

Université du 8 mai 1945 - Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique



Mémoire de Fin d'étude pour l'obtention du diplôme :
MASTER

SPECIALITE : Conception et Production Industrielle

Synthèses et encapsulations des nanotubes de carbone
par des métaux magnétiques pour les Applications en
biomédical

Présenté par : **ZEHIOUA Abderrahmane**

Sous la Direction de :

Pr. Bendjemil Badis

Année universitaire 2010/2011



*<< The beginning of all science, is the surprise that things
are what they are. >>Aristote*

*<< Ideas that fall under shadows of theories that
stand tall . Thoughts that grows narrow upon*

Being verbally released

Your mind is not your own

You know so much about nothing at all >>

Chuck SCHULDINER

Remerciement

Je remercie mon dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volante et la patience de mener à terme ce présent travail

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Etude et de recherche des Etats condensés (LEREC), département de physique, université badji Mokhtar, Annaba et le hall technologie, département de génie mécanique, université 08 mai 1945 Guelma.

Je tiens d'abord à remercier monsieur B.BENDJEMIL professeur à l'université de Guelma qui a dirigé l'ensemble de ce travail, pour ses conseils et son aide et sa gentillesse.

Je tiens particulièrement à remercier monsieur le professeur M.GUERIOUNE d'avoir m'accueilli dans son laboratoire et mis à notre disposition les équipements nécessaires.

J'exprime ma reconnaissance à monsieur A.BENALJIA pour son suivi, son soutien avec patience, ses efforts, ses conseils très encourageants.

J'exprime ma gratitude et reconnaissance à l'équipes des techniciens MIMED, AZIZ, ABDELAH pour leurs gentillesse, leurs conseils, leurs aides et leurs encouragements.

J'adresse également mes remerciements à tous qui ont participé à la concrétisation de ce travail, plus particulièrement ma famille, et mes collègues, et mes amis (ies).

With god on our side

DEDICACE

A MES PARENT QUI M'ONT ELEVE ET SOUTENU TOUT

AU LONG DE MA VIE

QUE DIEU LES PROTEGENT

A Mon chère frère : MED ALI

A Mes chères sœurs : PILLA, KIKA, FELLA

A Mes chères amis : HALIM, RAMDAN, SOUFYANE(OZ), HSEN, et les autre Am

BEZZEF

A Mes chères amies : jazz(ARGENTINA), Sally (USA), Karla (SPAIN), Katrine (UK)

A tous les membres de l'association choualet el amel (flame of hope)

A tous les membres de le club de photographie * groupe lumière*

A toute la promotion de graduation (2010 | 2011)

WAR HEAD

Tables des figures

Figure	Titre	Page
Fig .1	Echelle de grandeur	6
Fig.2	Un nanotube de Carbone	6
Fig.3	Image d'un bout de nanotube réalisée par un microscope électronique	7
Fig.4	Structure du graphite hexagonal	8
Fig.5	Structure du diamant	8
Fig.6	Fullerène C60	9
Fig.7	. Structure schématique d'un MWNT, où l'on voit bien l'arrangement concentrique Des feuilles de graphène.	11
Fig.8	Structure de type nid d'abeille du graphène.	12
Fig.9	Nanotubes de carbones mono feuillets.	13
Fig.10	Fermeture d'un nanotube.	14
Fig.11	Image Sarfus d'un fagot de nanotubes double parois.	15
Fig.12	Elasticité d'un nanotube de carbone	18
Fig.13	Production de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique	28
Fig.14	Schéma d'un dispositif ablation laser	30
Fig.15	schéma de principe de CVD	31
Fig.16	Croissance d'un nanotube de carbone	35
Fig.17	Visualisation d'un mécanisme possible de croissance de nanotube de carbone.	36
Fig.18	. Inclusions moléculaires dans un nanotube : un "cheval de Troie"	41
Fig.19	Le transport de molécules par adsorption	42
Fig.20	Utilisation de la fluorescence pour surveiller le déplacement d'un nanotube vers une cellule.	43
Fig.21	Explosions de NTC après illumination a la NIR. (Université de Delaware)	45
Fig.22	Explosion au laser	45
Fig.23	Transport de médicaments	46
Fig.24	Différentes méthodes d'amorçage d'une explosion thermique: (a) Plaques chauffantes, (b) four, (c) passage d'un courant.	52

Fig.25	Photo de dispositif d'élaboration par ETE	54
Fig.26	Schema de procédé SHS	55
Fig.27	Un échantillon, composé de poudres des réactifs mélangées et précomptées, subit une contribution local de chaleur	55
Fig.28	Compaction des échantillons.	58
Fig.29	Echantillon élaboré par ETE	64
Fig.30	Diffractomètre des RX	65
Fig.31	Défèrent montage BRAGG / Brentano	66
Fig.32	Largeur à mi-hauteur.	66
Fig.33	Photo d'un MEB	68
Fig.34	. Observation d'un nanotube de carbone par le MEB	68
Fig.35	Microscope électronique à transmission MET	69
Fig.36	Image d'un Nanotube observe par MET	70

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tab 1	comparaison des propriétés mécaniques	16
Tab 2	Avantage de SHS	55
Tab 3	. Propriétés physique des catalyseurs utilisent	59

Liste D'organigrammes

Organigramme	Titre	page
OR 1	Organigramme de la réaction 1	61
OR 2	Organigramme de la réaction 2	63



Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
I. ETAT DE L'ART DES NANOTUBES DE CARBONE.....	4
I .1 . Introduction.....	4
I .2 . Découverte	4
I .3. Les nanotubes de carbones (CNTS).....	5
I .4. Les formes traditionnelles du carbone.....	7
I .4. 1. Le graphite.....	7
I .4. 2. Le diamant.....	8
I .4. 3. Les carbones mal organisés	8
I .5. Les nouvelles formes du carbone.....	10
I .5.1 Fullerènes et derives.....	10
I .5.2 Nanotubes multi feuillets (ou multi parois).....	11
I .5.3 Nanotubes mono feuillets (ou mono parois).....	12
I .5.4 Nanotubes de carbones multi feuillets	15
II. LES PROPRIERITE DES NANOTUBE DE CARBONE	
II .1. Les propriétés mécaniques.....	15
▪ Force	16
▪ Dureté	17
▪ L'élasticité.....	17
▪ Cinétique	18
II .2. Les propriétés électriques.....	18
II .3. Les propriétés optiques.....	19

▪ Propriété d'absorption de la lumière	19
▪ Propriétés d'électroluminescence.....	19
II .4. Propriétés physiques des nanotubes de carbone.....	20
II .5. LES RISQS	20
a) Un risque écologique.....	20
b) Un risque économique.....	20
c) Un risque éthique.....	21
II. 6. CONCLUSION	22

CHPITER II

III . SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE.....	27
III .1 Méthode de l'arc électrique.....	28
III .2 Méthode d'ablation laser.....	29
III .3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur.....	30
III .4. Défauts des nanotubes de carbone.....	31
III 5. Toxicité.....	32
III .6. Croissance d'un nanotube de carbone atome par atome	33
III .7 Croissance d'un nanotube de carbone.....	34
III .8. Mécanisme de croissance	35

CHAPITRE III

IV . LES APPLICATIONS DANS LE DOMAINE MÉDICAL.....	40
IV .1. Des Propriétés utiles pour une Application Médicale.....	41
IV .2. Des Nanotubes utilisés pour traiter des Cellules.....	42
IV .2.1. La détection de cellules cancéreuses.....	42
IV .2.2 Des nanotubes fluorescents.....	43

IV .2.3. Différenciation des cellules metastatiques.....	44
IV .3. La destruction de cellules cancéreuses.....	44
IV .3.1. Des nano bombes.....	44
IV .3.2_Destruction par ondes radio.....	45
IV .4. Le transport de médicaments.....	46
IV .5. Une aide à la régénérescence de cellules.....	46
IV .6. Nano biocapteur bases sur la détection électrochimique.....	47
IV .7. Nano biocapteur par impédance et détection optique.....	47
IV .8. Nano capteur par impédance électrique de substrat cellulaires.....	48

CHAPITRE IV

V. Introduction	52
V.1 Technique d'Elaboration	52
V.1.1 L'explosion thermique.....	52
V -1-1-1 Description	52
V 1.1.2_Avantages de l'explosion thermique.....	54
V .1.2 Méthode SHS.....	54
V .1.2.1 L'intérêt de la méthode SHS.....	55
V.2. Elaboration et préparation des échantillons.....	56
V.2.1. Etapes de préparation des échantillons	56
V.2.1.1 Dosage	56
V.2.1.2 Mélange et broyage	56
V.2.1.3 Compaction	57
V.2.1.4 Préparations des mélanges	58

V.2.1.5. Les catalyseurs.....	59
V.2.1.6 Préparation des échantillons	60
▪ Première réaction.....	60
▪ Deuxième réaction.....	63
V.3 Méthodes de caractérisation	65
V-3-1 Analyse de diffraction des rayons X	65
V-3-2 Détermination de la taille des grains.....	66
V.3.3 La microscopie électronique à balayage	67
V .3.4. La microscopie électronique en transmission.....	68
V .3.5 Les informations accessibles par spectrométrie Raman.....	68
CONCLUSION GENERALE	72
REFERENCESBIBLIOGRAPHIAUES.....	73
ANNEXE	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les nanotubes de carbones ont été découverts par le chercheur japonais Iijima lors d'une observation au microscope électronique à transmission MET

Vu ses remarquables propriétés électroniques, transport, magnétiques, optiques et mécaniques, plusieurs méthodes de synthèses ont été utilisées

On peut citer :

Arc décharge, CVD, CCVD, ablation laser, four solaire, plasma microonde, combustion SHS

L'intérêt que porte ce mémoire c'est l'élaboration des nanotubes (SWCNTS, MWCNTS) fonctionnalisés (encapsulés par des catalyseurs) pour des applications en biomédicale

Car les propriétés des nanotubes peuvent être modifiées par : dopage (Bore, azote, phosphore) ou bien encapsulation (filling) par des métaux (Fe, Ni, Co, W, Ti, Ta, Nd, Pd) ce mémoire comporte quatre chapitres dans le premier chapitre on présente une généralité sur les nanotubes et leurs propriétés .

Les différentes méthodes de synthèse sont ainsi présentées au chapitre deux, le chapitre trois est consacré à l'application des nanotubes de carbone dans le domaine biomédical dans la thérapie du cancer et le transport de drogue dans le corps humain

Ces nanotubes encapsulés par des métaux magnétiques capables de développer un champ magnétique autour des cellules cancéreuses afin de les éliminer lorsqu'ils sont transfusés dans le sang du corps humain

Nous avons élaboré les nanotubes de carbone par combustion (électro-thermo-explosion) et SHS en volume

A partir des carbonates de Na et Ca alliés avec un réducteur comme le Mg afin d'obtenir du carbone graphite enroulé en nanotube avec et sans catalyseurs

Nous avons utilisé des métaux magnétiques comme (Fe, Ni, Co, W, Ti, Ta, Nd, Pd) dans le but d'obtenir des nanotubes encapsulés par catalyseurs magnétiques pour des applications en biomédicale

La confirmation de l'ordre de nanotube a été aussi à l'aide des formules de la cristallographie sur des spectres des diffractions des rayons X

Une étude plus détaillée va être menée par la suite :

- 1- Des observations au microscope électronique à transmission MET afin de déterminer la morphologie des poudres obtenues.
- 2- La détermination du diamètre et la distribution des diamètres du nanotube de carbone obtenue (MWCNTS, SWCNTS, MWCNTS encapsules par des catalyseurs) par spectroscopie de Raman

Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale sur cette étude

Chapitre I

**GENERALETES SUR LES NANOTUBES
DE CARBONE**

I. ETAT DE L'ART DES NANOTUBES DE CARBONE

I .1 . Introduction

Le nanotube permet d'être utilisée pour une variété de tâches. La structure des nanotubes de carbone présente un espace interne pouvant contenir de très nombreuses molécules de taille relativement importantes. Ainsi il a été imaginé d'utiliser les nanotubes comme des "boîtes" permettant d'assurer le transport de médicaments. Par ailleurs, sur sa structure externe peuvent être accroché différentes molécules ou corps physiques qui interféreraient avec d'autres cellules comme, par exemple, des cellules malades. Ceci permet alors de transporter sur un lieu précis les produits contenus dans le nanotube.

Différentes applications médicales sont en cours d'étude. Mais, comme toutes innovations scientifiques et technologique, il faut avant tout et réfléchir aux risques potentiels pouvant survenir lors de la manipulation et l'utilisation d'un tels produits à l'échelle moléculaire et en particulier dans leur usage a des fins médicales.

I .2 . Découverte

A été d'écrit en 2006 par Marc Monthieux et Vladimir Kuznetsov dans le journal de carbone a souvent rapporté incorrectement l'origine du nanotube de carbone. Un grand pourcentage de la littérature scolaire et populaire attribue la découverte de la cavité, des tubes de nanomètre-taille composés de carbone graphitique à Sumio Iijima de NEC dans 19 [1]

En 1952 L. V. Radushkevich et V. M. Lukyanovich ont publiés des images claires de 50 tubes de nanomètre de diamètre en carbone dans le journal soviétique de physique cette découverte Chimique étaient en grande partie inaperçues, car l'article a été édité dans la langue russe, et l'accès des scientifiques occidentaux à la presse soviétique était limité pendant la guerre froide. Il est probable que des nanotubes de carbone ont été produits avant cette date, mais l'invention du microscope électronique de transmission (TEM) a permis la visualisation directe de ces nanostructures.

Des nanotubes de carbone ont été produits et observés sous une variété de conditions avant 1991. Un papier publié par Oberlin, Endo, et Koyama édité en 1976 des fibres creuses de carbone qui mesurent de nanomètre de diamètres en utilisant le CVD.

En 1979 John Abrahamson a présenté l'évidence des nanotubes de carbone à la 14ème conférence bisannuelle du carbone à l'université de l'Etat de la Pennsylvanie. L'article de conférence a décrit des nanotubes de carbone car les fibres de carbone qui ont été produites sur des anodes de carbone pendant la décharge d'arc. Une caractérisation de ces fibres a été donnée aussi bien que des hypothèses sur leur croissance dans une atmosphère d'azote à basse pression. [2]

En 1987, Howard G. Tennett de catalyse de Hyperion a été publié un brevet des ETATS-UNIS pour la production "des fibres cylindrique de carbone" avec "un diamètre constant entre environ 3.5 et 70 nanomètres et le longueur 102 fois le diamètre, et une région externe des couches continues multiple des atomes de carbone et d'un noyau intérieur distinct [3].

La découverte d'Iijima des nanotubes multimurés de carbone dans le matériel insoluble des tiges d'arc brûlées de graphite en 1991[4] et la prévision indépendante de Mintmire, de Dunlap, et de blanc qui si des nanotubes simple-murés de carbone pourraient être faits, alors eux présentait les propriétés de conduite remarquables aidé pour créer le bourdonnement initial qui est maintenant associé aux nanotubes de carbone. La Recherche de Nanotube est accéléré considérablement après le découvertes indépendant par Bethune chez IBM et Iijima à NEC des nanotubes et des méthodes des SWCNTS de carbone pour les produire spécifiquement en ajoutant des catalyseurs métaux de transition au carbone dans une décharge d'arc. La technique de décharge d'arc était bien connue pour produire le fullerène

Ces résultats ont semblé prolonger la course des découvertes accidentelles concernant des fullerènes. L'observation originale des fullerènes dans la spectrométrie de masse n'a pas été prévue, et la première technique de production en masse par Krätschmer et Huffman a été employée pendant plusieurs années avant de se rendre compte qu'elle a produit fullerènes. [5]

I .3. Les nanotubes de carbones (CNTS)

Les nanotubes de carbone (CNTs) sont des formes allotropiques de carbone avec une nanostructure cylindrique. [6] sensiblement plus grand que n'importe quel autre matériel. Ces molécules cylindrique de carbone ont des propriétés de roman, rendant elles potentiellement

utiles dans beaucoup d'applications dans la nanotechnologie, l'électronique, le système optique, et d'autres champs de la science des matériaux, comme des utilisations de potentiel dans les domaines architecturaux. Elles peuvent également avoir des applications dans la construction de l'armure de corps humain. Elles présentent la force extraordinaire et les propriétés électriques uniques, et sont les chefs d'orchestre thermiques efficaces.

