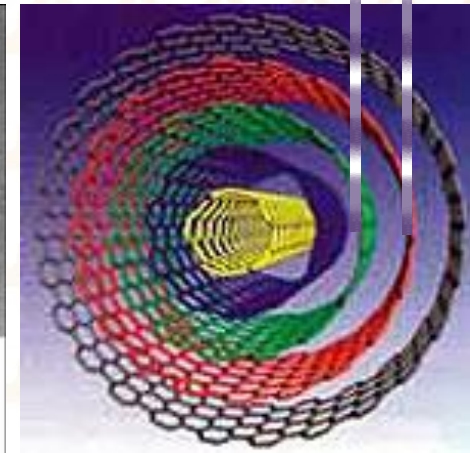
Emboîtement coaxial des nanotubes

Image TEM



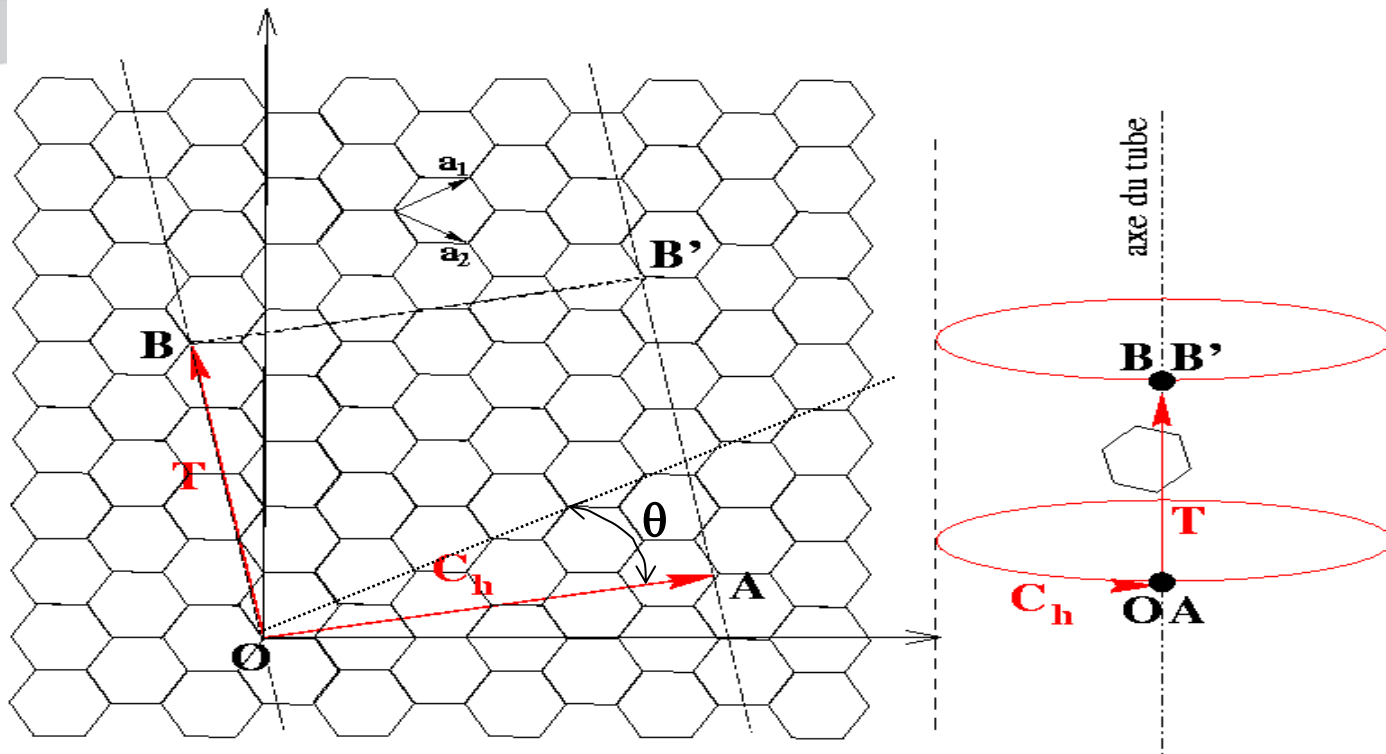
Nanotube de carbone à double paroi

3.4 Å



Représentation
schématique

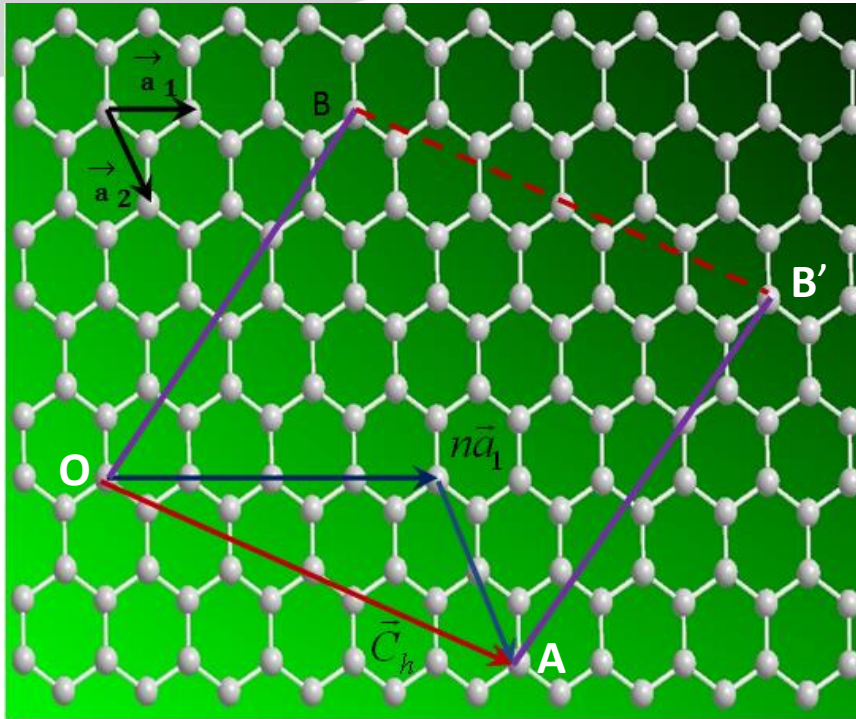
NANOTUBE DE CARBONE: STRUCTURE



Règles d'enroulement

- O et A deux points équivalents du réseau hexagonal.
- On découpe la bande perpendiculaire à OA .
- On enroule en faisant coïncider O et A (axe $\perp OA$).
- Le nanotube est caractérisé par les coordonnées (n,m) de A dans la base (a_1, a_2) .

NANOTUBE DE CARBONE: PARAMÈTRES STRUCTURAUX



➤ $OAB'B \Rightarrow$ maille élémentaire.

★ Nombre d'atomes/maille

$$N_C = 4(n^2 + m^2 + nm) / d_R$$

Avec $d_R = \text{PGCD}(2n+m, 2m+n)$

Un SWCNT est caractérisé par:

★ vecteur chiral

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$$

Avec $0 \leq m \leq n$

$$\vec{C}_h = \vec{OA} = 2\pi \cdot \vec{R}$$

$$\theta = \arccos \left[\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right]$$

★ Diamètre

$$D = \frac{1}{\pi} d_{cc} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}$$

Avec $d_{cc} = 1,44 \text{ \AA}$ est la distance C-C

NANOTUBE DE CARBONE: PARAMÈTRES STRUCTURAUX

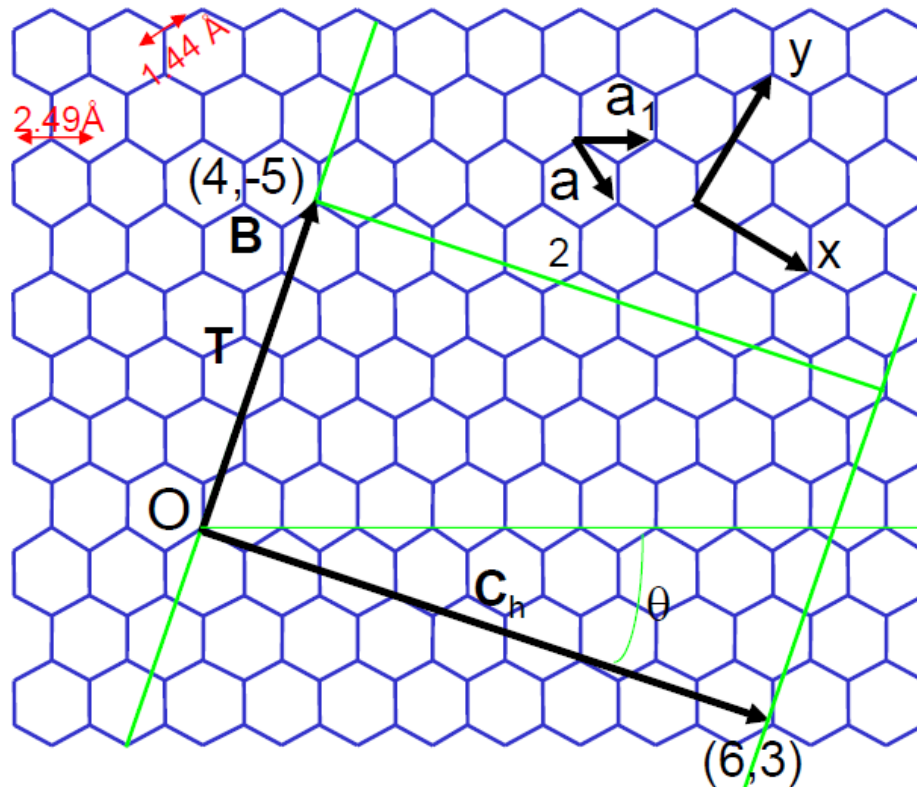
Vecteur translationnel: (perpendiculaire au vecteur chiral)

$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$, où t_1 et t_2 sont fonction de n et m

$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$$

$$\rightarrow t_1(2n+m) + t_2(2m+n) = 0$$



$\mathbf{T} = \mathbf{OB}$

$B = 1^{\text{er}}$ point du réseau graphène par lequel passe la droite $\perp \mathbf{C}_h$

$\rightarrow t_1$ et t_2 n'ont pas d'autre diviseur commun que 1

$$\rightarrow t_1 = -(2m+n)/d_R$$

$$t_2 = (2n+m)d_R$$

$$d_R = \text{PGCD}(2m+n, 2n+m)$$

N nombre d'hexagones par maille

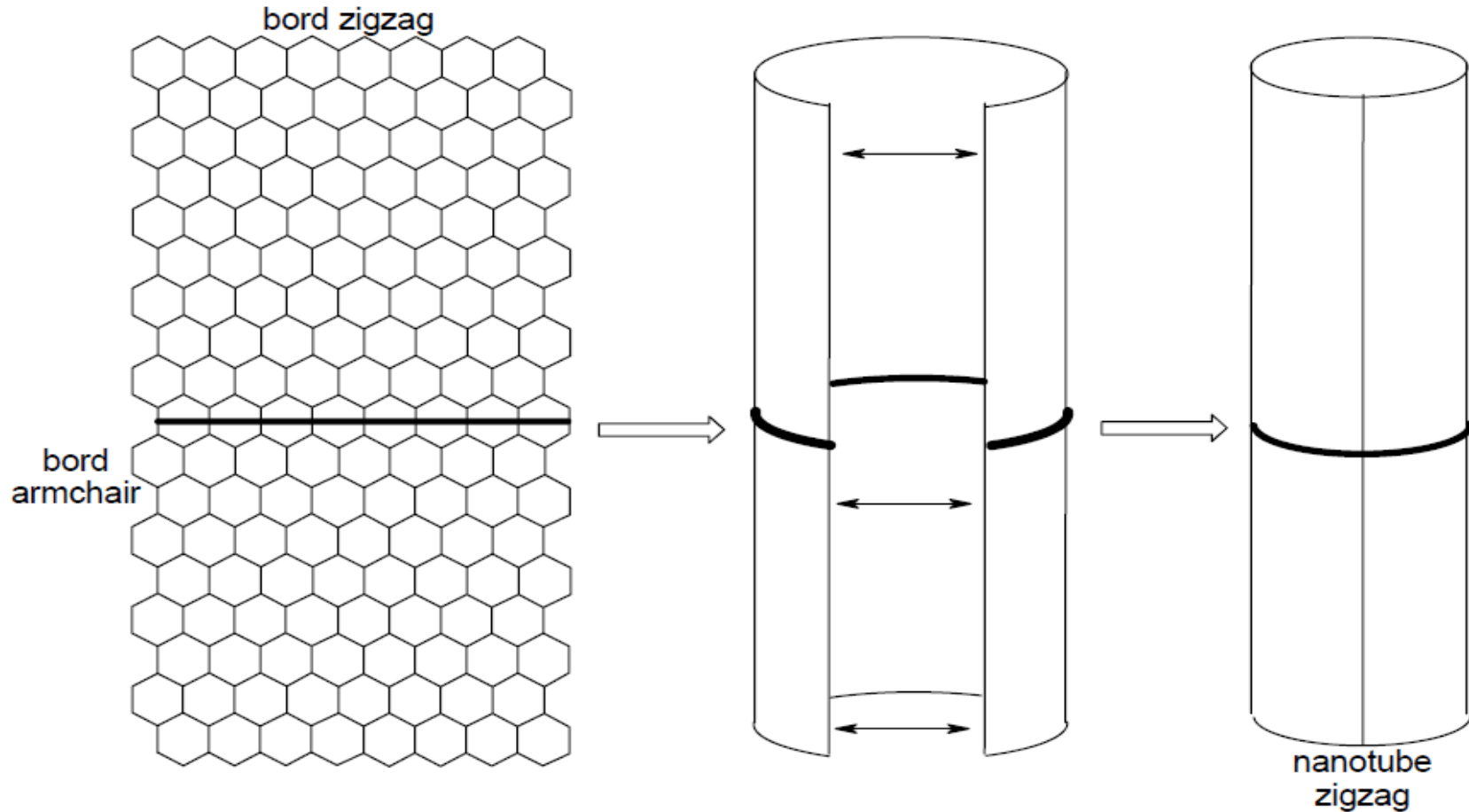
N_{at} nombre d'atomes par maille = $2 \times N$

$$N = 2(n^2 + nm + m^2)/d_R$$

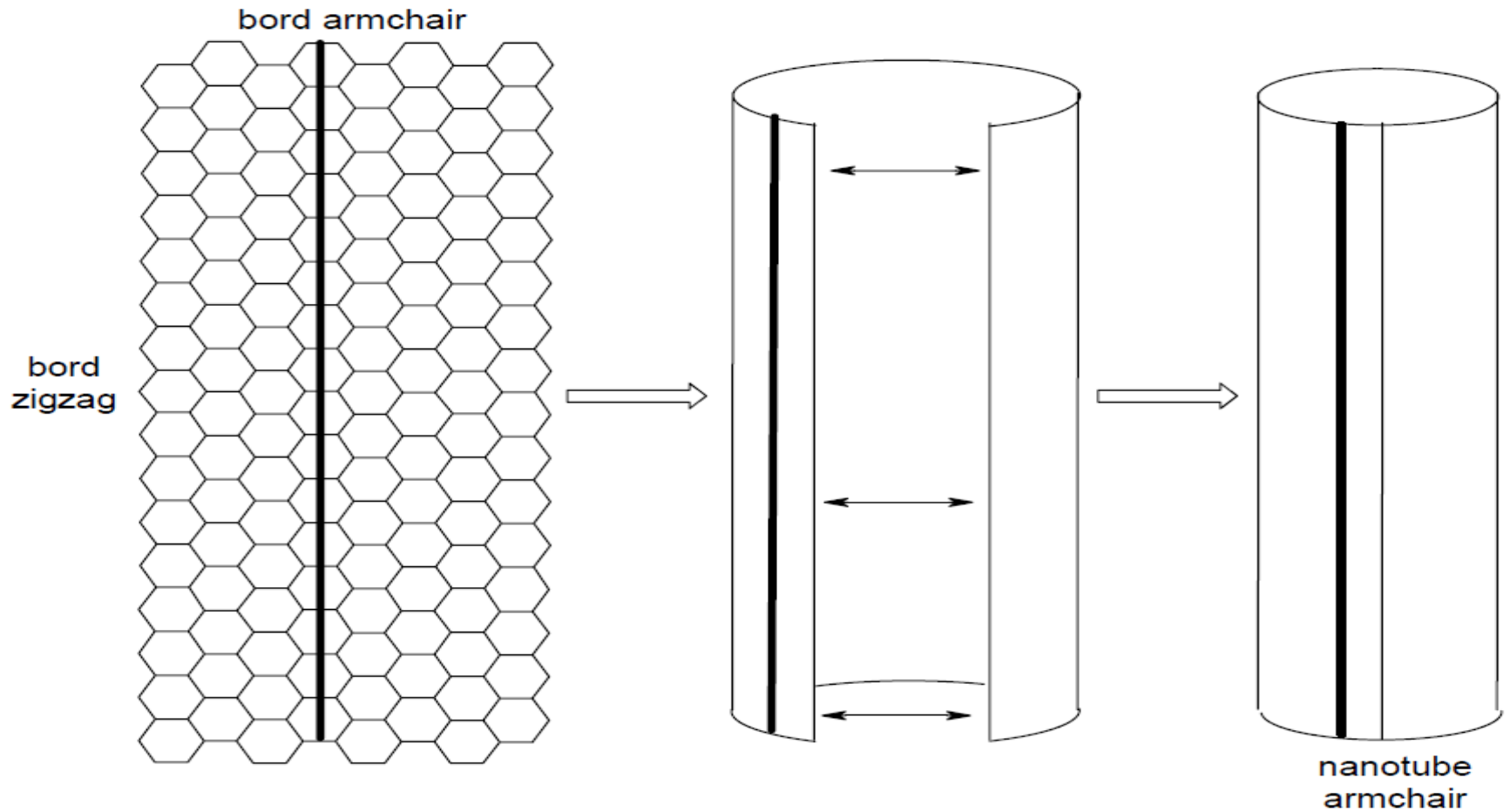
Angle chiral θ : l'angle entre le vecteur chiral et la direction zigzag