Les Nanotubes sont des membres de la famille structurale de fullerène, qui inclut également les bucky balls sphériques. Les extrémités d'un nanotube peuvent être couvertes avec un hémisphère de la structure de buckyball. Leur nom est dérivé de leur taille, puisque le diamètre d'un nanotube est sur l'ordre de quelques nanomètres, alors qu'elles peuvent être jusqu'à 18 centimètres de longueur (en date de 2010). [6] Nanotubes sont classés par catégorie en tant que les nanotubes mono parois (SWNTs) et nanotubes multi parois (MWNTs).

La chimie appliquée de quantum, spécifiquement, hybridation orbitale décrit mieux la liaison chimique dans les nanotubes. La liaison chimique des nanotubes se compose de l'hybridation sp^2 , semblable à ceux du graphite sp^3 . Ces liens, qui sont plus forts que les liens sp^3 ont trouvé en alcanes, fournissent à des nano tubules leur force unique. D'ailleurs, les nanotubes s'alignent naturellement dans des bundles liées par des forces de van der Waals.



Fig. 1 : Echelle de grandeur

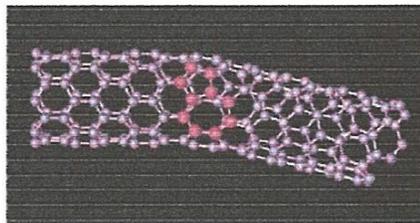


Fig.2 : Un nanotube de carbone

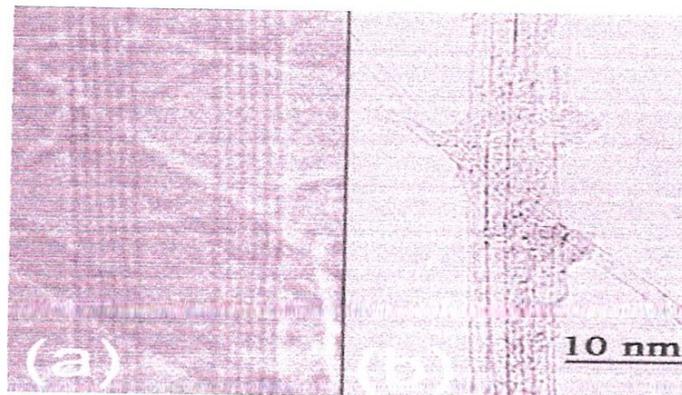


Fig.3 : Image d'un bout de nanotube réalisée par un microscope électronique

I .4. Les formes traditionnelles du carbone

I .4.1. Le graphite

Le graphite présente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet, ou plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation sp^2 , formant un réseau hexagonal de paramètre de maille 0,243 nm, la longueur de la liaison C-C étant de 0,142 nm. Il existe deux façons d'empiler les plans de graphène sur eux-mêmes, résultant en deux formes cristallines différentes de graphite.

La forme cristalline stable est le graphite hexagonal. Les plans de graphène sont empilés, comme sur la figure 2.1. La distance inter-feuillets est de 0,335 nm. L'autre forme cristalline possible est le graphite rhomboédrique, phase métastable du graphite hexagonal. Les plans de graphène sont ici aussi empilés, mais chaque plan est décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent. La distance inter-feuillets est également de 0,335 nm.

Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite courant, celui des mines de crayon, est un poly cristal, constitué de cristallites de graphite hexagonal orienté aléatoirement.

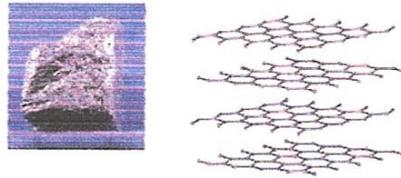


Fig. 4. Structure du graphite hexagonal

I .4.2. Le diamant

Le diamant est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Dans le diamant, les atomes de carbone sont en état d'hybridation sp^3 , et donc tétravalents. Il existe plusieurs structures cristallines du diamant [3], comme le diamant hexagonal, mais la structure la plus courante est de loin le diamant cubique (figure 2.2). La maille de cette structure est de type cubique faces centrées, avec un paramètre de maille de 0,356 nm, et une distance interatomique de 0,154 nm.

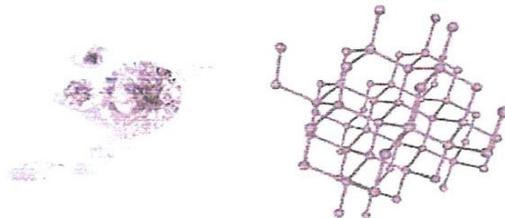


Fig. 5. Structure du diamant

I .4.3. Les carbones mal organisés

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone mal organisées peuvent exister. C'est notamment le cas du carbone amorphe. Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone présentant des états d'hybridation sp^2 et sp^3 . A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il est présent dans les particules des couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Et encore, le carbone amorphe n'est présent que dans les poussières d'étoiles carbonées, qui sont des étoiles particulières à la composition chimique anormale, où le carbone est en quantité supérieure à l'oxygène. Plus

proche de nous, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement, apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. De plus, son caractère hydrophobe lui permet d'être utilisé en tant que couche de protection.

Le graphite peut également se rencontrer sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, en perdant l'ordre orientationnel et en augmentant la distance inter-feuillets. Pour le différencier des graphites hexagonal et rhomboédrique, on parle de graphite turbostratique.

Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine, est une autre forme de carbone mal organisé. Il est constitué de nanoparticules sphériques carbonées. Ces particules sont constituées de cristallites, de deux à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et formant une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire.

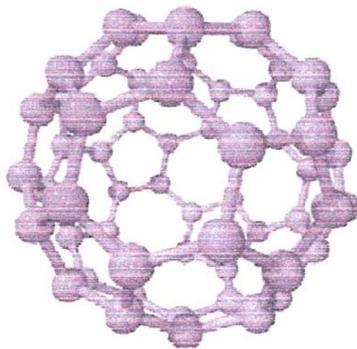


Fig. 6. Fullerène C60

I .5. Les nouvelles formes du carbone

I .5.1 Fullerènes et dérivés

L'élément principal du graphite, et également point de départ pour la construction de nouvelles nanostructures carbonées, est le plan de graphène, que l'on peut se représenter comme une feuille plane pavée d'hexagones. Il est possible de briser virtuellement la planéité de la feuille de graphène en insérant des défauts dans la structure, de type pentagone ou heptagone [4]. L'ajout d'un pentagone dans un plan d'hexagones crée une courbure positive. L'ajout d'un heptagone créera, dans le même plan, une courbure négative. La courbure créée par chaque type de défaut s'annule, et une feuille de graphène dans laquelle on aurait inséré un pentagone et un heptagone resterait globalement plane.

En 1985, Curl, Kroto et Smalley ont réussi à isoler une forme majoritaire constituée de 60 atomes de carbone. Cette molécule, refermée sur elle-même comme une cage, a la forme d'un Icosaèdre tronqué dont tous les sommets sont occupés par des atomes de carbone. Sa structure est alors constituée de 12 pentagones et de 20 hexagones (figure 2.3).

Cette nouvelle molécule de 60 atomes de carbone, ou C₆₀, a été appelée buckminsterfullerène, par analogie avec les dômes géodésiques de l'architecte R. Buckminster Fuller. Depuis, le nom a évolué, et nous nous référons maintenant à cette molécule en tant que fullerène, ou plus simplement C₆₀.

Le fullerène C₆₀ est le représentant le plus connu de la famille des fullerènes, molécules cages de plus de 60 atomes de carbone [5]. Les fullerènes doivent obéir à de fortes conditions de stabilité chimique ; toutes les structures géométriquement possibles n'existent donc pas. Les fullerènes les plus connus sont les C₆₀ et C₇₀, mais il existe également les C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄...

Depuis leur synthèse initiale par ablation laser, les moyens de production de fullerènes ont progressé. En 1990, Krätschmer réussit la première synthèse à grande échelle de fullerènes par la sublimation d'une électrode en graphite par arc électrique [6]. Aujourd'hui, des méthodes de synthèse du C₆₀ par voie organique existent, ouvrant la voie à une production de masse des fullerènes [7].

I .5.2 Nanotubes multi feuillets (ou multi parois)

La découverte des fullerènes en 1985 créa un véritable engouement pour la recherche et la caractérisation de nouvelles nanostructures carbonées. Les techniques de caractérisation, et notamment la microscopie électronique, permirent à Sumio Iijima de mettre en évidence en 1991 [8], dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique, des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, baptisées nanotubes multi feuillets (MultiWall NanoTubes, MWNT).

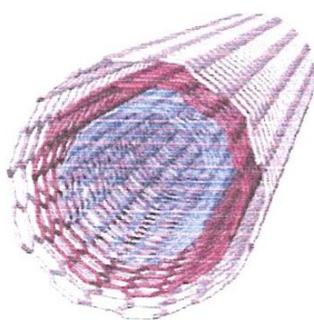


Fig. 7. Structure schématique d'un MWNT, où l'on voit bien l'arrangement concentrique
Des feuilles de graphène.

Ces nanotubes multifeuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (figure 2.4). Cette structure est communément appelée poupée russe, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multi feuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multi feuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.

La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multi feuillets s'empilent est a priori aléatoire. Il n'a pas été mis en évidence un empilement selon des règles préférentielles entre les différents feuillets. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, ce qui rapproche sa structure de celle du graphique turbostratique.

La structure des nanotubes multi feuillets de type poupée russe décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [9] laissent envisager que les nanotubes multifeuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin. D'autres études [10] suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein des tubes multifeuillets, les tubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type poupée russe, tandis que les tubes extérieurs possèdent une structure plus défectueuse de type rouleau de parchemin. Enn, une étude postérieure [11] montre que la structure de type poupée russe est la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes ne croissant selon le type rouleau de parchemin que dans des conditions particulières.

I .5.3 Nanotubes mono feuillets (ou mono parois)

La structure d'un nanotube de carbone mono feuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité, qui fixe la structure du nanotube. L'hélicité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants [12].

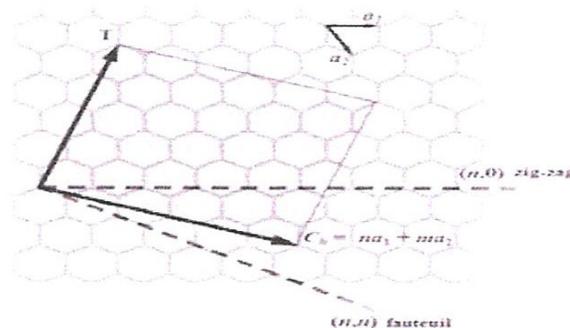


Fig.8. Structure de type nid d'abeille du graphène.

Soient a_1 et a_2 2 vecteurs directeurs du système cristallin. On définit m et n , 2 entiers, tels que le vecteur de chiralité C_h , axe selon lequel s'enroule le nanotube, soit $C_h = n a_1 + m a_2$

Le nanotube monofeuillet est donc constitué d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Cette feuille de graphène présente une structure de type nid-d'abeilles, dont on peut donner 2 vecteurs directeurs, a_1 et a_2 . On définit ensuite le vecteur de chiralité, C_h , axe selon lequel le graphène s'enroule pour former le nanotube. Ce vecteur peut donc être décomposé en deux composantes, selon les vecteurs a_1 et a_2 . Soient m et n , les scalaires tels que $C_h = n a_1 + m a_2$.

Selon la valeur de ces 2 scalaires, 3 types d'enroulement, donc trois types de nanotubes peuvent être décrits :

- Si $m=0$, on dira que le nanotube a une structure de type « zig-zag »
- Si $m=n$, on dira que le nanotube a une structure de type « chaise »
- Dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral ».

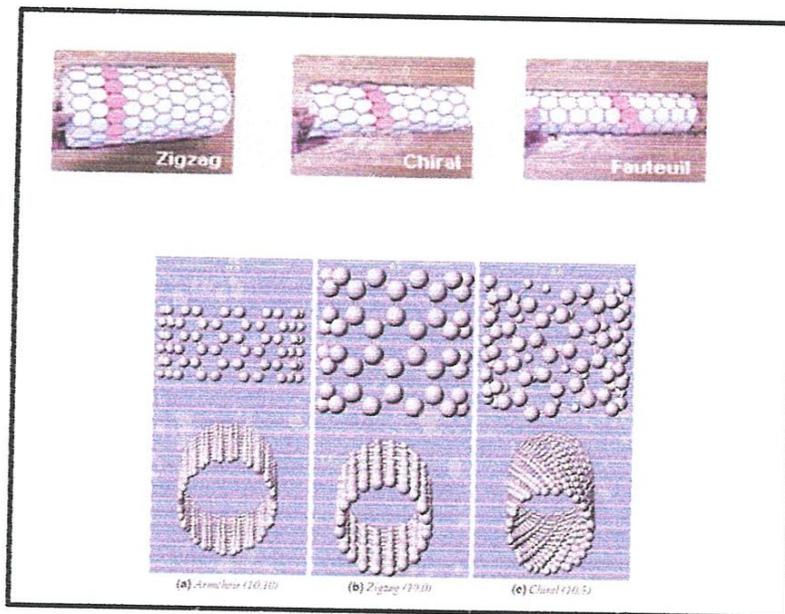


Fig. 9. Nanotubes de carbones mono feuilllets.

À gauche : nanotube chiral (6,4)

Au centre : nanotube non chiral, de type zigzag (10,0)

À droite : nanotube non chiral, de type chaise (10,10).

Les tubes sont représentés à l'échelle et ont pour diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm. Cette figure est adaptée de la référence [1].

Ces différences d'hélicité donneront aux nanotubes de carbone des propriétés différentes. Notamment, en ce qui concerne les propriétés électriques. Un nanotube de carbone de chiralité (n,m) sera métallique si $(2n + m)$ est un multiple de 3. Sinon, il sera semi-conducteur. Donc un nanotube de carbone chaise sera toujours métallique (car on a $2m+m$) tandis qu'un nanotube zig-zag ou chiral sera soit métallique, soit semi-conducteur.

✓ Extrémités

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

Ces pentagones introduisent une courbure de 112° dans le feuillet et les lois mathématiques d'Euler montrent qu'il faut un minimum de 12 pentagones pour fermer le feuillet (soit 6 pentagones à chaque extrémité du tube). Les études montrent que la molécule de C_{60} contient justement 12 pentagones et 20 hexagones : il s'agit donc du plus petit fullerène possible. Cependant, alors qu'une distribution théorique régulière de ces pentagones donne une forme hémisphérique, on observe le plus souvent une pointe de forme conique.

On a donc montré que le nanotube de carbone est formé avec un feuillet de graphène auquel on a ajouté de la courbure simple pour rouler ce feuillet sur lui-même et des défauts de topologie pour fermer ses extrémités. Un nanotube a un diamètre compris entre 1 et 10 nanomètres pour une longueur de plusieurs micromètres et est de ce fait un objet de taille moléculaire et possédant un caractère monodimensionnel. (L'une des dimensions est bien plus grande que les deux autres, ici la longueur face au diamètre).

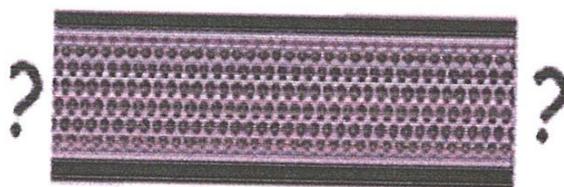


Fig.10. Fermeture d'un nanotube.

I .5.4 Nanotubes de carbones multi feuillets (MWNT, multiwalled Nanotubes)

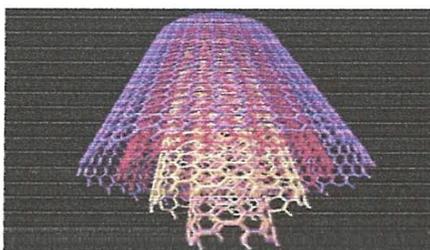


Fig.11. Image Sarfus d'un fagot de nanotubes double parois.

Un nanotube de carbone multifeuillet est constitué de plusieurs feuillets de graphènes enroulés les uns autour des autres. Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multifeuillets.

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

II. LES PROPRIÉTÉS DES NANOTUBE DE CARBONE

II .1. Les propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards.

D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module d'Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes mono feuillets ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène).

- **Force**

Les nanotubes de carbone sont les matériaux les plus forts et les plus raides pourtant découvert en termes de résistance à la traction et module élastique respectivement. Cette force résulte des liens covalents de sp^2 formés entre les différents atomes de carbone. En 2000, un nanotube multi-murée de carbone a été examiné pour avoir une résistance à la traction de 63 giga pascals (GPa). [13] (ceci, pour l'illustration, traduit en capacité de supporter la tension d'un poids équivalent à 6422 kilogrammes sur un câble avec la section transversale de 1 mm².) Puisque les nanotubes de carbone ont un faible densité pour un solide de 1.3 à 1.4 g·cm³, [14] sa force spécifique de jusqu'à 48.000 kN·m·kg⁻¹ est le meilleur des matériaux connus, comparé à 154 kN·m·kg⁻¹ de l'acier à haut carbone.