$$\cos(\theta) = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

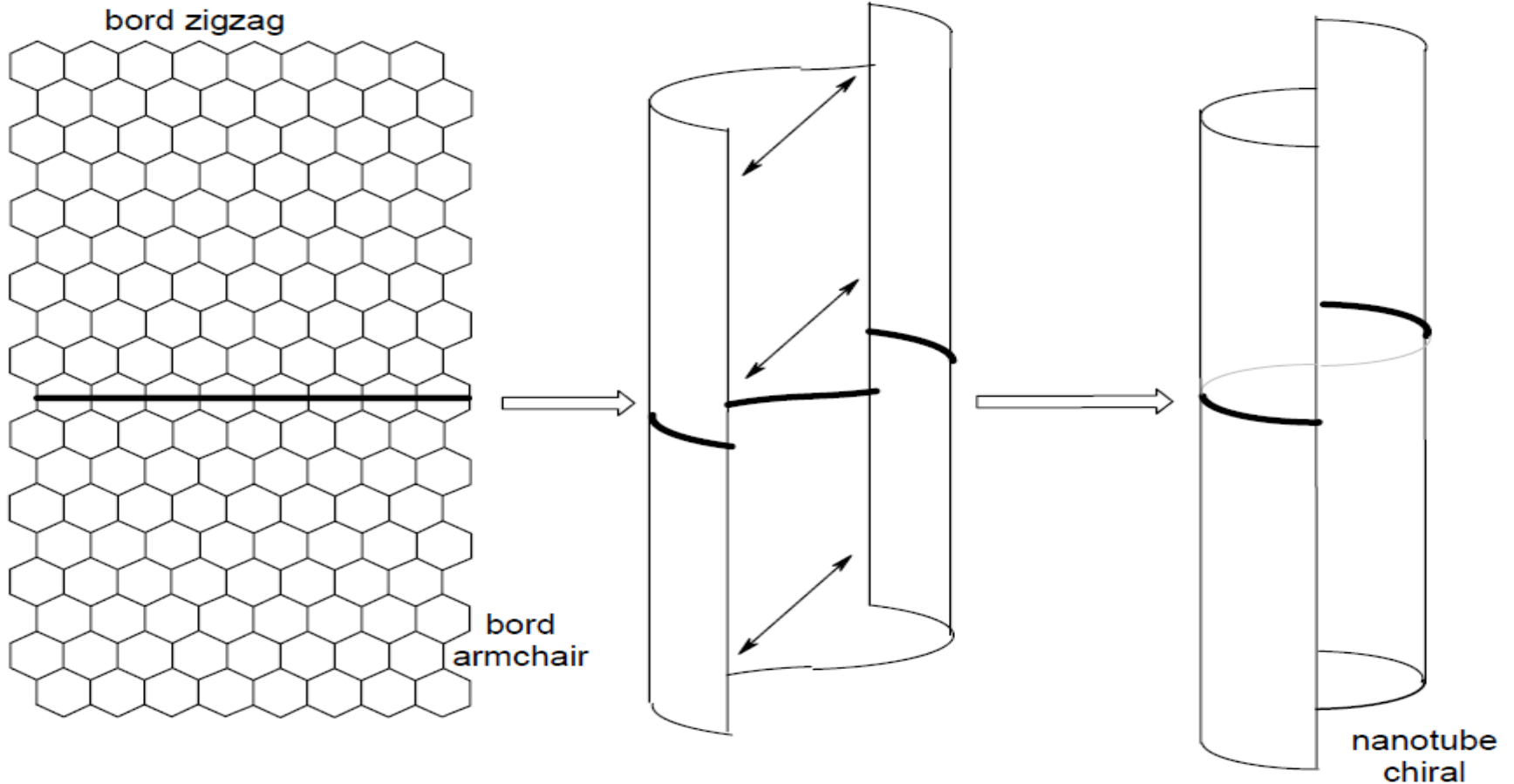
LE VECTEUR CHIRAL ET LES TROIS CONFIGURATIONS



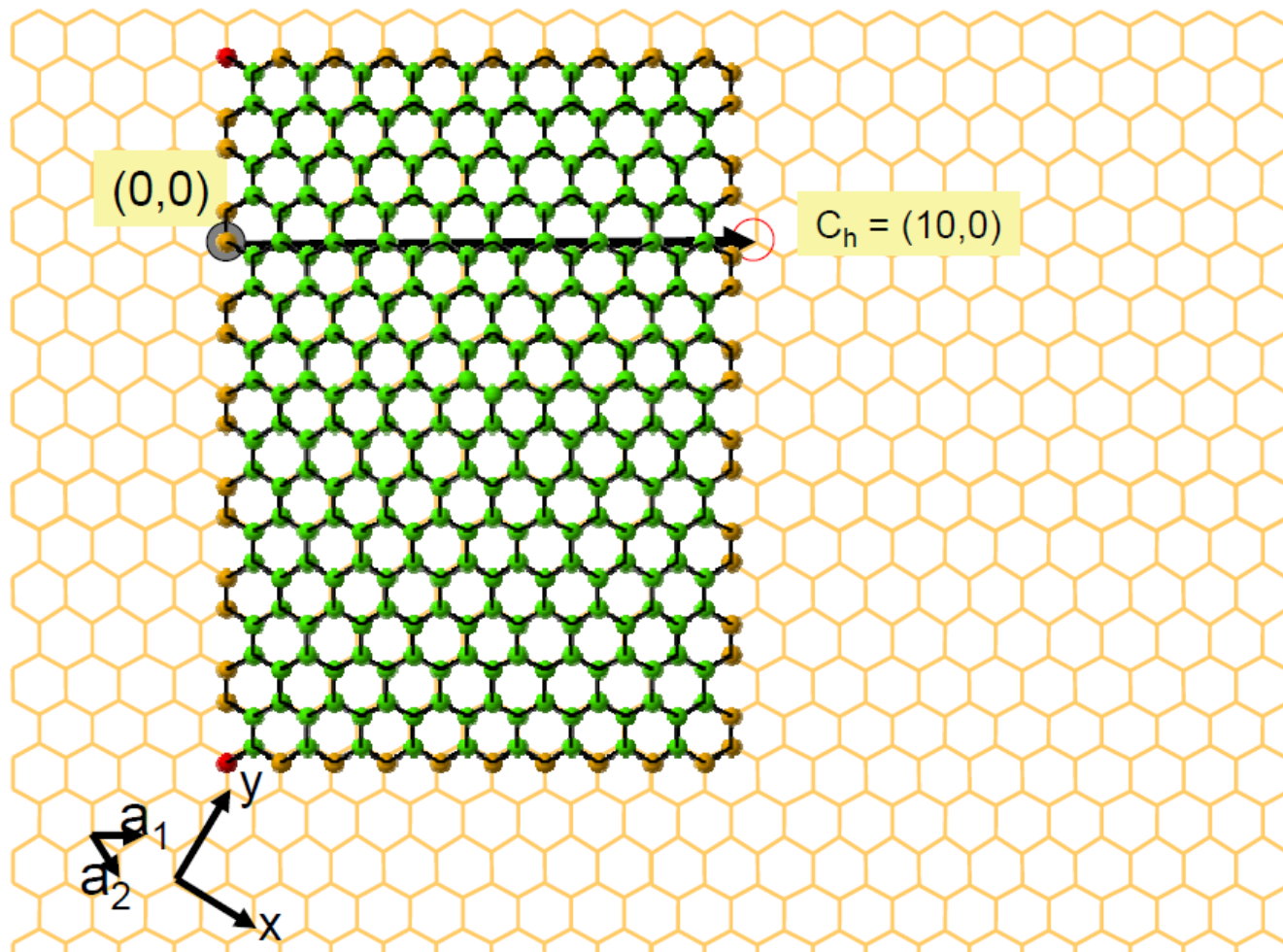
LE VECTEUR CHIRAL ET LES TROIS CONFIGURATIONS



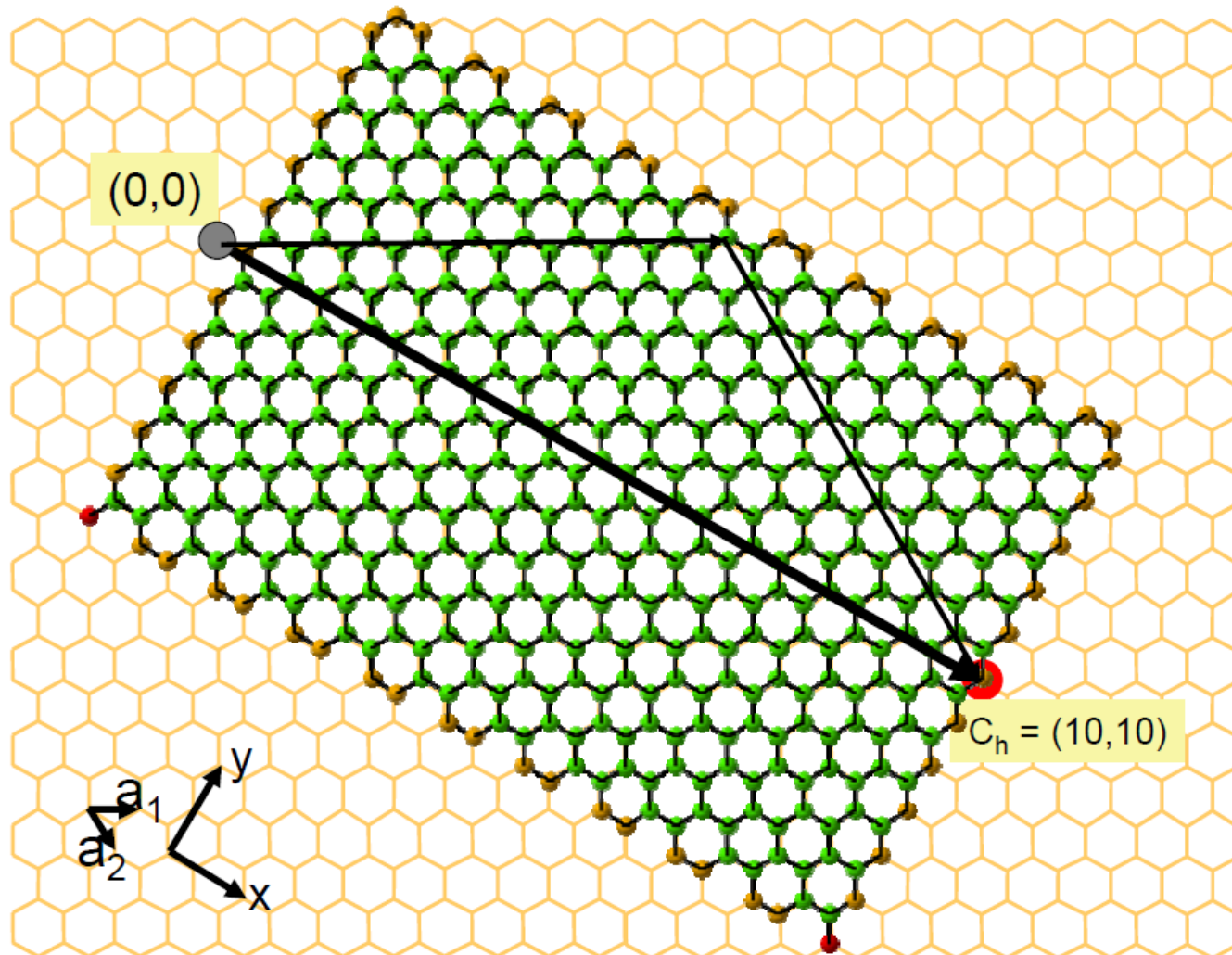
LE VECTEUR CHIRAL ET LES TROIS CONFIGURATIONS



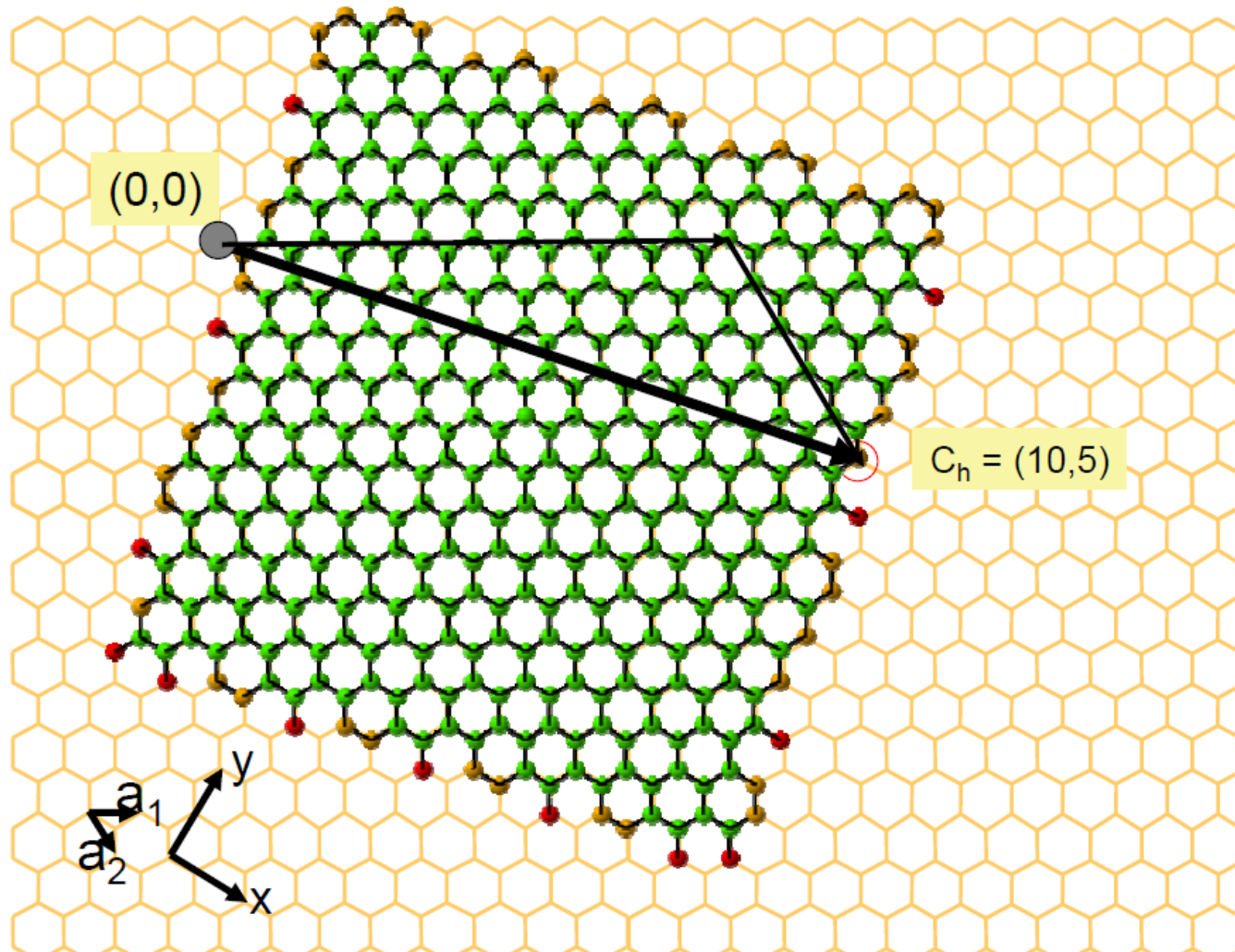
Enroulement SWNT (10,0) (zigzag)



Enroulement SWNT (10,10) (armchair)



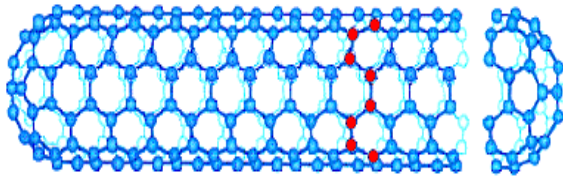
Enroulement SWNT (10,5) (chiral)