Sous la contrainte de tension excessive, les tubes subiront la déformation en plastique, qui signifie que la déformation est permanente. Cette déformation commence aux contraintes approximativement de 5% et peut augmenter la contrainte maximum que les tubes subissent avant rupture en libérant l'énergie de tension.

CNTs ne sont pas presque en tant qu'une fois comprimé fort. En raison de leur structure creuse et allongement élevé, ils tendent à subir la boucle une fois placés sous stress compressif, de torsion ou se pliant. [15]

➤ Comparaison des propriétés mécaniques [16]

Matériel	Module de Young (TPa)	Résistance à la traction (GPa)	Élongation à la coupure (%)
SWNT	~1 (de 1 à 5)	13–53 ^E	16
Fauteuil SWNT	0.94 ^T	126.2 ^T	23.1
Zigzag SWNT	0.94 ^T	94.5 ^T	15.6–17.5
SWNT Chiral	0.92		
MWNT	0.27 ^E –0.8 ^E –0.95 ^E	11 ^E –63 ^E –150 ^E	
Acier inoxydable	0.186 ^E –0.214 ^E	0.38 ^E –1.55 ^E	15–50
Kevlar 29&149	0.06 ^E –0.18 ^E	3.6 ^E –3.8 ^E	~2

Tableau 1 : comparaison des propriétés mécaniques

Observation expérimentale de E ; Prévision théorique de T

La discussion ci-dessus s'est rapportée aux propriétés axiales du nanotube, tandis que les considérations géométriques simples suggèrent que les nanotubes de carbone devraient être beaucoup plus mous dans la direction radiale que le long de l'axe de tube. En effet, l'observation de TEM de l'élasticité radiale a suggéré que même les forces de Waals puissent déformer l'impression adjacente de deux nanotubes.[17] Nano expérience, exécuté par plusieurs groupes sur les nanotubes multi murés de carbone [18] et la mesure atomique de microscope de force de mode de tapping/contact effectuée sur le nanotube simple-murée de carbone [19], module de Young indiqué de l'ordre plusieurs de GPa confirmant que CNTs sont en effet plutôt doux dans la direction radiale.

- **Dureté**

Les nanotubes murés simples standard de carbone peuvent résister à une pression jusqu'à 24GPa sans déformation. Ils subissent alors une transformation aux nanotubes durs superbes de phase. Les pressions maximum mesurées en utilisant des techniques expérimentales courantes sont autour de 55GPa. Cependant, ces nouveaux nanotubes durs superbes de phase s'effondrent à un plus haut, quoiqu'à un inconnu encore, pression.

Le module en bloc des nanotubes de phase de dur superbe est de 462 à 546 GPa, encore plus haut que cela du diamant (420 GPa pour le cristal simple de diamant). [20]

- **L'élasticité**

L'élasticité est la contrainte mécanique qui engendre un allongement de 100% de la longueur initiale d'un matériau (il double donc de longueur). Le nanotube se déforme de façon permanente, ou se casse, bien avant que cette valeur soit atteinte.

Les nanotubes de carbone devraient être environ 200 fois plus résistants que l'acier pour un poids 6 fois moindre. Le nanotube de carbone présente une grande élasticité et une grande flexibilité

Cependant, cette règle a des exceptions, parce que les effets de courbure en petits nanotubes de carbone de diamètre peuvent influencer les propriétés fortement électriques. Ainsi, à (5.0) SWCNT qui devrait être semi-conducteur en fait est métallique selon les calculs. De même, vice versa le zigzag et le SWCNTs chiral avec les petits diamètres qui devraient être métalliques ont l'espace fini (les nanotubes de fauteuil demeurent métallique). dans la théorie, les nanotubes métalliques peuvent porter une densité de courant électrique 4×10^9 A/cm² qui est plus de 1.000 métaux plus grands que de périodes tels que le cuivre, où pour le cuivre relie ensemble des densités de courant sont limités par l'électro migration.

Les nanotubes de carbone de Multi muré avec les coquilles intérieures reliées ensemble montrent la super conductivité avec une température relativement élevée de transition comité technique = 12 K. en revanche, la valeur de comité technique est un ordre de grandeur plus bas pour des cordes des nanotubes simple-murés de carbone ou pour MWNTs avec coquilles habituel et non-relié ensemble. [22]

II 3. Les propriétés optiques

- Propriété d'absorption de la lumière

Le matériau le plus noir jamais conçu par l'Homme est un tapis de nanotubes disposés verticalement, réalisé par des chercheurs l'Université Rice autour du professeur Pulickel Ajayan ; avec un indice de réflexion de 0,045%, il est 30 fois plus sombre que le carbone, ce qui lui permet d'absorber 99,9 % de la lumière qu'il reçoit. C'est 3 fois « mieux » que ce que permettait l'alliage de nickel-phosphore qui était le matériau réputé le plus sombre. Ces inventions pourraient intéresser les secteurs militaire, de la communication, de l'énergie (solaire notamment), de l'observation, des colorants, etc.

- Propriétés d'électroluminescence

Des chercheurs d'IBM ont indiqué avoir réussi à faire émettre de la lumière infra-rouge par des nanotubes de carbone semi-conducteurs placés dans une géométrie de transistor. Les nanotubes non dopés et soumis à un champ électrique généré par une grille peuvent conduire le courant par l'intermédiaire d'électrons (tension de grille négative) ou de trous (tension de grille positive). Si on soumet en plus le nanotube à une tension drain-source (entre les deux extrémités du tube), le courant est transporté par des trous à une extrémité et des électrons à

l'autre (transistor ambipolaire). À l'endroit où ces deux types de porteurs se rencontrent (par exemple au milieu du tube si la tension de grille est nulle), il y a recombinaison de paires électron-trou et émission d'un photon.

II .4. Propriétés physiques des nanotubes de carbone

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

II .5. LES RISQUES

a) Un risque écologique

Malgré la constante croissance de l'utilisation de la nanotechnologie dans beaucoup de domaines, l'utilisation de cette technologie peut s'avérer dangereuse si des précautions ne sont pas prises pour empêcher qu'elle ne soit trop nuisible pour l'homme. En effet, la capacité des nanoparticules et des nanofibres à pénétrer le système respiratoire et à interagir avec des cellules du corps humain est un problème à prendre très au sérieux (en souvenir avec l'amiante)

Avant de commencer les recherches, des études sur la toxicologie des nanostructures auront dû être effectuées pour éviter tous futurs problèmes lors de manipulations ou utilisations. Faut à présent rattraper ce retard.

b) Un risque économique

Les développements technologiques autour des nanotubes ont, depuis leurs découvertes, commencées à attirer les capitaux financiers. Cependant, les recherches dans ce domaine sont très coûteuses. Un équilibre entre les budgets à consacrer au développement des recherches et aux besoins médicaux indispensables à la survie de certaines populations victimes de la

pauvreté est à trouver rapidement. Une réflexion politique est indispensable. Il faut d'urgence arbitrer entre les besoins urgents en terme de sante qui doivent être assures pour des pays ou les applications médicale des nanotubes de carbone seraient un luxe et certainement pas, tout au moins a première vue, une priorité. C'est ce que soulignent plusieurs rapports dont celui du groupe canadien ETC Group. Le cout des recherches consacrées aux applications des nanotubes dans le domaine médical dans les prochaines années s'élèverait de 53 milliards de dollars en 2011 à 110 milliards de dollars en 2016.

c) Un risque éthique

Malgré les grandes avancées dans le domaine des nanotechnologies depuis ces dernières années, le futur peut nous réserver quelques surprises. La succession des découvertes et la curiosité humaine pourraient surement conduire un jour l'Homme à entrer, ce que dénoncent aujourd'hui certaines personnes, dans un processus de "fabrication" de ce qui pourrait être appelé le "Super-Homme" !

II. 6. CONCLUSION

Les 13 dernières années ont vu la croissance phénoménale de l'activité de recherches dans le secteur des solides totaux de CN. Dans ce travail, nous avons fait un effort de fournir la vue d'ensemble contemporaine la plupart possible de la synthèse, des propriétés, et des applications biomédicales potentielles de CNTs par des exemples récents. Les propriétés physiques, mécaniques, et électroniques exceptionnelles de CNTs leur permettent d'être employés dans les sondes, les déclencheurs, les dispositifs nanoélectronique, et les systèmes de la livraison de drogue dans des applications biomédicales. L'intérêt croissant étant montré par la communauté de recherches de nanotechnologie en cela on s'attend à ce que l'abondance des applications de CNTs soit explorée à l'avenir. En même temps, on le croit que le développement et l'application continus de CNTs peuvent augmenter la pratique des industries biomédicales. Cependant, parmi tous l'espoir et exagération, CNTs ont croisé encore le ful technologique de beaucoup d'obstacles Il leur potentiel en tant que matériel préféré les la plupart pour des applications biomédicales. On l'espère que les descriptions fournies et les références à la littérature là-dedans permettront à des chercheurs de développer de nouvelles applications sans compter que proposer l'amélioration des domaines d'application courants.

Les nanotubes de carbone (CNTs) sont considérés pour l'usage dans de nombreuses applications technologiques, incluant en tant que modules biocompatible pour la livraison des bioactives. Cependant, il y a les propriétés uniques de CNTs qui limitent leur utilisation comme véhicules pour différents buts. Cette revue accentue les divers défis à un scientifique pharmaceutique tout en explorant CNTs en tant que véhicules bioactive de la livraison. Le manque de solubilité, le non biodégradabilité, la demi-vie de circulation de 3-3.5 heures, la biocompatibilité, et les limitations d'immunogénicité de CNTs sont discutés dans cette revue. Ces limitations indiquent le besoin de modifications afin d'explorer la praticabilité de CNTs comme véhicules de la livraison.

Les nano robots, que l'on voit parfois dans des films de fiction, sont de petites machines nanoscopiques que certains chercheurs ont pensé créer. Que ce soit pour se déplacer ou tuer certaines cellules, leur intrusion à l'intérieur du corps humain reste encore très flou. D'autant plus que l'idée de posséder des matériaux dits "intelligents" dans l'organisme peut soulever de

nombreuses questions d'ordre éthique, car nous ne connaissons pas encore les effets secondaires de leur présence dans le corps humain

Références bibliographique

- [1]. »Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology". *Journal of Physics: Conference Series* 61: 643. 2007.
http://www.iop.org/EJ/article/1742-6596/61/1/129/jpconf7_61_129.html.
- [2] . Abrahamson, John; Wiles, Peter G.; Rhoades, Brian L. (1999). "Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes". *Carbon* 37: 1873.
- [3] . US 4663230, Tennent, Howard G., "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same", issued 1987-05-05
- [4] . Iijima, Sumio (7 November 1991). "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature* 354: 56–58.
- [5] . Carbon nanotubes (IBM research)
<http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html>.
- [6] . Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. (2009). "Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates". *Nano Letters* 9 (9): 3137–3141.
- [7] . Mintmire, J.W.; Dunlap, BI; White, CT (3 February 1992). "Are Fullerene Tubules Metallic?". *Physical Review Letters* 68 (5): 631–634
- [8]. Martel, R.; Derycke, V.; Lavoie, C.; Appenzeller, J.; Chan, K. K.; Tersoff, J.; Avouris, Ph. (2001). "Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters* 87: 256805.
- [9]. Flahaut, E.; Bacsá, R; Peigney, A; Laurent, C (2003). "Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Communications* 12 (12): 1442–1443.
- [10]. "A Better Way to Make Nanotubes". Berkeley Lab... January 5, 2009.
<http://newscenter.lbl.gov/feature-stories/2009/01/05/better-way-to-make-nanotubes.html>.
- [11]. Zhao, X.; Liu, Y.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Jones, R. O.; Andol, Y. (2004). "Smallest Carbon Nanotube is 3 Å in Diameter". *Physical Review Letters* 92 (12): 125502.
- [12]. Guan, Lunhui; Suenaga, Kazu; Iijima, Sumio (2008). "Smallest Carbon Nanotube Assigned with Atomic Resolution Accuracy". *Nano Letters* 8 (2): 459–462.
- [13]. Yu, Min-Feng; Lourie, Oleg; Dyer, Mark J.; Moloni, Katerina; Kelly, Thomas F.; Ruoff, Rodney S. (28 January 2000). "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load". *Science* 287 (5453): 637–640..
- [14]. Les nanotubes matériaux du futur (Annick Loiseau)
<http://www.oncra.fr/conferences/nanotubes/trans33.html>
- [15]. K. Jensen, W. Mickelson, A. Kis, and A. Zettl. Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 76, (2007).
- [16]. Belluci, S. (19 January 2005). "Carbon nanotubes: physics and applications". *Physica Status Solidi (c)* 2 (1): 34–47.

- [17]. S. Ruoff, et al., "Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces" *Nature* 364, 514 (1993)
- [18]. I. Palaci, et al. "Radial Elasticity of Multiwalled Carbon Nanotubes" *Phys. Rev. Lett.* 94, 175502 (2005)
- [19]. Y.H. Yang et al. (2011). "Radial elasticity of single-walled carbon nanotube measured by atomic force microscopy". *Applied Physics Letters* 98: 041901..
- [20]. M. Popov et al. (2002). "Superhard phase composed of single-wall carbonnanotubes». *Phys. Rev. B* 65.033408.
- [21]. Chae, Han Gi; Kumar, Satish (26 January 2006). "Rigid Rod Polymeric Fibers". *Journal of Applied Polymer Science* 100 (1): 791–802
- [22]. a b Lu, X.; Chen, Z. (2005). "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Reviews* 105 (10): 3643–3696..
- [23]. Thostenson, Erik; Li, C; Chou, T (2005). "Nanocomposites in context". *Composites Science and Technology* 65: 491–516. doi:10.1016/j.compscitech.2004.11.003.
- [24]. *Carbon-Based Magnetism: An Overview of the Magnetism of Metal Free Carbon-based Compounds and Materials*, edited by Tatiana Makarova and Fernando Palacio (Elsevier 2006)
- [25]. Mingo, N.; Stewart, D. A.; Broido, D. A.; Srivastava, D. (2008). "Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles". *Physical Review B* 77: 033418.
- [26]. Zumwalde, Ralph and Laura Hodson (March 2009). "Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials". National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH (DHHS) Publication 2009-125.

Chapitre II

DIFFERENTS METHODES DE SYNTHESSES

III . SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer leur synthèse. Les premiers nanotubes de carbone ont été produits par une décharge électrique en utilisant des électrodes en graphite dans un environnement contenant un gaz inerte.

Cette méthode, d'un coût relativement peu élevé, a permis de produire d'importantes quantités de nanotubes. Cependant, elle produit également des impuretés telles que du carbone amorphe, sans aucun contrôle précis de la longueur et du rayon des nanotubes [17]. Les nanotubes de carbone peuvent également être synthétisés par une technique d'ablation laser produisant des nanotubes de haute qualité mais avec un rendement moins important. Une méthode simple de synthèse des nanotubes de carbone est réalisée par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) à une forte température, typiquement supérieure à 700°C [18]. La production des nanotubes de carbone est assurée par des gaz d'hydrocarbure décomposés sur des surfaces catalytiques. Ce processus CVD permet de contrôler précisément la localisation de la croissance des nanotubes en utilisant des catalyseurs calibrés [19]. Ce procédé peut aussi être utilisé à de plus basses températures pour faire croître des nanostructures en carbone sur des surfaces recouvertes de catalyseur.

La différence majeure entre la production de nanotubes multiparois et de nanotubes monoparois est la nécessité d'utiliser un catalyseur, allié à un gaz carboné, le tout à une température adaptée an d'obtenir la forme monoparoi des nanotubes de carbone. Il existe plusieurs en jeux dans la production des nanotubes de carbones monoparois. Tout d'abord, il faut avoir un contrôle de la distribution en diamètre et de la chiralité des échantillons, la chiralité représentant la façon dont la feuille de graphène est enroulée. De plus, selon l'utilisation souhaitée, il peut s'avérer nécessaire d'avoir un contrôle sur la pureté des échantillons. Enn, en ce qui concerne les éventuelles applications industrielles, la production de nanotubes en grande quantité est la première étape à réaliser.

Nous présenterons ici les procédés de synthèse les plus répandus en exposant les avantages et les inconvénients de chacun d'eux. Nous allons examiner successivement la méthode de l'arc

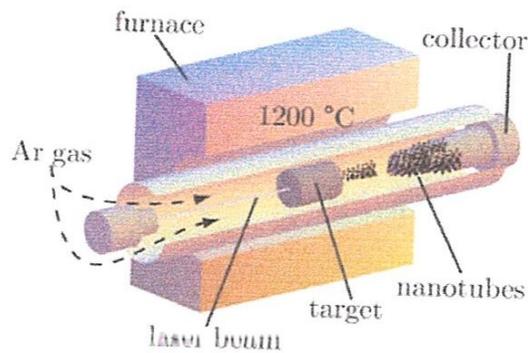


Fig.14.Schéma d'un dispositif ablation laser

III .3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (abrégée en CVD pour Chemical Vapor Deposition) a été effectuée pour la première fois par Endo et al. [27]. Dans cette méthode, des hydrocarbures (CH_4 , C_6H_6 ...) et de l'hydrogène sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni...), le tout dans un four porté à haute température ($> 700\text{C}$). Les nanotubes se forment alors sur les plots de catalyseurs. L'un des avantages de cette méthode est que les nanotubes se forment de façon continue (contrairement à la méthode d'ablation laser par exemple). Nous pouvons espérer trouver des conditions expérimentales permettant de fabriquer des nanotubes purs avec un contrôle parfait du diamètre et de la chiralité. Cependant, cela est encore loin d'être la réalité.

Un autre avantage de cette méthode est que l'on peut faire croître les nanotubes à des endroits prédéterminés. Cela peut s'avérer très intéressant pour toutes les applications en nano-électronique, par exemple, pour fabriquer des matrices de transistors à base de nanotubes de carbone. Il existe également une technique de synthèse de forêts de SWNT par CVD assistée avec de l'eau qui supprime le carbone amorphe et permet ainsi une croissance non limitée :

les SWNT ainsi créés peuvent atteindre une hauteur de plus de 2 cm! De plus, il est possible d'aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface. Nous obtenons alors des pelouses de nanotubes. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des

propriétés d'émission de champ des nanotubes. En revanche, un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de

nanotubes monoparois. En si la production de nanotubes de carbone multiparois est relativement facile, celle de nanotubes de carbone monoparois est difficile.

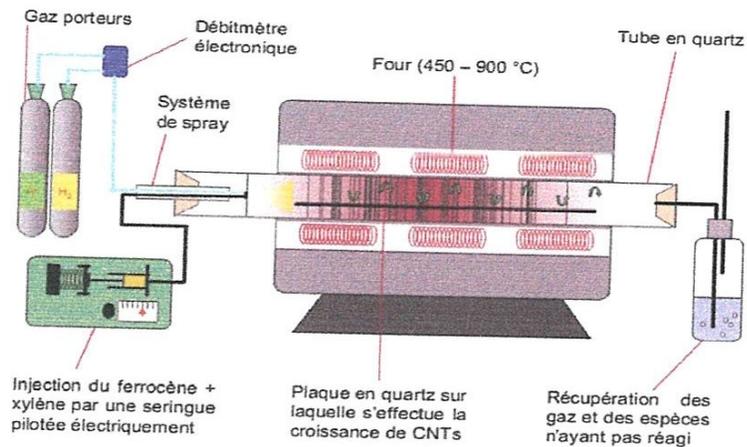


Fig. 15. schéma de principe de CVD

III . 4. Défauts des nanotubes de carbone

Comme dans de nombreux matériaux, l'existence de défauts affecte ses propriétés. Ils peuvent se présenter sous la forme :

- de vides atomiques (atomes manquant dans la structure du graphène). De tels défauts peuvent affecter la résistance physique des nanotubes, voire dans les cas plus graves la faire baisser de 15%.
- de *Stone Wales defect*: au lieu de former des hexagones, les atomes de carbones se réarrangent en pentagones ou en heptagones.

De par leur structure presque unidimensionnelle, la résistance physique des nanotubes dépend de la section la plus faible : comme sur une chaîne, la résistance de celle-ci est celle du maillon le plus faible.

Les propriétés électriques et thermiques sont aussi affectées par ces défauts. En général, la zone présentant un défaut est moins bonne conductrice.

III 5. Toxicité

La toxicité des nanotubes de carbone a été une question importante dans la nanotechnologie. Une telle recherche a juste commencé. Les données sont sujettes encore fragmentaires et à la critique. Les résultats préliminaires accentuent les difficultés en évaluant la toxicité de ce matériel hétérogène. Les paramètres tels que la structure, la distribution de grandeurs, la chimie de surface et extérieure, la charge extérieure, et l'état d'agglomération aussi bien que la pureté des échantillons, ont l'impact considérable sur la réactivité des nanotubes de carbone. Cependant, les données disponibles prouvent clairement que, dans certaines conditions, les nanotubes peuvent croiser des barrières de membrane, qui suggèrent que si l'extension de matières premières premières les organes elle peut induire des effets nocifs tels que réactions inflammatoire et fibrotique.

Une étude a mené par Alexandra Porter à partir de l'université de Cambridge prouve que CNTs peut écrire les cellules humaines et s'accumuler dans le cytoplasme, causant la cellule death.

Les résultats des études de rongeur montrent collectivement cela indépendamment du processus par lequel CNTs ont été synthétisés et les types et les quantités de métaux ils ont contenu, CNTs étaient capables de produire l'inflammation, granulomes d'epithelioid (nodules microscopiques), fibrose, et les changements de biochemical/toxicological des études de toxicité poumons.[26] comparativement dans lesquelles des souris ont été données les poids égaux de matériaux d'essai ont prouvé que SWCNTs étaient plus toxiques que le quartz, qui est considéré un risque sanitaire professionnel sérieux une fois chroniquement inhalé. Comme commande, le noir de charbon d'ultrafine a été montré pour produire le poumon minimal réponses. [22]

La forme aciculaire de fibre de CNTs est semblable aux fibres d'amiante. Ceci soulève l'idée que l'utilisation répandue des nanotubes de carbone peut mener au mésothéliome, qui est un cancer de la doublure des poumons souvent provoqués par exposition à l'amiante. Une étude préliminaire récent-éditée soutient les scientifiques ce prévision [24]. a exposé la doublure mesothelial de la cavité de corps des souris pour désirer ardemment multi muré des nanotubes de carbone et observé amiante-comme, le comportement longueur-dépendant et pathogène qui a inclus l'inflammation et la formation des lésions connues sous le nom de granulomes. Les auteurs de l'étude concluent :

"C'est d'importance considérable, parce que la recherche et les milieux d'affaires continuent à investir fortement dans des nanotubes de carbone pour un éventail de produits dans la prétention qu'elles sont plus dangereuses que le graphite. Nos résultats suggèrent le besoin davantage de de recherche et de grande attention avant de lancer de tels produits dans le marché si le mal à long terme doit être évité." [24]

Selon Dr. Andrew Maynard de co-auteur :

"Cette étude est exactement le genre de recherche stratégique et fortement focalisée requise pour assurer le développement sûr et responsable du nanotechnologie. Elle regarde un matériel spécifique de Nanoscale prévu pour avoir des applications commerciales répandues et pose des questions spécifiques sur un risque sanitaire spécifique. Quoique les scientifiques aient soulevé des inquiétudes concernant la sûreté de longs, minces nanotubes de carbone pendant plus d'une décennie, aucune de la recherche n'a besoin dans l'environnement fédéral courant de nanotechnologie des ETATS-UNIS, santé et la stratégie de recherches de risque de sûreté adressent ce question." [24]

Bien que davantage de recherche soit exigée, les résultats présentés aujourd'hui démontrent clairement que, dans certaines conditions, particulièrement ceux qui comportent l'exposition chronique, les nanotubes de carbone peuvent poser un risque sérieux à LA santé humain. [26].

III .6. Croissance d'un nanotube de carbone atome par atome

Une équipe de chercheurs physiciens du CNRS et de l'Université de Lyon vient de développer une nouvelle méthode pour observer la croissance de nanotubes, atome par atome une première qui ouvre des portes immenses pour contrôler la structure des nanotubes et leurs propriétés.

Les nanotubes de carbone sont au cœur des nanosciences, avec leur large gamme d'applications potentielles interdisciplinaires en biologie, physique, chimie, électronique et technologie. Cependant, l'étape clé pour rendre réalisables ces applications demeure un meilleur contrôle de leur croissance. Une équipe de chercheurs de l'Université de Lyon vient de développer une nouvelle méthode pour observer la croissance de nanotubes par émission de champ, technique qui elle-même représente une des principales orientations dans la recherche sur les nanotubes. Les résultats obtenus augmentent le niveau de compréhension du mécanisme de croissance de nanotubes, notamment grâce à l'observation de l'insertion

répétitive de simples dimères de carbone dans des nanotubes individuels, insertion qui provoque peu à peu la rotation du nanotube entier pendant la croissance. Cela apporte un fort appui à un nouveau modèle de croissance de nanotubes de carbone basé sur la « dislocation de vis ». Il est ainsi possible de « voir » les atomes de carbone s'insérer les uns après les autres dans un nanotube de la même façon qu'on ajoute des briques les unes après les autres pour la construction d'une tour circulaire. Beaucoup de nouvelles questions aussi bien théoriques qu'expérimentales peuvent maintenant être fructueusement posées et ce modèle peut dorénavant être exploité comme une méthode d'épitaxie (de croissance orientée) pour contrôler la structure des nanotubes et leurs propriétés. *laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université Lyon1; CNRS, UMR 5586, Domaine Scientifique de la Doua, F-69622 Villeurbanne cedex, France »*

III .7 Croissance d'un nanotube de carbone

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. [28]

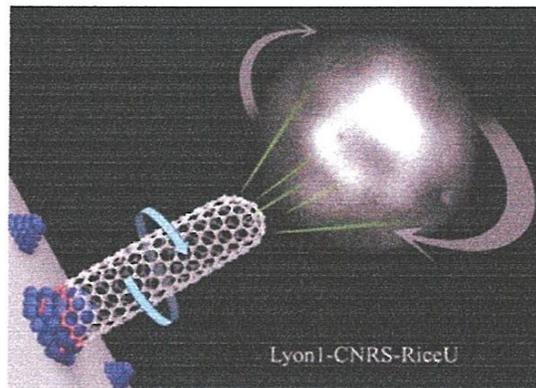


Fig.16. Croissance d'un nanotube de carbone

Ces résultats ont fait l'objet d'un reportage sur France 3 Rhône-Alpes Auvergne, le 18/07. Des vidéos de la croissance sont visibles sur le site de [l'équipe PNEC](#).

III .8. Mécanisme de croissance

La manière des nanotubes sont formés n'est pas exactement connue. Le mécanisme de croissance est toujours dont un sujet de la polémique, et plus d'un mécanisme pourrait être opératif pendant la formation de CNTs. Un des mécanismes consiste sur trois étapes. D'abord un précurseur à la formation des nanotubes et des fullerenes, C_2 , est formé sur la surface de la particule de catalyseur en métal. De cette particule métastable de carbure, un carbone de rodlike est formé rapidement. Il y a deuxièmement une graphitisation lente de son mur. Ce mécanisme est basé sur TEM in-situ observations.

Les conditions atmosphériques exactes dépendent de la technique utilisée, plus tard, ceux-ci seront expliquées pour chaque technique car elles sont spécifiques pour une technique. La croissance réelle du nanotube semble être la même pour toutes les techniques mentionnées

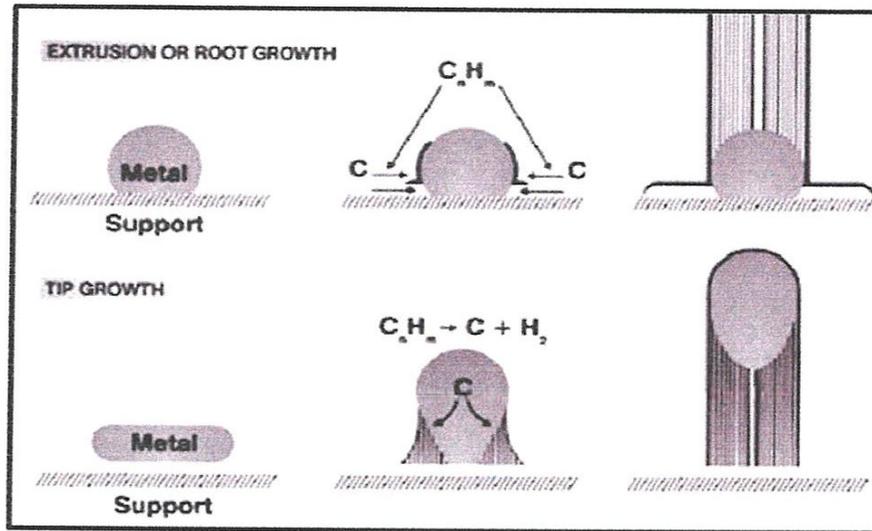


Fig.17. Visualisation d'un mécanisme possible de croissance de nanotube de carbone.

Références bibliographiques

- [1]. »Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology". *Journal of Physics: Conference Series* 61: 643. 2007.
<http://www.iop.org/EJ/article/1742-6596/61/1/129/129.html>.
- [2]. Abrahamson, John; Wiles, Peter G.; Rhoades, Brian L. (1999). "Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes". *Carbon* 37: 1873.
- [3]. US 4663230, Tennent, Howard G., "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same", issued 1987-05-05
- [4]. Iijima, Sumio (7 November 1991). "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature* 354: 56–58.
- [5]. Carbon nanotubes (IBM research)
<http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html>.
- [6]. Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. (2009). "Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates". *Nano Letters* 9 (9): 3137–3141.
- [7]. Mintmire, J.W.; Dunlap, BI; White, CT (3 February 1992). "Are Fullerene Tubules Metallic?". *Physical Review Letters* 68 (5): 631–634
- [8]. Martel, R.; Derycke, V.; Lavoie, C.; Appenzeller, J.; Chan, K. K.; Tersoff, J.; Avouris, Ph. (2001). "Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters* 87: 256805.
- [9]. Flahaut, E.; Bacsá, R; Peigney, A; Laurent, C (2003). "Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Communications* 12 (12): 1442–1443.
- [10]. "A Better Way to Make Nanotubes". Berkeley Lab... January 5, 2009.
<http://newscenter.lbl.gov/feature-stories/2009/01/05/better-way-to-make-nanotubes/html>.
- [11]. Zhao, X.; Liu, Y.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Jones, R. O.; Andol, Y. (2004). "Smallest Carbon Nanotube is 3 Å in Diameter". *Physical Review Letters* 92 (12): 125502.
- [12]. Guan, Lunhui; Suenaga, Kazu; Iijima, Sumio (2008). "Smallest Carbon Nanotube Assigned with Atomic Resolution Accuracy". *Nano Letters* 8 (2): 459–462.
- [13]. Yu, Min-Feng; Lourie, Oleg; Dyer, Mark J.; Moloni, Katerina; Kelly, Thomas F.; Ruoff, Rodney S. (28 January 2000). "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load". *Science* 287 (5453): 637–640..
- [14]. Les nanotubes mat' eriaux du futur (Annick Loiseau)
<http://www.onera.fr/conferences/nanotubes/trans33.html>
- [15]. K. Jensen, W. Mickelson, A. Kis, and A. Zettl. Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 76, (2007).
- [16]. Belluci, S. (19 January 2005). "Carbon nanotubes: physics and applications". *Physica Status Solidi (c)* 2 (1): 34–47.