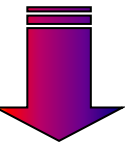
NANOTUBE DE CARBONE: STRUCTURE

Selon l'enroulement \Rightarrow 3 types de tube

$n = m$



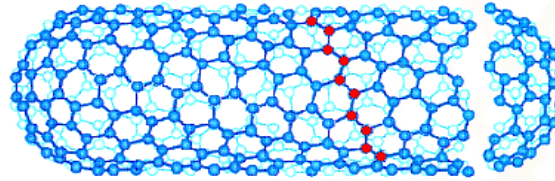
$(n, n) \Rightarrow$ ARMCHAIR



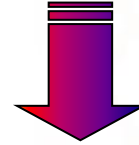
$\theta = 30^\circ$

Métalliques

$n \neq m$



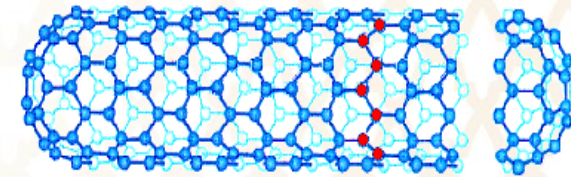
$(n, m) \Rightarrow$ CHIRAL



$0^\circ < \theta < 30^\circ$

Semi-conducteurs

$m = 0$

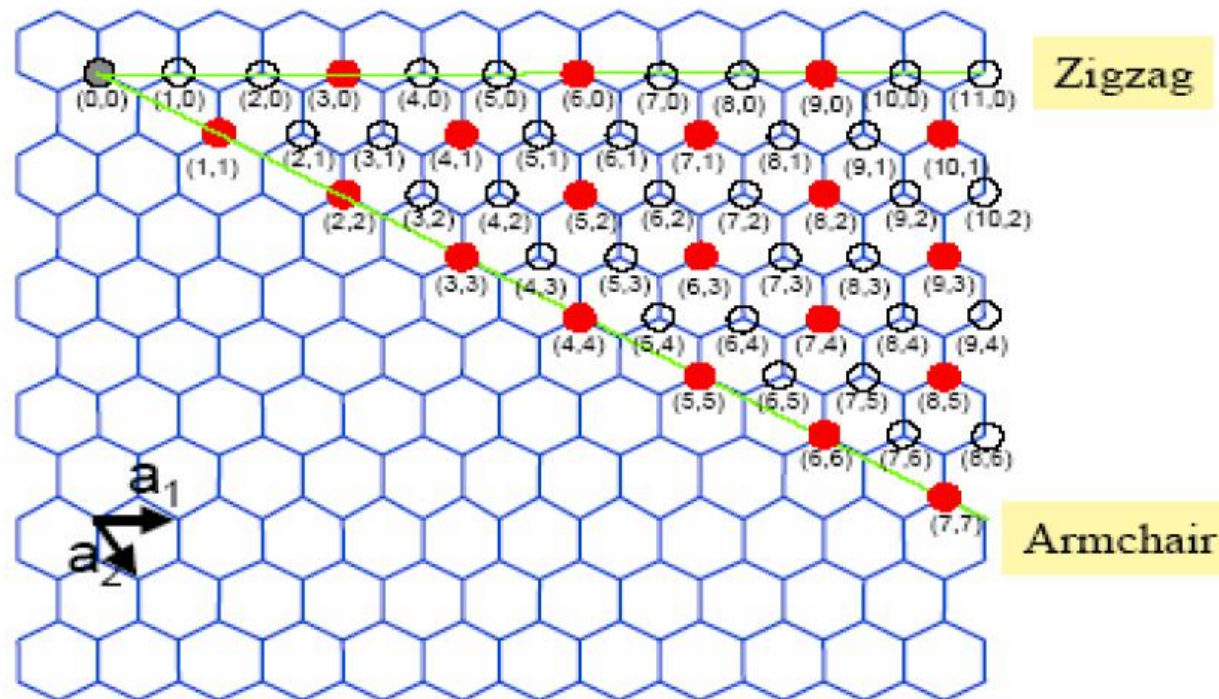


$(n, 0) \Rightarrow$ ZIG-ZAG



$\theta = 0^\circ$

Structure électronique des nanotubes mono-feuillets



$n - m = 3q$ (q : entier): métallique

$n - m$ non égal à $3q$ (q : entier): semiconducteur

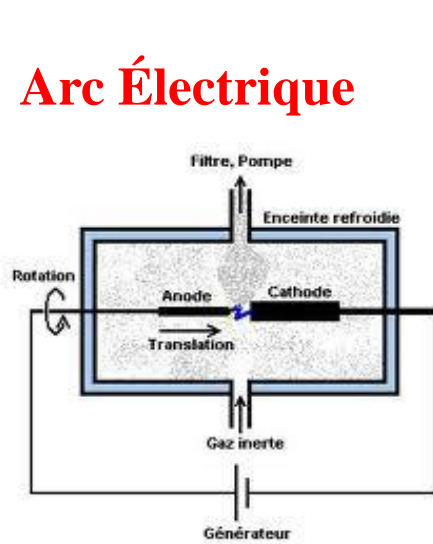
Nanotubes multi-feuillets (MWNTs) : comportement métallique

SYNTHÈSE DES NANOTUBES

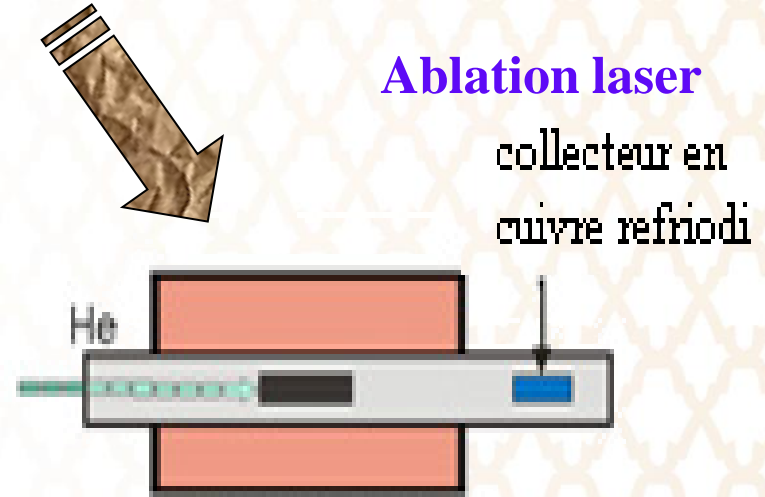
Une multitude de techniques existent pour la synthèse des nanotubes de carbone. Le principal défi est la synthèse de NTCs purs, ayant une longueur et un diamètre définis et ayant le moins de défauts possible.

3 principales voies de synthèse

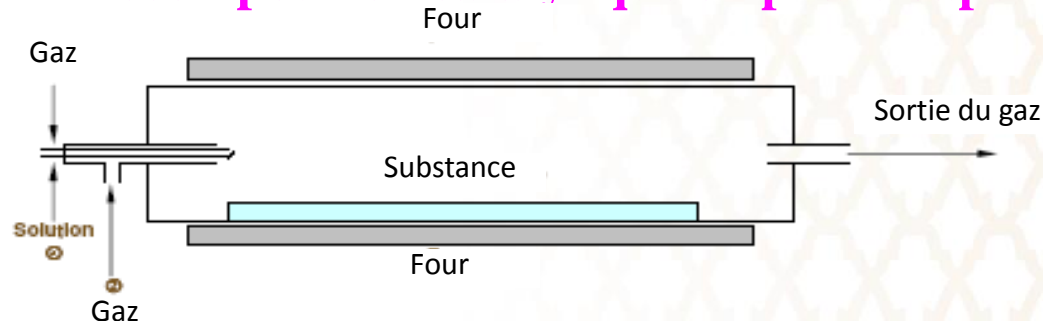
Arc Électrique



Ablation laser



CVD: Décomposition catalytique en phase vapeur



SYNTHÈSE DES NANOTUBES

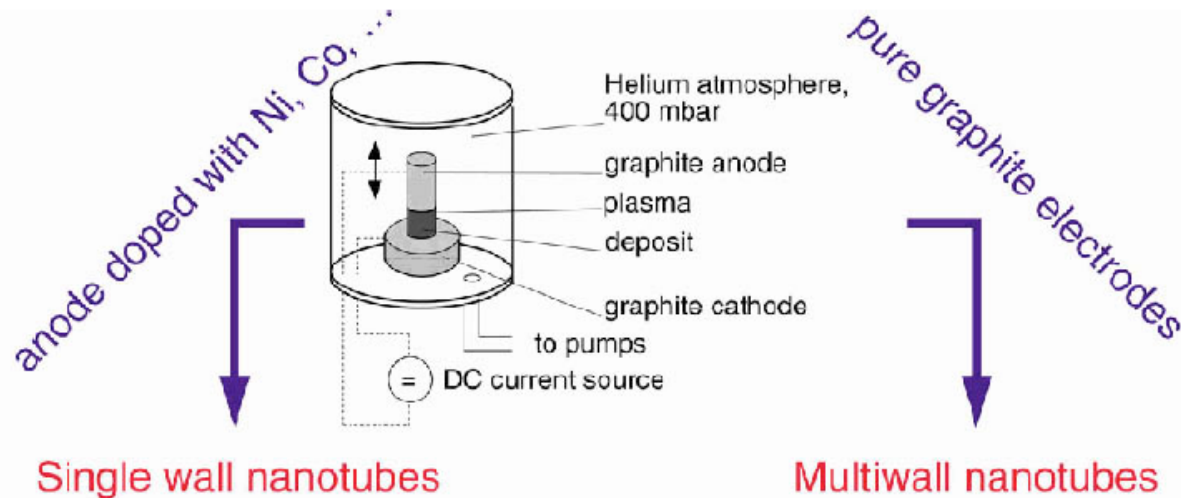
1. Voie haute température

Évaporation du graphite ($T > 3200^{\circ}\text{C}$)

Condensation sous fort gradient de température en atmosphère inerte (He, Ar)

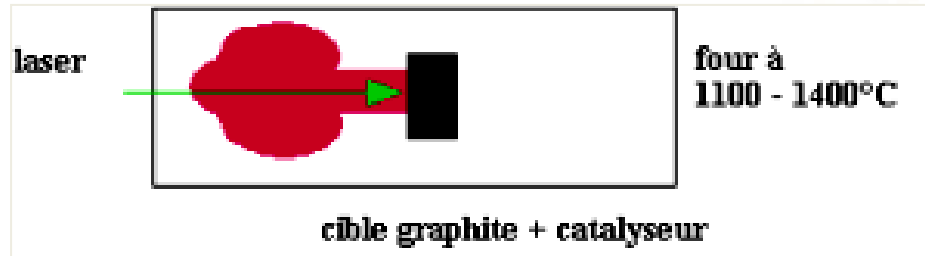
→ **Arc électrique** : le carbone se vaporise à l'anode et se condense à la cathode

Cette technique, initialement utilisée pour la synthèse des fullerènes, est la plus commune et la plus facile à utiliser. Cependant, cette technique produit un mélange de composés et requiert la séparation des nanotubes de la suie de carbone et des métaux ajoutés en quantité catalytique.