- [17]. S. Ruoff, et al., "Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces" *Nature* 364, 514 (1993)
- [18]. I. Palaci, et al. "Radial Elasticity of Multiwalled Carbon Nanotubes" *Phys. Rev. Lett.* 94, 175502 (2005)
- [19]. Y.H. Yang et al. (2011). "Radial elasticity of single-walled carbon nanotube measured by atomic force microscopy". *Applied Physics Letters* 98: 041901..
- [20]. M. Popov et al. (2002). "Superhard phase composed of single-wall carbonnanotubes». *Phys. Rev.* B65:033408.
- [21]. Chae, Han Gi; Kumar, Satish (26 January 2006). "Rigid Rod Polymeric Fibers". *Journal of Applied Polymer Science* 100 (1): 791–802
- [22]. a b Lu, X.; Chen, Z. (2005). "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Reviews* 105 (10): 3643–3696..
- [23]. Thostenson, Erik; Li, C; Chou, T (2005). "Nanocomposites in context". *Composites Science and Technology* 65: 491–516. doi:10.1016/j.compscitech.2004.11.003.
- [24]. Carbon-Based Magnetism: An Overview of the Magnetism of Metal Free Carbon-based Compounds and Materials, edited by Tatiana Makarova and Fernando Palacio (Elsevier 2006)
- [25]. Mingo, N.; Stewart, D. A.; Broido, D. A.; Srivastava, D. (2008). "Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles". *Physical Review B* 77: 033418.
- [26]. Zumwalde, Ralph and Laura Hodson (March 2009). "Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials". National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH (DHHS) Publication 2009-125.
- [27] M. Marchand, C. Journet, D. Guillot, J.-M. Benoit et S. Purcell [Growing a Carbon Nanotube Atom by Atom: "And Yet It Does Turn"](#) dans la revue *Nanoletters*.
- [28] reportage sur France 3 Rhône-Alpes Auvergne, le 18/07. Des vidéos de la croissance sont visibles sur le site de l'équipe PNEC

examinant l'utilisation de CNTs comme matières biologiques sont toujours aux étapes préliminaires. En particulier, l'influence de CNTs sur les cellules ostéoblastes ou le tissu d'os est extrêmement important pour l'usage de CNTs dans les matières biologiques placées en contact avec l'os, et quelques études ont exploré ceci. Cet exposé synoptique clarifie l'état actuel de la connaissance dans le contexte du rapport entre CNTs et os pour déterminer si CNTs pourrait exécuter dans les matières biologiques en contact avec l'os, ou comme DDS et/ou échafaudage pour la régénération d'os.

IV .1. Des Propriétés utiles pour une Application Médicale

Le nanotube permet d'être utilisée pour une variété de tâches. La structure des fullerènes et des nanotubes de carbone présente un espace interne pouvant contenir de très nombreuses molécules de taille relativement importantes. Ainsi il a été imaginé d'utiliser les nanotubes comme des "boîtes" permettant d'assurer le transport de médicaments. Par ailleurs, sur sa structure externe peuvent être accroche différentes molécules ou corps physiques qui interagiraient avec d'autres cellules comme, par exemple, des cellules malades. Ceci permet alors de transporter sur un lieu précis les produits contenus dans le nanotube, à la manière d'un "cheval de Troie".

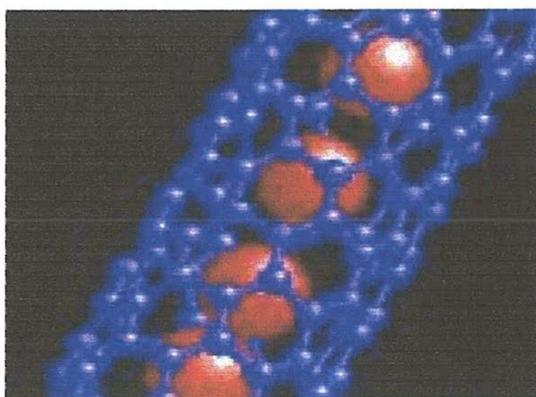


FIG. 18. Inclusions moléculaires dans un nanotube : un "cheval de Troie"

Différentes applications médicales sont en cours d'étude. Mais, comme toutes innovations scientifiques et technologique, il faut avant tout songer et réfléchir aux risques potentiels

pouvant survenir lors de la manipulation et l'utilisation de tels produits à l'échelle moléculaire et en particulier dans leur usage à des fins médicales, thérapeutiques ou eugéniques.

IV .2. Des Nanotubes utilisés pour traiter des Cellules

IV .2.1. La détection de cellules cancéreuses

De nouveaux biocapteurs à base de nanotubes

Des chercheurs du Jefferson Medical Center et de l'Université de Delaware ont mis au point un test de détection des cellules cancéreuses à l'aide de nanotubes de carbone. Leur système est composé d'électrodes métalliques polarisant des nanotubes dont la surface a été greffée avec des anticorps spécifiques de l'antigène IGF1R4. Cet antigène est présent dans certaines cellules cancéreuses.

Le principe de détection repose sur le contrôle du courant qui circule dans les nanotubes sous polarisation : on observe une augmentation subite de courant lorsqu'une liaison anticorps antigène se forme, et uniquement dans ce cas, ils ont observé que l'intensité d'un courant circulant dans les nanotubes préalablement polarisés augmente d'une manière très nette. Ils ont ainsi pu mettre en évidence la présence de ces cellules cancéreuses.

A présent, les expériences se concentreront sur la détection en milieu sanguin. À terme, ces recherches pourraient aboutir à la réalisation de micro-dispositifs de détection automatisés remplaçant les méthodes histologiques actuelles qui sont relativement longues et coûteuses.

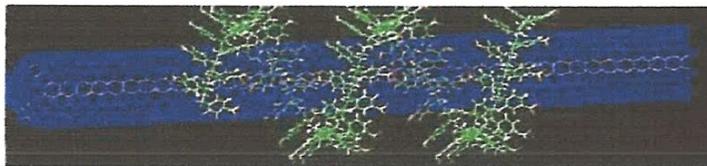


Fig.19 – Le transport de molécules par adsorption.

Le nanotube de carbone a la propriété de posséder une structure lui permettant d'y accrocher des substances qui vont permettre de détecter ou de tuer des cellules cancéreuses

IV .2.2 Des nanotubes fluorescents

Au cours des cinq dernières années, les scientifiques ont découvert que certains nanotubes avaient la propriété d'être fluorescents. C'est-à-dire qu'ils luisent quand ils sont excités par une source lumineuse. Certains luisent vivement, d'autres vaguement, d'autres à certains endroits et d'autres encore luisent partout.

Une équipe de recherche du VINSE (Vanderbilt Institute of Nanoscale Science and Engineering) rapporte qu'elle peut produire des dispositifs contenant des milliers de milliards de nanotubes avec un rendement quantique 5 de 1 pour cent, soit un facteur cent fois meilleur que toutes les mesures obtenues précédemment et pratiquement aussi bon que les meilleures mesures publiées concernant des nanotubes uniques.

L'équipe autour de Tobias Hertel (department of Physics and Astronomy Vanderbilt Institute for Science and Engineering) travaille actuellement sur l'étape suivante, indispensable pour les applications médicales. Ils cherchent un moyen de greffer des particules d'or aux nanotubes de carbone. Par la suite ils vont les rapprocher de la tumeur, les soumettre à un rayonnement d'une certaine longueur d'onde de lumière ce qui provoquera un accroissement de chaleur qui détruira les cellules qui sont à proximité. L'intérêt de la fluorescence des Nanotubes de carbone est qu'elle permet de bien localiser les Nanotubes de carbone durant les opérations.



Fig. 20 – Utilisation de la fluorescence pour surveiller le déplacement d'un nanotube vers une cellule.

Cette image est extraite d'un film réalisé par Xing Chen, Andras Kis, A. Zettl et Carolyn R. Bertozzi paru dans "A cell nanoinjector based on carbon nanotubes". Au centre de l'image on distingue parfaitement, grâce à la fluorescence, la présence du nanotube au milieu des cellules. [Image : http://www.pnas.org/cgi/content/full/0700567104/DC1M1](http://www.pnas.org/cgi/content/full/0700567104/DC1M1)

IV .2.3. Différenciation des cellules metastatiques

Avant toute manipulation, les chercheurs doivent être capable de différencier des cellules cancéreuses metastatique de cellules normales dans des échantillons de patients en utilisant un microscopie a force atomique (AFM*) modifié pour mesurer des cellules.

Des chercheurs ont démontré que les membranes des cellules des tumeurs métastatiques sont plus souples que celles des cellules normales ce qui leur permet de pénétrer le système sanguin et d'évoluer dans des espaces anatomiques étroits. Ainsi la prolifération des cellules cancéreuses peut créer des poches liquides dans des cavités de l'organisme comme la poitrine et l'abdomen, mais la présence de ces poches liquides chez des patients ne signifie pas nécessairement que des cellules cancéreuses soient présentes.

IV 3. La destruction de cellules cancéreuses

IV 3.1. Des nano bombes

Le même groupe de recherche mené par Balaji Panchapakesan et Eric Wickstroma récemment propose d'utiliser des agrégats de nanotubes pour réaliser des nano explosions in vivo, capables de détruire sélectivement des cellules cancéreuses. Cette proposition repose sur l'observation que lorsqu'on illumine un agglomérat de nanotubes, la quantité de chaleur dégagée est importante et ne peut se dissiper rapidement. Il se produit alors une explosion à l'échelle nanométrique. Cette équipe a montré qu'il était possible de contrôler ce mécanisme en solution aqueuse saline. Elle a donc suggéré de l'utiliser pour détruire localement et sélectivement des cellules cancéreuses sur lesquelles on aurait accroché ces agglomérats, qualifiés de nano bombes par les auteurs du travail.

Des petites bombes à l'échelle du nanomètre peuvent être réunies en forme de grappe. Une fois exposées à la chaleur du rayonnement d'une source lumineuse, les nano bombes explosent les unes après les autres.

Après avoir effectué des essais dans de l'eau et dans une solution de sel de phosphate pour étudier ce que seraient les éventuelles réactions d'un corps humain, les chercheurs se sont aperçu que les explosions étaient plus puissantes que dans les solutions salines.

Les bombes sont créées principalement par le regroupement de nanotubes de carbone. La chaleur produite par la lumière lors de l'explosion d'un nanotube est vite dissipée par l'air

ambiant. En fagot, cette chaleur ne se dissipe pas aussi rapidement et le résultat peut être appelé une "explosion à l'échelle nanométrique".

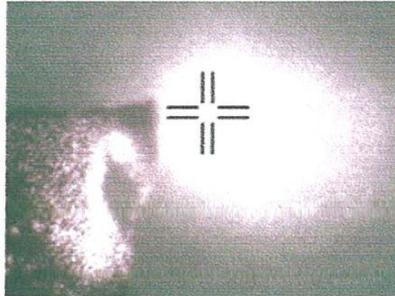


Fig. 21 – Explosions de NTC après illumination a la NIR. (Université de Delaware)

Cette méthode se révèle bien meilleur que la chimiothérapie moderne, qui est non sélective et tue les cellules normales en plus de celles malades en conduisant ainsi le patient a une baisse de qualité de vie.

La lumière laser en flamme les paquets de nanotubes, qui éclatent comme de minuscules bombes à fragmentation. Photo de Kathy F. Atkinson, UDaily



Fig. 22 – Explosion au laser

IV .3.2 Destruction par ondes radio

Une équipe de chercheurs dirigée par des scientifiques de l'Université du Texas MD "Anderson Cancer Center" ainsi que de l'Université de Rice, ont trouvé une nouvelle solution pour détruire des cellules malades du foie.

Le principe consiste à introduire des nanotubes dans le foie malade, de les diriger vers les cellules cancéreuses. Ensuite il suffit de faire passer des ondes radio à travers le tissu. Les nanotubes vont alors chauffer et détruire la tumeur, tout en épargnant les cellules non traitées.

L'expérience a été faite sur un lapin. Les résultats furent concluants. La tumeur fut totalement irradiée mais certains tissus hépatiques sains de 2 à 5 millimètres ont eu quelques dommages, causés par la chaleur. Quant aux ondes, elles sont inoffensives au corps humain.

Cependant, cibler uniquement les cellules cancéreuses est un défi majeur. Des recherches sont en cours pour lier aux nanotubes des anticorps, des peptides ou d'autres agents, qui ont la capacité de cibler des molécules spécifiques présentes dans les cellules cancéreuses.

IV .4. Le transport de médicaments

La structure du nanotube de carbone permet de fixer, à l'extérieur, des molécules ayant une affinité avec les cellules cibles. A l'intérieur des médicaments peuvent être placés qui auront pour action de se mettre en contact avec une cellule malade et de délivrer au bon endroit les médicaments qui permettront de la traiter.

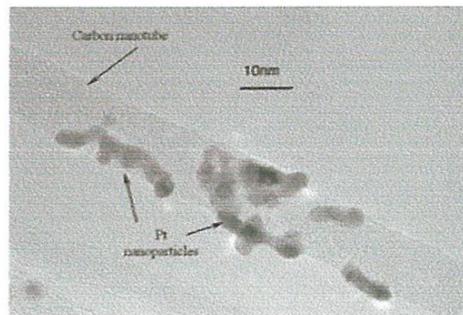


FIG. 23 – Transport de médicaments

IV .5. Une aide à la régénérescence de cellules

Comme des "legos" que l'on empile, on arrive à assembler en structure de fibre ce qui joue le rôle d'une ossature formée de nanotubes équipés de produits qui favorisent la régénération des certaines cellules tels que les cellules musculaires et les neurones.

IV .6. Nano biocapteur bases sur la détection électrochimique

De nombreux composés biologiques ont des propriétés électriques. En raison de sa sensibilité élevée, la détection électrochimique s'est imposée depuis plusieurs années, comme une solution de rechange à la détection par fluorescence pour l'analyse et pour le monitoring des éléments traces. Les capteurs peuvent être fabriqués sur mesure, afin de viser des cibles spécifiques et de répondre ainsi aux besoins des industries de l'environnement, de la santé et de l'alimentation. La détection électrochimique exploite la puissance de la nanotechnologie ainsi que les propriétés du métal choisi pour recouvrir la surface des électrodes. Ce projet a permis d'élaborer des capteurs destinés à la détection de polluants environnementaux tels que les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA), les chlorophénols, les explosifs et les métaux lourds. Chaque capteur a besoin d'une électrode recouverte d'un métal spécifique. Les capteurs électrochimiques, destinés à détecter les HPA, utilisent des électrodes de diamant dopé tandis que les nanocapteurs destinés à détecter d'autres types d'hydrocarbures, des neurotransmetteurs ou le glucose utilisent respectivement l'adhésion de nanoparticules de cuivre, d'or et de platine aux surfaces d'électrodes de carbone vitreux. Le couplage de la technologie des nanoparticules et des nanotubes de carbone a permis d'améliorer encore davantage la sensibilité des biocapteurs. Un capteur à écoulement continu a ainsi été conçu pour la détection de l'arséniate (sel ou ester de l'acide arsénique); le dépôt de nanoparticules d'or à la surface d'électrodes de carbone vitreux y est utilisé. Cette augmentation de la surface utile des nanomatériaux devrait permettre d'améliorer la sensibilité de ces capteurs.

IV .7. Nano biocapteur par impédance et détection optique

Cette activité de recherche vise à élaborer des capteurs/nanocapteurs basés sur l'impédance ou sur la reconnaissance optique pour la détection d'événements d'hybridation de l'ADN. L'hybridation de l'ADN est un outil important visant à détecter des séquences nucléotidiques spécifiques et à déterminer l'expression d'un gène donné par une cellule. Dans le cadre de ses travaux sur l'impédance et sur la détection optique, le groupe s'intéresse principalement au développement d'outils pour le monitoring environnemental et pour le criblage des drogues. Le groupe Biocapteurs et nanobiotechnologie a ainsi développé une nouvelle approche de biodétection qui utilise la spectroscopie par impédance en vue d'observer les interactions à l'interface entre des sondes d'ADN immobilisées et des drogues se liant spécifiquement à une

séquence d'ADN. Les mesures d'impédance étaient basées sur la cinétique de transfert de charge du couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$. La sensibilité du biocapteur a été améliorée de façon significative par le dépôt électrochimique de nanoparticules recouvertes d'or sur la surface d'or - les nanoparticules d'or revêtues d'ADN ont permis d'augmenter la quantité de sondes ADN à la surface du capteur et de donner une orientation concentrique à la couche monomoléculaire auto-assemblée d'ADN. Un capteur optique a été élaboré grâce aux propriétés de fluorescence sous excitation des nanotubes d'or préparés selon une approche électrochimique et chimique combinée. La haute efficacité de coupage (*quenching*) de la fluorescence de nanotubes d'or fonctionnalisés par des oligonucléotides a été étendue à la détection des événements d'hybridation de l'ADN.