1. Voie haute température

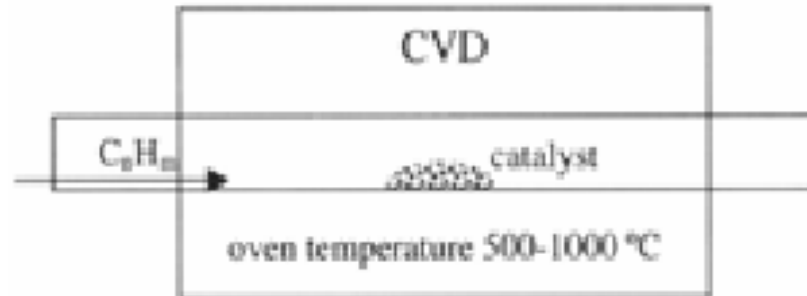
➔ Ablation laser d'une cible de graphite



- Dans ce montage, un laser continu ou pulsé est utilisé pour vaporiser une cible de graphite à l'intérieur d'un four chauffé à 1200°C sous pression de gaz de 500 Torr (He, Ar).
- La vapeur de carbone formée prend rapidement de l'expansion et refroidie également très rapidement.
- Les NTCs obtenus par cette voie de synthèse se présentent sous forme de "corde" de NTC.
- Pour les NTCs simple paroi, cette méthode donne de meilleurs rendements, les NTCs obtenus sont beaucoup plus purs que ceux produits par arc électrique.

2. Voie moyennes températures

➔ Décomposition catalytique en phase vapeur - CCVD



- Cette technique de synthèse est celle utilisée par la majorité des chercheurs afin d'améliorer la qualité des nanotubes synthétisés. Elle permet également la synthèse d'un très grand volume de NTCs en peu de temps.
- La synthèse par CVD se fait généralement en 2 étapes: Préparation du catalyseur et synthèse des nanotubes.
- La synthèse par CVD est effectuée en amenant une source de carbone en phase gazeuse à l'aide d'une source d'énergie (plasma ou chauffage résistif). Les gaz couramment utilisés sont le CH_4 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 et même éthanol..
- La source de chaleur sert à "craker" les molécules en espèces atomiques réactives. Les vapeurs sont alors transportées vers un substrat chauffé et couvert de particules métalliques (catalyseur).

Les outils actuels de caractérisation des nanomatériaux:

✓ Techniques Locales

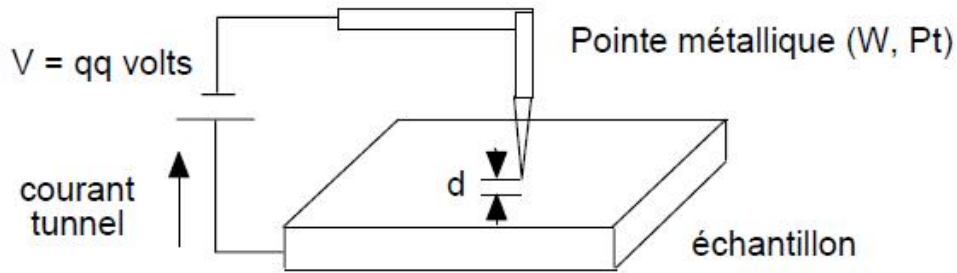
- **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**
Visualiser l'aspect morphologique des échantillons
- **Microscopie Electronique en Transmission (MET)**
Donner des informations sur la structure des couches
- **Microscopie à effet tunnel (STM)**
Fournir des informations sur la structure atomique
- **Microscopie à force atomique (AFM)**
Déterminer les diamètres des tubes

✓ Techniques Globales

- **Spectroscopie Raman**
- **Spectroscopie infrarouge**
- **Diffusion inélastique des neutrons**

MICROSCOPIE TUNNEL

Principe



- Une pointe très fine formant la sonde est approchée de qq 0,1 nm de la surface et balaie la surface
- Un potentiel de qq volts est appliqué entre la pointe et la surface

- Des électrons circulent entre un atome de la pointe et un atome de la surface (courant tunnel)

- Cartographie du courant → Images des atomes de la surface

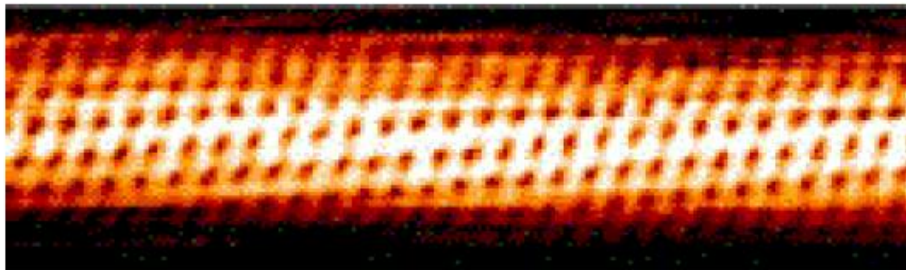
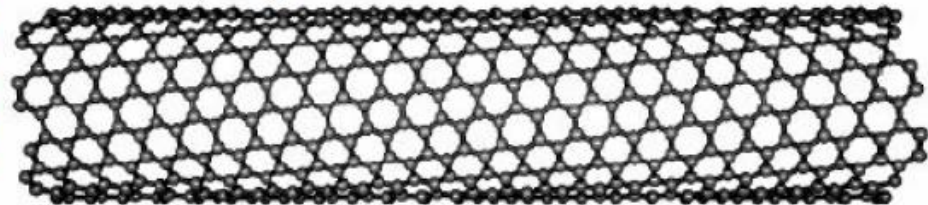