IV .8. Nano capteur par impédance électrique de substrat cellulaires

Cette activité de recherche a pour objectif d'utiliser la détection par impédance électrique de substrats cellulaires (IECS) afin de développer des capteurs/nanobiocapteurs dans les secteurs de l'environnement, de l'alimentation, de la santé et de la défense. Cette technologie permet le monitoring en temps réel de cellules vivantes *in situ*. Il est ainsi possible, en recouvrant des électrodes d'or de cellules vivantes, de procéder au monitoring des phénomènes cellulaires tout au long du processus d'exposition à des substances spécifiques c'est-à-dire de l'étape d'attachement jusqu'à la mort cellulaire. Le groupe Biocapteurs et nanobiotechnologie a entrepris des études de cytotoxicité pour des substances telles que le chlorure de mercure et le chlorure de cadmium (métaux lourds), l'arséniate de sodium (pesticide) et le 1,3,5,-trinitrobenzène (produit chimique utilisé dans la fabrication d'explosifs ayant des effets indésirables sur la santé et contaminant parfois des sources d'eau). Ces études utilisent des cellules d'insectes ou de mammifères liées, respectivement, à des électrodes d'or recouvertes de concanavaline A ou de fibronectine. La technologie de reconnaissance IECS a également été développée afin de détecter des cellules microbiennes avec une grande sensibilité, ce qui permet la surveillance de pathogènes dans l'eau, dans les aliments et dans les fluides biologiques. Le groupe a amélioré la sensibilité du système de détection par IECS en utilisant des nanomatériaux ainsi que des médiateurs redox; il a ainsi réduit la limite de détection, après dix à douze heures, à cinq cellules/mL. L'utilisation de diverses molécules de biocaptage, telles que des anticorps et des phages, a permis la reconnaissance d'organismes cibles avec une grande spécificité. En outre, le groupe a développé des techniques de reconnaissance par IECS pour la détection rapide d'agents biologiques de guerre, comme les virus et les bactéries, ainsi que des mesures de protection contre ces agents.

Références bibliographique

Internet :

1. "Nanotechnologie développement de nouvelles et d'information"

[Http : //www.nanotechnologydevelopment.com/](http://www.nanotechnologydevelopment.com/)

2. VIVANT : L'actualité des sciences et débats sur le vivant, "Les dangers toxiques des nanoparticules" (Alain Lombard)

[Http : //www.vivantinfo.com/index.php?id=144](http://www.vivantinfo.com/index.php?id=144)

3. Ouvrage collectif publié par ETC Group, "Les applications médicales des nanotechnologies : Quel en sera l'impact sur les collectivités ? marginalisées ?"

[Http: //www.etcgroup.org/en/materials/publications.html?pub_id=609](http://www.etcgroup.org/en/materials/publications.html?pub_id=609)

"Les dangers toxiques des nanoparticules" (Alain Lombard)

[Http: //www.vivantinfo.com/index.php?id=144](http://www.vivantinfo.com/index.php?id=144)

4. Cano e.ca, "Le matériau le plus mince du monde prépare l'avenir de la miniaturisation"

[Http : //www.canoe.com/techno/nouvelles/archives/2007/03/20070303-170900.html](http://www.canoe.com/techno/nouvelles/archives/2007/03/20070303-170900.html)

5. Mesoscopic Physics Group [Http : //onnes.ph.man.ac.uk/nano/](http://onnes.ph.man.ac.uk/nano/)

6. Information Hospitaliere, "De nouveaux biocapteurs ` a base de nanotubes de carbone pour la detection du cancer"

[Http: //www.informationhospitaliere.com/voirDepeche.php?id=831](http://www.informationhospitaliere.com/voirDepeche.php?id=831)

7. Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, "Les applications biomédicales des nanotubes de carbone"

[Http : //www.ifw-dresden.de/institutes/iff/research/Carbon/CNT/biomed](http://www.ifw-dresden.de/institutes/iff/research/Carbon/CNT/biomed)

8. Azonano : Tha A to Z of Nanotechnology

- Les nanotubes de carbone fluorescents pour une application médicale

[Http : //www.azonano.com/news.asp?newsID=4235](http://www.azonano.com/news.asp?newsID=4235)

On distingue Différentes variantes d'amorçage de la réaction qui sont: contact avec plaques chauffées, plongé dans un four, ou par effet joule en faisant passer un courant de forte intensité (fig-24).

Cette technique est basée sur les mêmes principes que le procédé SHS à quelques différences près. Elle est considérée comme une variante de la synthèse par combustion. Dans la littérature, on la trouve sous l'appellation « thermal explosion mode of SHS ».

Un des moyens permettant le chauffage de l'échantillon dans l'ensemble de son volume est le passage d'un courant de forte intensité à travers lui (fig-24, (c)), on la trouve dans la littérature sous l'appellation « électro-thermal explosion synthesis ETE ».

Elle est applicable pour des échantillons ayant une certaine conductivité électrique car le chauffage est causé par effet Joule. Alors dans ce cas, il est important de fournir une densité de courant suffisante pour atteindre la température d'ignition.

$$d = \frac{I}{S}$$

Où: d : est la densité de courant (A /cm²) :

I : l'intensité

S : la section de l'échantillon.

Il en résulte que l'augmentation de la section des échantillons implique l'augmentation du courant injecté nécessaire pour amorcer la réaction et vice-versa.

L'amorçage de la réaction est aussi fonction de la densité de départ. La résistivité de l'échantillon cru augmente en diminuant sa densité et vice-versa. Ceci apparait sous forme de diminution ou bien de prolongement du temps d'amorçage.

L'explosion électrothermique présente l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre comparativement aux méthode-; de chauffage citées dans les figures (1.8 a et b). Elle présente également l'avantage d'éviter l'effet de peau car le chauffage par la résistivité de l'échantillon permet une homogénéisation de la température dans son volume, contrairement aux autres méthodes, où le gradient de température peut s'étaler sur 200°C entre la surface et le milieu de l'échantillon.



Fig.25.Photo de dispositif d'élaboration par ETE

V 1.1.2 Avantages de l'explosion thermique

L'explosion thermique permet de produire des matériaux purs et nanostructures (taille des grains < 100 nm) en partant de précurseurs nanométriques, qui peuvent être issus de la technique d'activation mécanique (MA)

Ces matériaux ont un caractère métastable et nécessitent par conséquent des conditions d'élaboration s'éloignant significativement de l'équilibre pour empêcher la croissance des grains sans apparition de la forme amorphe (chauffage brutal et refroidissement rapide), l'explosion peut fournir ces conditions

V 1.1.2 Méthode SHS

Le principe du procédé SHS (acronyme anglo-saxon pour Self-propagating High-temperature Synthesis, nom le plus souvent donné au procédé) est connu depuis longtemps. Une réaction de type SHS consiste à mélanger intimement les réactifs (généralement sous forme de poudres), éventuellement à les compacter, puis à amorcer la réaction par un apport brutal et local d'énergie. Du fait de son caractère fortement exothermique, la réaction se propage jusqu'à consommation complète des réactifs. Il existe donc une analogie avec la description de la combustion classique, la différence la plus sensible étant la nature solide du produit final. C'est la valeur ajoutée de ce produit, et non la production de chaleur, qui justifie la réaction.

Le procédé est d'ailleurs souvent appelé "synthèse par combustion" (combustion synthesis) et parfois "flamme solide" (solid flame).

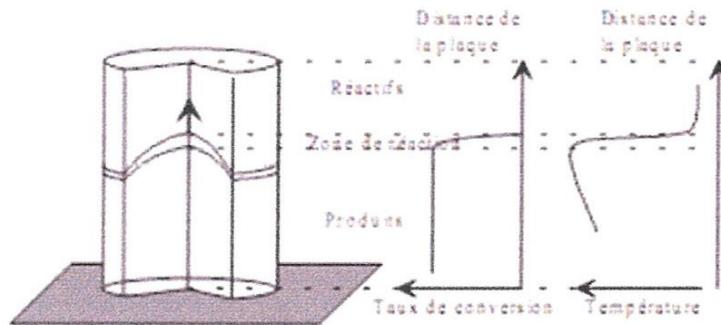


Fig.26.Schéma de procédé SHS

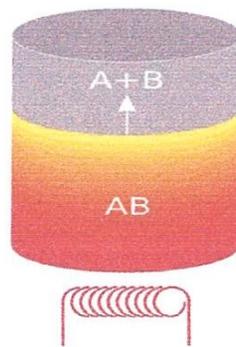


Fig.27.Un échantillon, composé de poudres des réactifs mélangées et précomptées, subit une contribution local de chaleur

V .1.2.1 L'intérêt de la méthode SHS

Tableau 2. Avantage de SHS

Température maximale	1500 - 4000 °C
Vitesse de propagation	0.1 - 15 cm.s
Epaisseur de la zone réactionnelle	0.1 - 5 mm
Vitesse de chauffage	1 000 - 1 000 000 K.s ⁻¹
Puissance initiale d'amorçage	40 - 500 W
Durée de l'impulsion d'amorçage	0.05 - 10 s

V.2. Elaboration et préparation des échantillons

V.2.1. Etapes de préparation des échantillons

Les échantillons avant d'être synthèse doivent subir les étapes suivantes:

V.2.1.1 Dosage

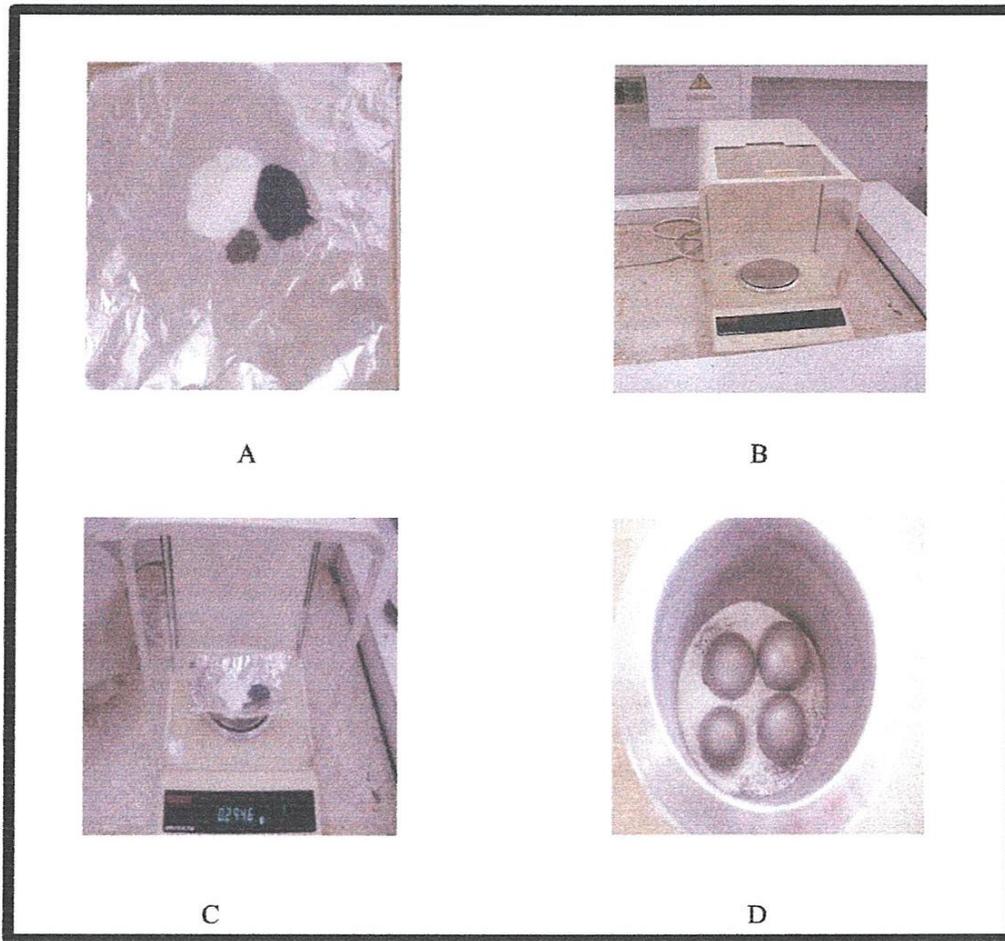
Un dosage a été prévu pour chaque composition selon le caractère de chaque réaction. Tous les dosages massiques ont été effectués sur une balance analytique modèle OHAUS avec une précision de 0,0001 g.

V.2.1.2 Mélange et broyage

Le mélange et le broyage permettent de mélanger les différentes poudres utilisées, d'affiner leur taille et de resserrer la courbe de répartition de la taille des grains.

Chaque mélange de poudre a été mélangé et broyé dans un Mortier en agate d'une durée de 15 à 30 minute, permet:

- d'affiner la taille et de resserrer la courbe de répartition de la taille des grains.
- d'augmenter la surface de contact entre les réactifs et ainsi faciliter l'amorçage et la propagation de la réaction.
- d'homogénéiser le mélange, c'est-à-dire atteindre un mélange intime des constituants, ce qui permet d'atteindre une taille, moyenne des grains, inférieure à celle du départ.



-a - : Réactifs de départ.

-b- : balance analytique.

-c- : Pesée des réactifs.

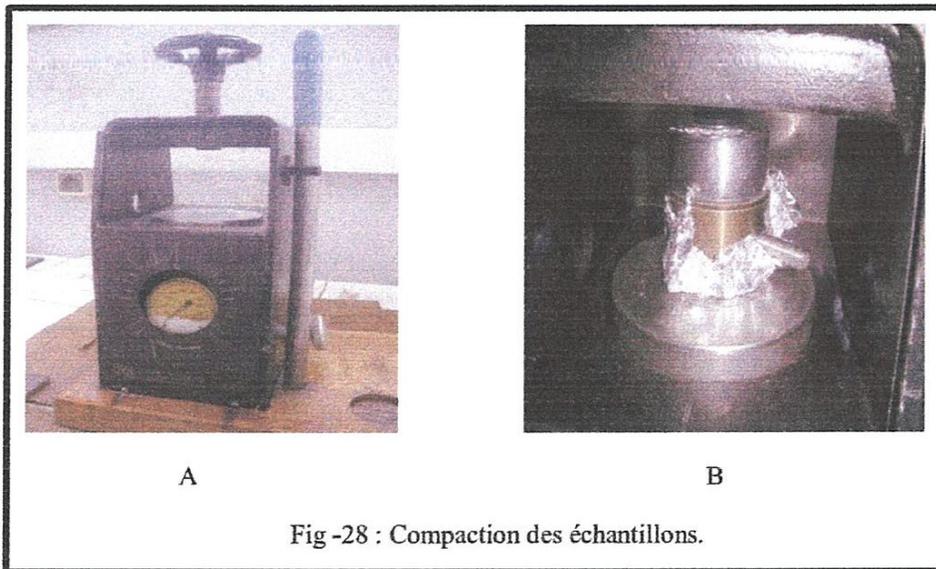
-d- : Mortier en agate.

V.2.1.3 Compaction

Dans la pratique la plus courante, on comprime la poudre à froid afin d'obtenir un produit ayant une cohésion suffisante pour qu'il puisse être manipulé et transporté jusqu'au montage expérimental.

La compaction doit être pratiquée en prenant le soin de réduire la porosité, afin d'obtenir les meilleures propriétés.

La compression est le plus souvent uniaxiale mais, comme cela conduit à certaines limitations de forme, d'autres moyens sont parfois employés tels que la compression isostatique. La compression uniaxiale ou isostatique permet de mettre en contact les particules de poudres, de diminuer la porosité et de donner une tenue mécanique au produit avant la synthèse (fig.28).



-a- : Presse uni axiale

-b- : Matrice cylindrique.

Le cycle de compression peut être divisé en trois étapes:

- le remplissage de la matrice.
- la compaction et la mise en forme.
- l'éjection de l'échantillon de la matrice.

V.2.1.4 Préparations des mélanges

Les mélanges ont été choisis pour chaque composition suivant les réactions suivantes:

- ✓ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{C} + 2\text{Na}$ (1) pour (SHS)
- ✓ $\text{CaCO}_3 + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{C} + \text{CaO}$ (2) pour (ETE)

V.2.1.5. Les catalyseurs

Le succès des particules de catalyseur dans la synthèse des nanotubes de carbone est Immense.

Cependant, il faut mentionner que des nanotubes de carbone peuvent être formés sans employer les catalyseurs.

Dans le cas où des particules de catalyseur sont employées les particules de ce dernier jouent plusieurs rôles. Ils soutiennent la croissance des nanotubes de carbone. En outre, en CVD, le catalyseur décompose la matière de base carbone (hydrocarbure).

Dans nos essais les catalyseurs choisis sont les suivants: (Fe, Ni, Co, Pd, W, Ti, Ta).

➤ Les Propriétés physiques des catalyseurs utilisés

Propriétés physique	Fe	Co	Ni	W
État ordinaire	Solide ferromagnétique	solide ferromagnétique	solide ferromagnétique	solide
Point de fusion	1 538 °C	1 495 °C	1 455 °C	3 422 °C
Point d'ébullition	2 861 °C	2 927 °C	2 913 °C	5 555 °C
Énergie de fusion	13,8 kJ·mol ⁻¹	16,19 kJ·mol ⁻¹	17,47 kJ·mol ⁻¹	35,4 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	349,6 kJ·mol ⁻¹	376,5 kJ·mol ⁻¹	370,4 kJ·mol ⁻¹	824 kJ·mol ⁻¹

Volume molaire	$7,09 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$6,67 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$6,59 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$9,47 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Pression de vapeur	7,05 Pa	175 Pa à 1 494,85 °C	237 Pa à 1 452,85 °C	4,27 Pa à 3 680 K

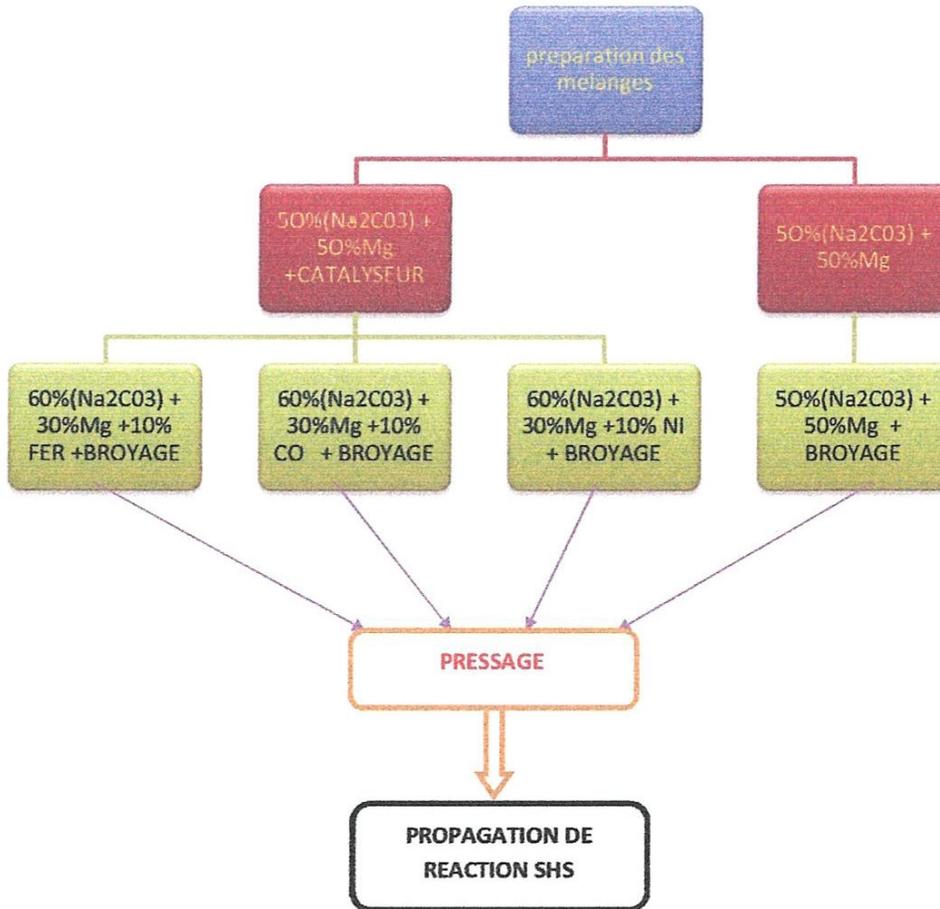
Propriétés physique	Ti	Ta	Pd	Nd
État ordinaire	Solide	solide	solide	solide
Point de fusion	1 668 °C	3 017 °C	1 554,8 °C	1 016 °C
Point d'ébullition	3 287 °C	5 458 °C	2 963 °C	3 074 °C
Énergie de fusion	15,45 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	743 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	16,74 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1 554,9 °C)	7,14 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Énergie de vaporisation	421 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	753 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	357 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	273 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Volume molaire	$10,64 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10,85 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$8,56 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$20,59 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Pression de vapeur	0,49 Pa à 1 659,85 °C	10 kPa à 4 666 °C;	1,33 Pa à 1 551,85 °C	535 mbar (2 870 °C)

Tableau 3. Propriétés physique des catalyseurs utilisés

V.2.1.6 Préparation des échantillons

➤ **Première réaction:** $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{C} + 2\text{Na}$

La réaction se fait selon l'organigramme suivant:



Organigramme de la réaction 1

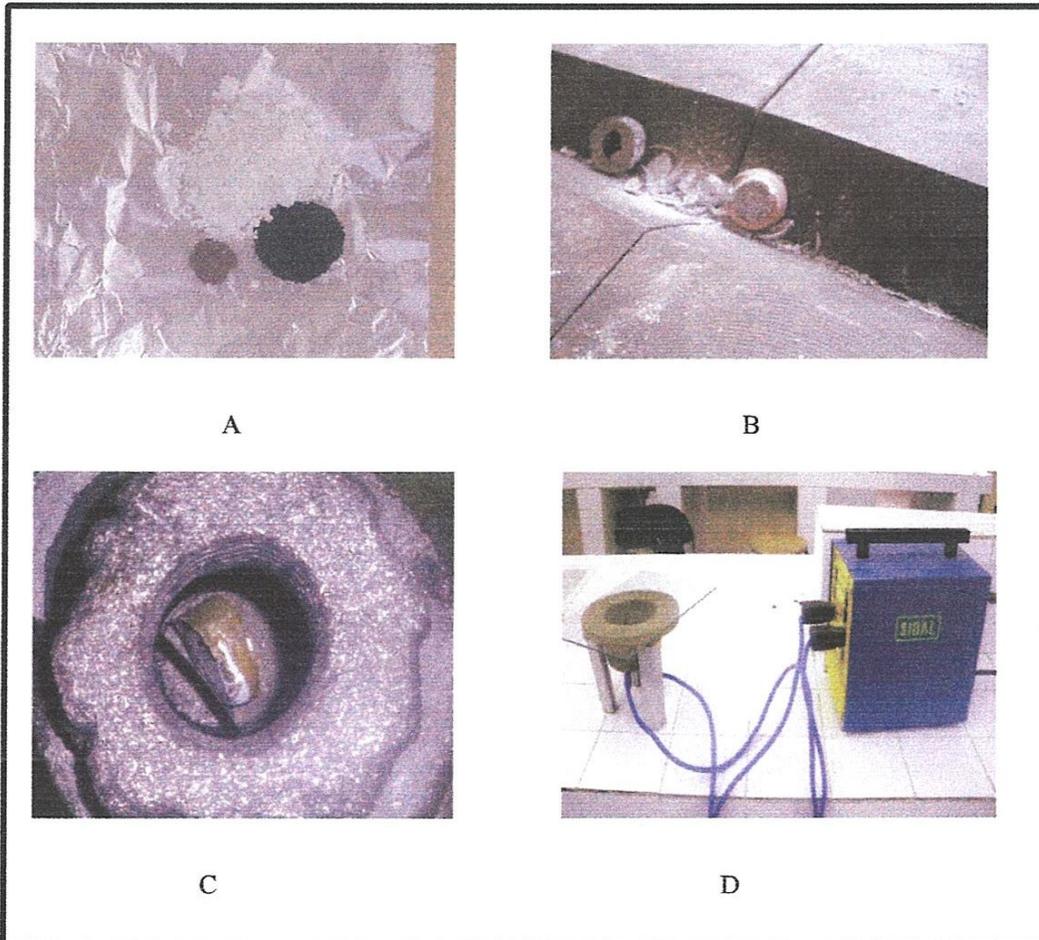
La préparation se fait selon les étapes suivantes:

- On pèse une quantité du mélange d'une masse $m = 3.0000\text{g}$ Suivant La réaction $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{C} + 2\text{Na}$
- Le mélange est broyé et homogénéisé dans un mortier en agate pendant 20 minutes
- La compaction des échantillons est pressée uni axialement avec une pression de 3500 Pa.
- Température de combustion 2010k .

La préparation des poudres dopées par les catalyseurs (Fe, Ni, et Co) :

- On pèse un échantillon d'une masse de 3g composé de
60% (Na_2CO_3) + 30 % (3Mg) + 10% Fe
- Le mélange 90% (Na_2CO_3 +Mg) + 10% Fe est broyé et homogénéisé dans un mortier en agate pendant 20 minutes.
- Le pressage uni axial avec $P = 3500$ pa.
- Réaction ETE avec un courant $I = 550\text{A}$.

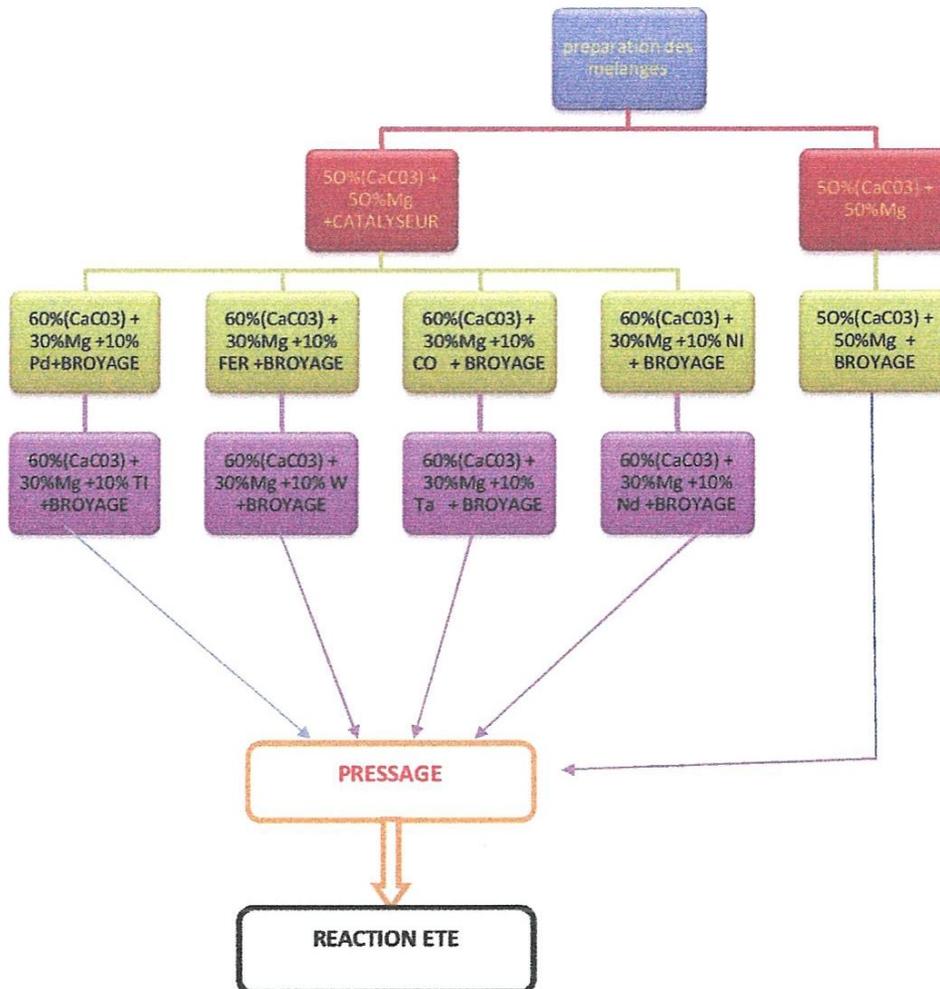
Le même pourcentage utilisé pour les catalyseurs (Co, Ni).



- A: poudre avant le mélange
B: échantillon compacté
C: échantillon dans un tube de graphite
D: au cour d'élaboration

➤ **Deuxième réaction:** $\text{CaCO}_3 + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{C}$

La réaction se fait selon l'organigramme suivant:



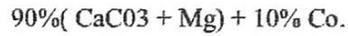
Organigramme de la réaction 2

La préparation se fait selon les étapes suivantes:

- On pèse une quantité du mélange d'une masse $m = 3.0000\text{g}$ suivant la réaction $\text{CaCO}_3 + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{C}$

- Le mélange est broyé et homogénéisé dans un mortier en agate pendant 20 minutes.
- Pressage suivant une forme cylindrique d'un diamètre de 12mm avec $P=6000$ PSI;
- Réaction ETE avec un courant $I=550A$.

La préparation des poudres dopées avec le catalyseur (Co) :



- On pèse une quantité du mélange d'une masse $m=3,0000g$ suivant la réaction

$$60\%(\text{CaCO}_3) + 30\%(\text{Mg}) + 10\% \text{Co}$$
- Le mélange $(\text{CaCO}_3 + \text{Mg}) + (\text{Co})$ est broyé et homogénéisé dans un mortier en agate.
- Pressage
- Réaction ETE

Le même pourcentage utilisé pour les catalyseurs (Ni, W, Ti, Ta, Fe, Pd, Nd)

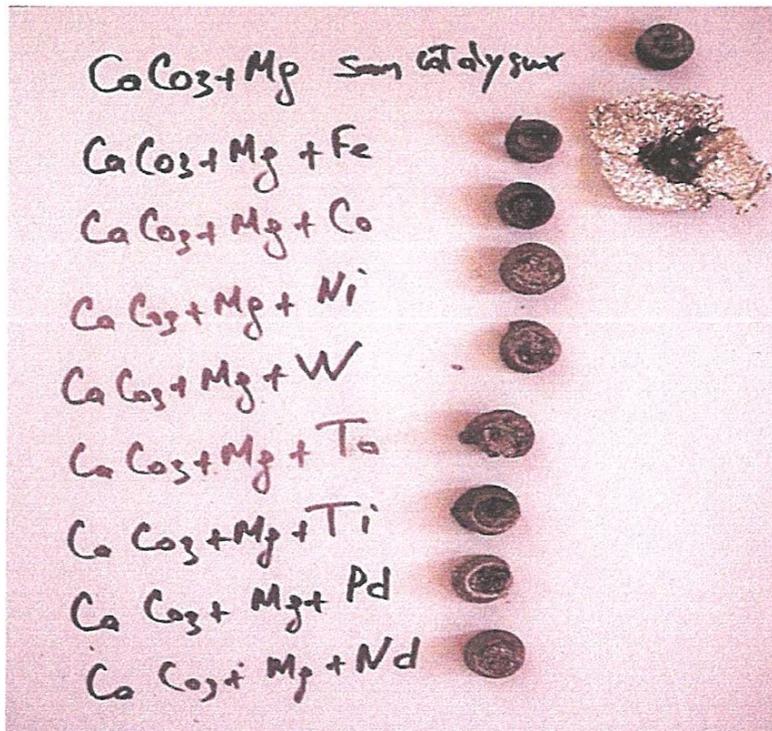


Fig.29.Echantillon élaboré par ETE

V.3 Méthodes de caractérisation

V-3-1 Analyse de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

Pour la détermination précise des paramètres de maille des différentes phases dans nos composés, nous avons utilisé le diffractomètre de modèle INEL avec une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$) $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$; le balayage est compris entre 10 et 120° et un pas de $2\theta = 0.04^\circ$.

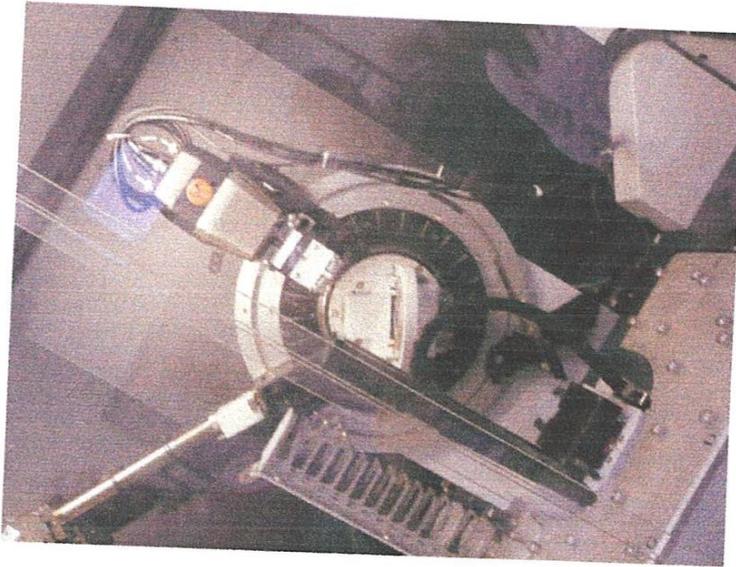


Fig-30: Diffractomètre des RX

Les positions du spectre qui se présente sous forme de raies X, donnent avec précision les angles 2θ des phases recherchées. A partir de cette information; on déduit $d(h k l)$ de chaque phase par la loi de Bragg suivant la formule:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta$$

λ : longueur d'onde incidente [\AA].

N : ordre de diffraction.

Θ : angle de diffraction [rad].

dm : distance inter réticulaire mesurée pour les plans (h, k, l).