Image d'un nanotube de carbone

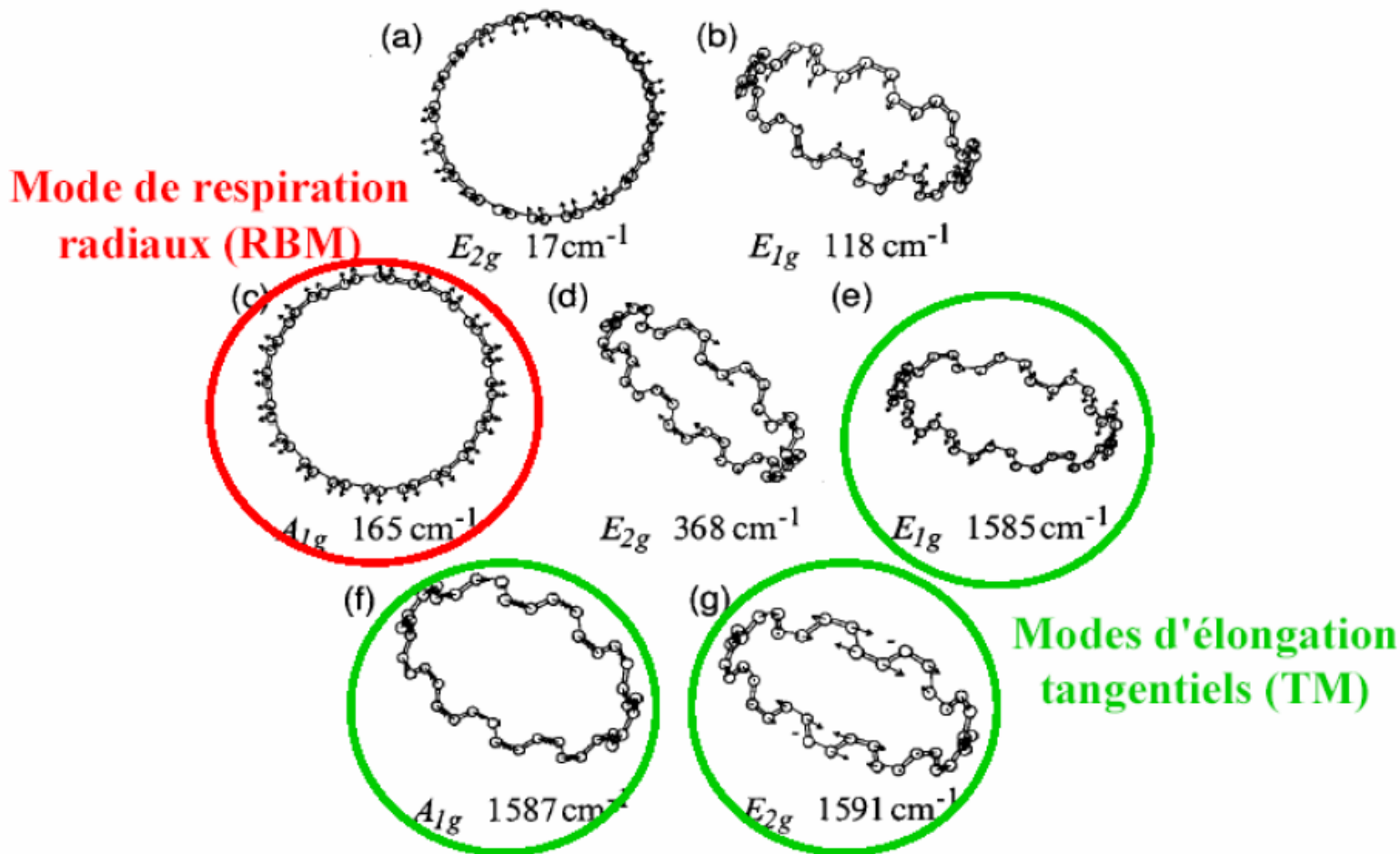
Univ. Delft, Pays-Bas



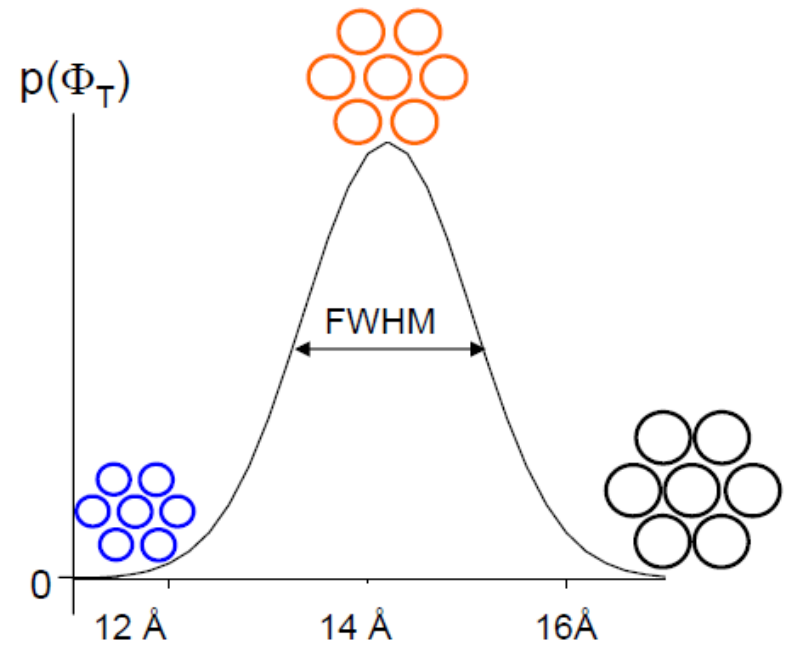
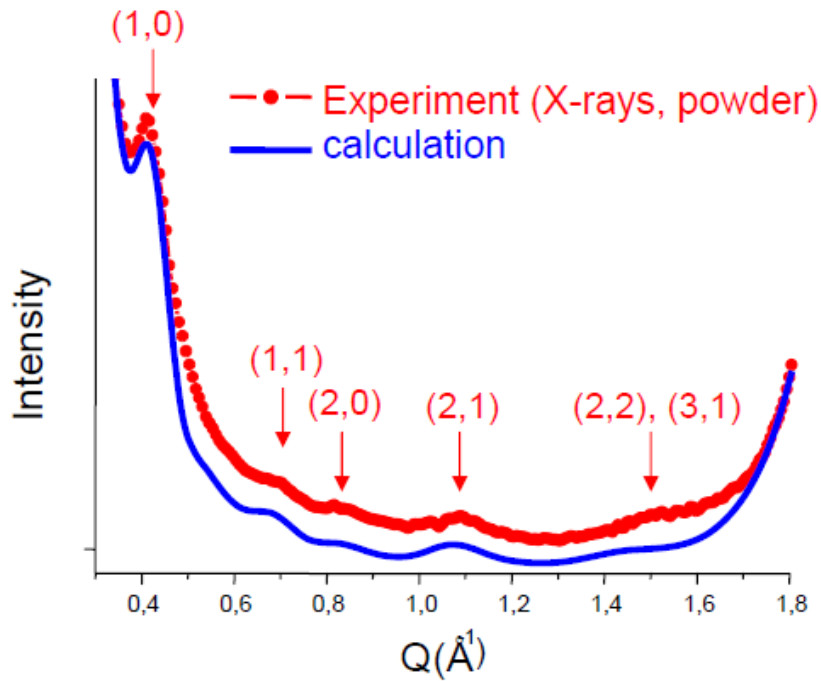
Structure du tube

39

Nanotubes : modes actifs en Raman (d'après R. Saito, M.S. Dresselhaus et G. Dresselhaus)



DIFFRACTION DES RAYONS X

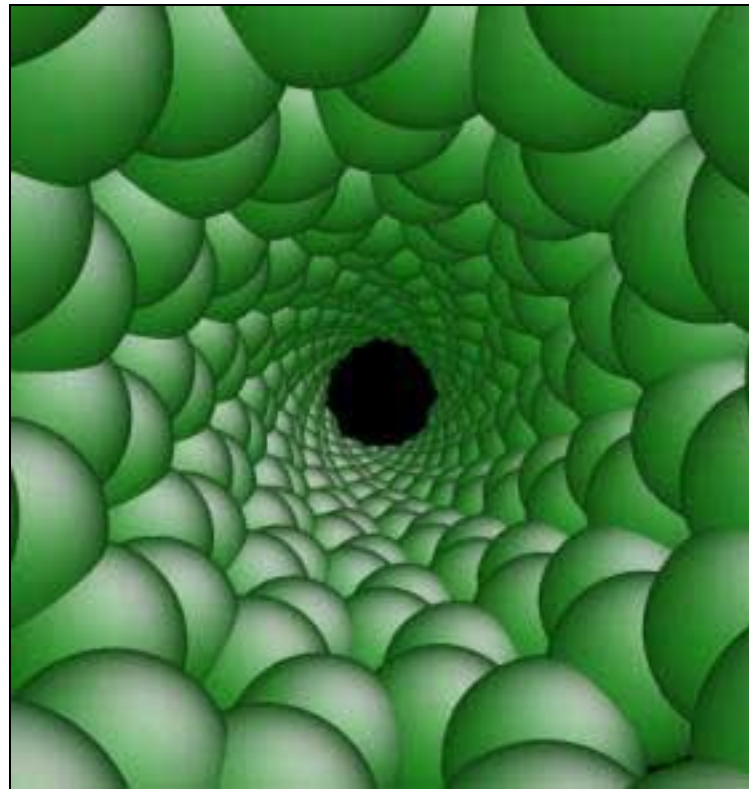


$$\langle \Phi_T \rangle = 7.1 \text{ \AA}$$

$$\text{FWHM} = 1 \text{ \AA}$$

$$\text{Diamètre des fagots} \approx 40 \text{ \AA}$$

Propriétés physiques des nanotubes



PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES NANOTUBES

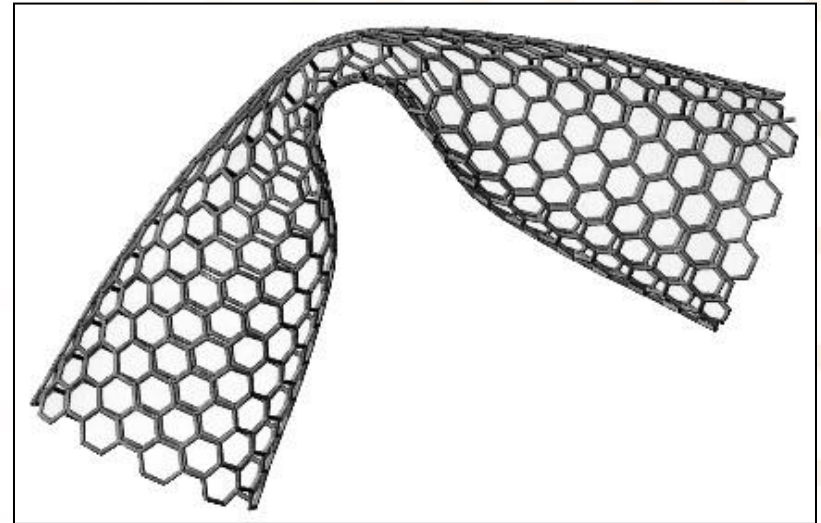
100 fois plus résistant que l'acier et 6 fois plus léger

- ❖ Liaison covalente C-C très forte anisotropie
- ❖ La faible densité des NTCs est due à l'intérieur vide et au faible poids moléculaire du carbone

Module d 'Young $\approx 10^3$ GPa

Résistance à la rupture ≈ 50 GPa

Grande flexibilité

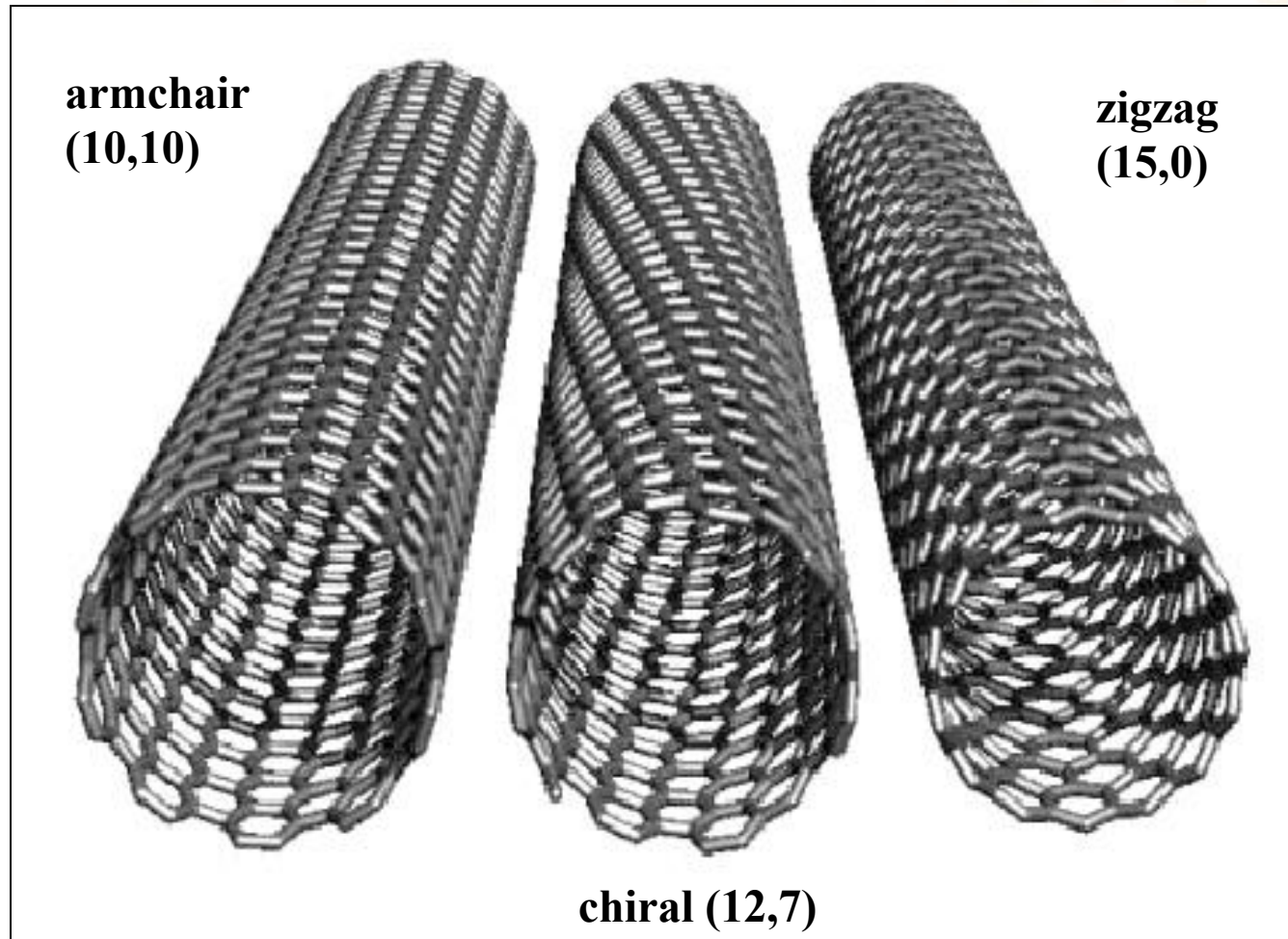


Le module dépend de la taille et des indices (n,m) du nanotube :

- De 1.22 TPa pour les tubes (10,0) et (6,6)
- De 1.26 TPa pour les nanotubes mono-feuillets larges (20,0).
- De 1.09 pour un tube générique,

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES NANOTUBES

Les propriétés électriques dépendent des indices chiraux n et m



Le gap diminue quand le diamètre augmente (\approx graphite)

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES NANOTUBES

La conductivité électrique dépend de la courbure des plans graphites c.à.d.. de l'hélicité du nanotube

armchair \longrightarrow métalliques

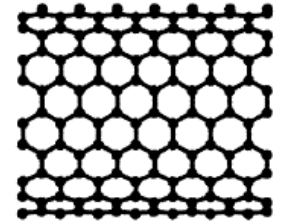
zig-zag \longrightarrow S.C. ou métallique
chiral

$(n-m) = 3k = \text{SC à petit gap}$

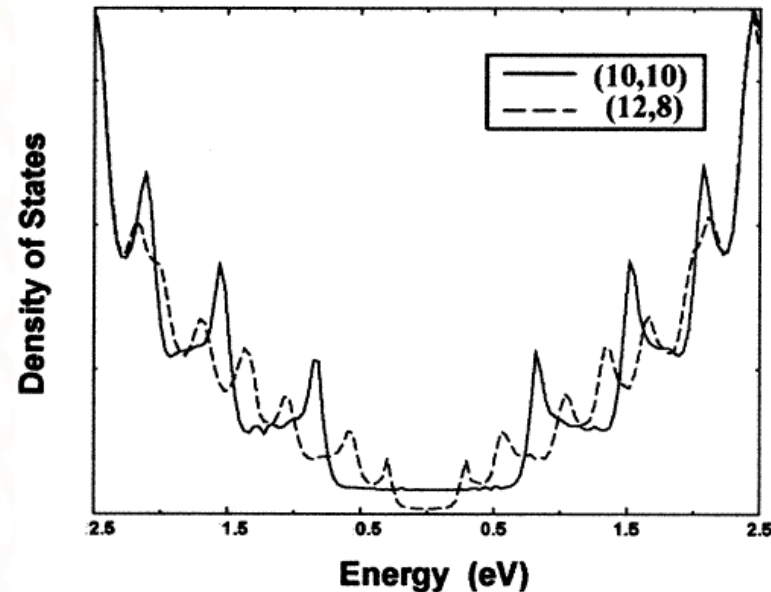
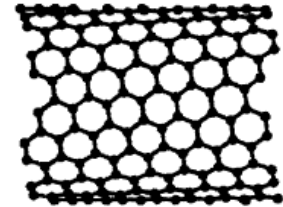
$(n-m) \neq 3k = \text{SC gap} = f(\text{diamètre})$

Supportent des densités de courant bien supérieures au cuivre

(10,10) armchair nanotube



(12,8) helical nanotube



- Résistivité de fils de nanotubes : environ $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K (record) (Ag: $63 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, Cu: $59 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)
- Très hautes densités de courants jusque 10^{13} A/cm^2
- Supraconducteurs à basse température
- Emetteurs de champs (d'ondes) à l'échelle du nanomètre
- Usure assez rapide: émission de façon relativement stable pendant 100 heures

- nanotubes métalliques ou semi-conducteurs
- Les indices m, n déterminent le comportement métallique ou semi-conducteur
- Les tubes zigzag $(n, 0)$ sont métalliques si $n/3$ est un entier, et semi-conducteurs dans le cas contraire
- Les tubes (n, m) sont métalliques seulement si $(2n+m)/3$ est entier

- **Fluorescence dans le proche infrarouge, domaine spectral dans lequel les tissus humains et les fluides biologiques sont transparents et ne fluorescent généralement pas**
- **Détection des nanotubes dans les tissus biologiques (marqueurs en imagerie médicale)**
- **Etude actuelle sur la nocivité pour les cellules vivantes (risques sur la santé),**

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES NANOTUBES

- **Meilleure réactivité chimique que celle des feuilles de graphites**
- **Contrôle la solubilité des nanotubes en modifiant sa taille et ses extrémités**
- **Modifications possibles si le nanotube assez pur (filtration et traitements acides)**
- **Structures creuses remplies avec d'autres composés chimiques: nanofils**
- **Insolubles en solution aqueuse**

PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES NANOTUBES

- La conductivité thermique des nanotubes de carbone dépend de la température
- La conductivité thermique d'un fil de nanotubes de carbone varie entre 3000 et 37000 W/m-K
- Valeurs comparables au diamant ou à une couche de graphite

APPLICATIONS DES NANOCARBONES

- En électronique, la conductivité des nanotubes permettrait la création d'écrans plats flexibles.
- Améliorer un matériau car ils possèdent une solidité supérieure à celle de l'acier tout en restant léger. On pourrait ainsi les utiliser pour des câbles.
- Les nanotubes sont déjà utilisés dans des équipements sportifs comme des raquettes de tennis ou des vélos.
- La forme des nanotubes de carbone leur permet de contenir des substances médicales pour des traitements ciblés.
- En médecine, les nanotubes pourraient régénérer des cellules plus rapidement après leur destruction.

APPLICATIONS DES NANOCARBONES

- **Matériaux de stockage /adsorbant (nanocarbone poreux, Hydrogène (par effet capillaire), Lithium (pour batteries de grande capacité)).**
- **Matériaux d'électrode pour le stockage électrochimique de l'énergie (nanocarbone hybridés sp^2 , Capacités Electrochimiques (condensateurs)).**
- **Lubrifiant solide (nanocarbone hybridés sp^2).**
- **Matériaux conducteurs (graphène, nanocarbone hybridés Applications des nanocarbone sp^2),**
- **Pharmacopée (CNTs, nanodiamants),**