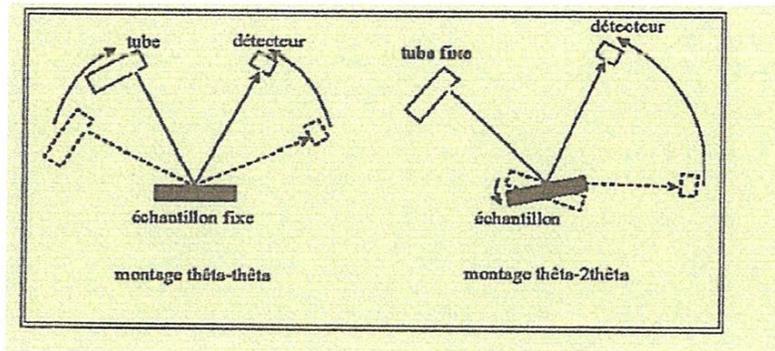


Fig.31. Différent montage BRAGG / Brentano

V-3-2 Détermination de la taille des grains

On caractérise la largeur d'un pic par sa largeur à mi-hauteur H (en anglais full width at half maximum, FWHM), c.-à-d. la largeur du pic à mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic (fig-32).

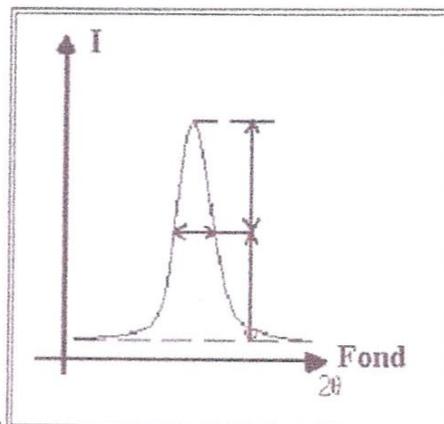


Fig.32 : Largeur à mi-hauteur.

Il est possible, en utilisant les diagrammes de diffraction de rayons X, de relier l'élargissement à mi-hauteur des raies à la taille moyenne des cristallites par la relation de Scherrer (3) :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D : taille moyenne des cristallites

λ : longueur d'onde des rayons X

β : élargissement réel de la raie de diffraction θ : angle de diffraction

K: constante (K = 0,9 lorsque J3 est pris à mi-hauteur de la raie de diffraction) L'identification des phases est effectuée par la comparaison avec des fiches JCPDS.

V.3.3 La microscopie électronique à balayage

(MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière, .

S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les travaux menés dans les années 1960 dans le laboratoire de Charles Oatley à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement de la MEB, et ont conduit en 1965 à la commercialisation par *Cambridge Instrument Co.* des premiers microscopes à balayage¹. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres.

CONCLUSION

Dans ce cette étude ont a élaboré des nanotubes de carbone encapsule par des catalyseurs à partir des carbonate de Na et Ca allie avec un réducteur comme le Mg afin d'obtenir un carbone graphite enroule en carbone avec et sans catalyseurs. Nous avons utilisé des catalyseurs des métaux magnétiques comme le (Fe ,Ni ,Co ,W ,Ti ,Ta ,Nd ,Pd) dans le but d'obtenir des nanotube encapsule par ses catalyseurs magnétiques .

Dans notre travail ont a utilisé deux méthodes de fabrications des nanotubes par le procédé de self propagating high temperature (SHS) et electro thermal explosion (ETE). Au même temps on a vu les points communs entre les deux méthodes comme suite :

- Applicable pour des réactions exothermiques.
- Apport brutal de chaleur pour amorcer la réaction.
Par contre la différence est :
- Pour ETE : -Apport de chaleur dans tout le volume
-Réaction simultanée dans tout le volume
- Pour SHS :
 - Apport local de chaleur
 - Propagation de la réaction

Ce qui reste à confirmer par des observations au microscope électronique a transmission et spectroscopie de Raman

- Les métaux catalyseurs encapsulent dans les MWCNTS, SWCNTS ou bien des nano fibres de carbone
- L'estimation de leurs diamètres distribution et la nature graphique par le dépouillement des spectres

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. »Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology". *Journal of Physics: Conference Series* 61: 643. 2007. http://www.iop.org/EJ/article/1742-6596/61/1/129/jpconf7_61_129.html.
- [2]. Abrahamson, John; Wiles, Peter G.; Rhoades, Brian L. (1999). "Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes" *Carbon* 37: 1873.
- [3]. US 4663230, Tennent, Howard G., "Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same", Issued 1987-05-05
- [4]. Iijima, Sumio (7 November 1991). "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature* 354: 56–58.
- [5]. Carbon nanotubes (IBM research)
<http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html>.
- [6]. Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. (2009). "Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates". *Nano Letters* 9 (9): 3137–3141.
- [7]. Mintmire, J.W.; Dunlap, BI; White, CT (3 February 1992). "Are Fullerene Tubules Metallic?". *Physical Review Letters* 68 (5): 631–634
- [8]. Martel, R.; Derycke, V.; Lavoie, C.; Appenzeller, J.; Chan, K. K.; Tersoff, J.; Avouris, Ph. (2001). "Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters* 87: 256805.
- [9]. Flahaut, E.; Bacsá, R; Peigney, A; Laurent, C (2003). "Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Communications* 12 (12): 1442–1443.
- [10]. "A Better Way to Make Nanotubes". Berkeley Lab... January 5, 2009. <http://newscenter.lbl.gov/feature-stories/2009/01/05/better-way-to-make-nanotubes/html>.
- [11]. Zhao, X.; Liu, Y.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Jones, R. O.; Ando, Y. (2004). "Smallest Carbon Nanotube is 3 Å in Diameter". *Physical Review Letters* 92 (12): 125502.
- [12]. Guan, Lunhui; Suenaga, Kazu; Iijima, Sumio (2008). "Smallest Carbon Nanotube Assigned with Atomic Resolution Accuracy". *Nano Letters* 8 (2): 459–462.
- [13]. Yu, Min-Feng; Lourie, Oleg; Dyer, Mark J.; Moloni, Katerina; Kelly, Thomas F.; Ruoff, Rodney S. (28 January 2000). "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load". *Science* 287 (5453): 637–640..
- [14]. Les nanotubes matériaux du futur (Annick Loiseau)
<http://www.onera.fr/conferences/nanotubes/trans33.html>
- [15]. K. Jensen, W. Mickelson, A. Kis, and A. Zettl. Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 76, (2007).

- [16]. Belluci, S. (19 January 2005). "Carbon nanotubes: physics and applications". *Physica Status Solidi (c)* 2 (1): 34–47.
- [17]. S. Ruoff, et al., "Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces" *Nature* 364, 514 (1993)
- [18] . I. Palaci, et al. "Radial Elasticity of Multiwalled Carbon Nanotubes" *Phys. Rev. Lett.* 94, 175502 (2005)
- [19] .Y.H.Yang et al. (2011). "Radial elasticity of single-walled carbon nanotube measured by atomic force microscopy". *Applied Physics Letters* 98: 041901..
- [20]. M. Popov et al. (2002). "Superhard phase composed of single-wall carbonnanotubes». *Phys. Rev. B*65:033408.
- [21]. Chae, Han Gi; Kumar, Satish (26 January 2006). "Rigid Rod Polymeric Fibers" *Journal of Applied Polymer Science* 100 (1): 791–802
- [22]. a b Lu, X.; Chen, Z. (2005). "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Reviews* 105 (10): 3643–3696..
- [23]. Thostenson, Erik; Li, C; Chou, T (2005). "Nanocomposites in context". *Composites Science and Technology* 65: 491–516. doi:10.1016/j.compscitech.2004.11.003.
- [24]. *Carbon-Based Magnetism: An Overview of the Magnetism of Metal Free Carbon-based Compounds and Materials*, edited by Tatiana Makarova and Fernando Palacio (Elsevier 2006)
- [25]. Mingo, N.; Stewart, D. A.; Broido, D. A.; Srivastava, D. (2008). "Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles". *Physical Review B* 77: 033418.
- [26]. Zumwalde, Ralph and Laura Hodson (March 2009). "Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials". National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH (DHHS) Publication 2009-125.
- [27] M. Marchand, C. Journet, D. Guillot, J.-M. Benoit et S. Purcell [Growing a Carbon Nanotube Atom by Atom: "And Yet It Does Turn"](#) dans la revue *Nanoletters*.
- [28] reportage sur France 3 Rhône-Alpes Auvergne, le 18/07. Des vidéos de la croissance sont visibles sur le site de l'équipe PNEC

Internet:

- 1. "Nanotechnologie développement de nouvelles et d'information"
[Http : //www.nanotechnologydevelopment.com/](http://www.nanotechnologydevelopment.com/)
- 2. VIVANT : L'actualité des sciences et débats sur le vivant, "Les dangers toxiques des nanoparticules" (Alain Lombard)
[Http : //www.vivantinfo.com/index.php?id=144](http://www.vivantinfo.com/index.php?id=144)

- 3. Ouvrage collectif publié par ETC Group, “Les applications médicales des nanotechnologies : Quel en sera l’impact sur les collectivités ?s marginalisées ?”
[Http://www.etcgroup.org/en/materials/publications.html?pub_id=609](http://www.etcgroup.org/en/materials/publications.html?pub_id=609)
- “Les dangers toxiques des nanoparticules” (Alain Lombard)
[Http://www.vivantinfo.com/index.php?id=144](http://www.vivantinfo.com/index.php?id=144)
- 4. Cano e.ca, “Le matériau le plus mince du monde prépare l’avenir de la miniaturisation”
[Http://www.canoe.com/techno/nouvelles/archives/2007/03/20070303-170900.html](http://www.canoe.com/techno/nouvelles/archives/2007/03/20070303-170900.html)
- 5. Mesoscopic Physics Group [Http://onnes.ph.man.ac.uk/nano/](http://onnes.ph.man.ac.uk/nano/)
- 6. Information Hospitaliere, “De nouveaux biocapteurs ` a base de nanotubes de carbone pour la detection du cancer”
[Http://www.informationhospitaliere.com/voirDepeche.php?id=831](http://www.informationhospitaliere.com/voirDepeche.php?id=831)
- 7. Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, “Les applications biomédicales des nanotubes de carbone”
[Http://www.ifw-dresden.de/institutes/iff/research/Carbon/CNT/biomed](http://www.ifw-dresden.de/institutes/iff/research/Carbon/CNT/biomed)
- 8. Azonano : Tha A to Z of Nanotechnology
- - Les nanotubes de carbone fluorescents pour une application médicale
[Http://www.azonano.com/news.asp?newsID=4235](http://www.azonano.com/news.asp?newsID=4235)
- - La découverte de la fragilité des cellules cancéreuses comparée aux cellules normales
[Http://www.azonano.com/news.asp?newsID=5675](http://www.azonano.com/news.asp?newsID=5675)
- 9. Farmativa, “Les nanotubes contre le cancer” (Sumeet Dwivedi)
[Http://www.farmavita.net/content/view/512/51/1/2/](http://www.farmavita.net/content/view/512/51/1/2/)
- 10. UDaily : University of Delaware, “Développements des nanobombes contre le cancer” (Neil Thomas)
[Http://www.udel.edu/PR/UDaily/2005/mar/nanobomb101305.html](http://www.udel.edu/PR/UDaily/2005/mar/nanobomb101305.html)

Annexe

Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanotubes de carbone :

La production massive des nanotubes monofeuillets de carbone n'est pas complètement maîtrisée. La cause en est essentiellement la complexité des mécanismes de croissance, difficilement observables directement du fait de leur dimension très réduite ainsi que leurs conditions extrêmes de synthèse.

Quel que soit le mode de synthèse utilisé, la présence d'un catalyseur métallique (Fe, Co, Ni, ...) est indispensable à la croissance de nanotubes monofeuillets. Ces similitudes suggèrent un mécanisme de croissance commun basé sur un modèle Vapeur-Liquide-Solide qui repose principalement sur des observations expérimentales.

Pour aller au-delà de cette approche phénoménologique, nous avons entrepris une étude théorique visant à valider ce modèle de croissance, et plus précisément la germination. Ce travail a abouti à la mise en place d'un modèle semi-phénoménologique reposant sur la méthode des liaisons fortes et qui permet de traiter la relaxation d'alliage métal-carbone. Nous avons alors étudié l'influence du carbone, sous forme atomique ou graphénoïde, sur les propriétés structurales des surfaces Ni(100) et Ni(111). Enfin, les premiers stades de la germination de nanotubes de carbone, à partir d'une surface métallique et d'une gouttelette liquide de nickel, seront présentées.

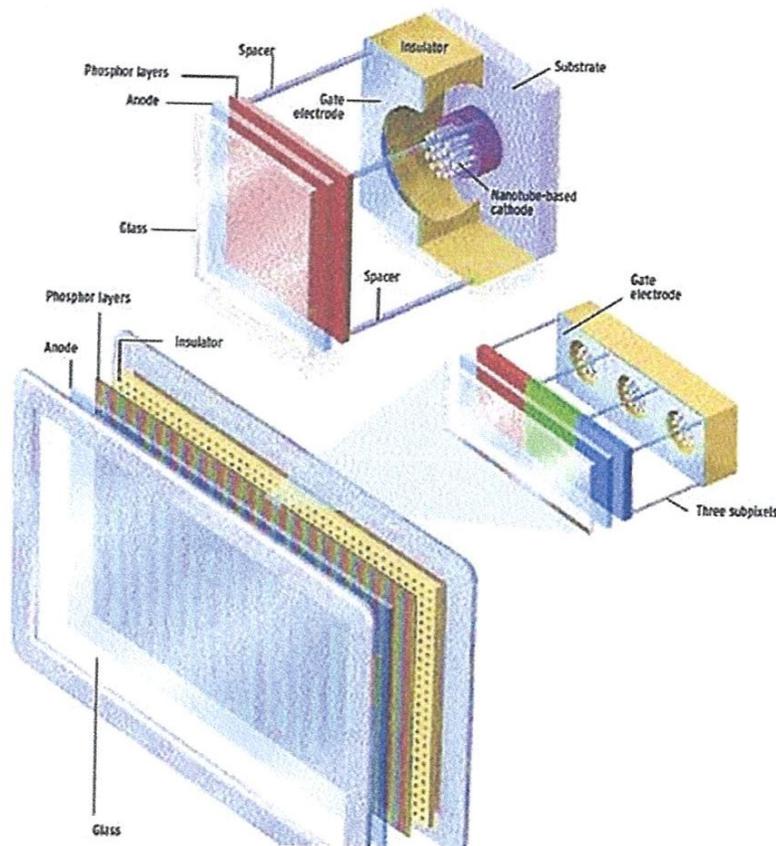
En faisant le nanotube TV se produire

Les chercheurs se sont tournés vers des nanotubes de carbone pour créer une nouvelle classe de grand secteur, haute résolution, affichages sur écran plat à prix réduit. Certains croient la technologie d'affichage d'émission de champ (ALIMENTÉ), utilisant les nanotubes de carbone (CNT) comme émetteur d'électron, seront la plus grande menace à la dominance de LCD's dans l'arène d'affichage de panneau et cela A ALIMENTÉ est la technologie du choix pour la définition ultra-haute, télévisions d'large-écran. Les Fédéraux, dans un sens, sont un hybride des télévisions de tube et des télévisions d'affichage à cristaux liquides. Ils profitent de la technologie

et la méthode de fabrication en soi très à prix réduit, basée sur le laser ait induit la technique vers l'avant de transfert (ASCENSEUR), pour le dépôt du film de CNT pour des applications de FÉDÉRAL. La technique d'ASCENSEUR utilise l'irradiation de laser pour transférer un film au commencement pré enduit sur un appui optiquement transparent sur un substrat avec des impulsions simples de laser. "ici, pour la première fois" dit Ho, "utilisant cette technique pour des applications de FÉDÉRAL, dépôt de modèle de précision de CNT sur une variété de substrats à la température ambiante et dans un environnement ambiant et également avec la taille de dispositif vers le bas au μm 10 a été réalisé." Il ajoute "l'essai d'éclairage prouve que le film modelé de CNT montre d'excellentes caractéristiques d'émission de champ." La fabrication de FÉDÉRAL exige de CNT d'être développée dans des tailles et des densités précises. L'acuité de taille, de diamètre et de bout affectent la tension, alors que la densité affecte le courant. Mais les techniques tôt étaient rife avec des problèmes techniques. Les chercheurs ont incorporé des nanotubes à une pâte qui a été placée sur un substrat. Le placement aléatoire des tubes et de leur tendance de grouper en masse compacte ensemble a créé l'illumination tachetée. Ce problème a été surmonté en accroissant des nanotubes de carbone d'une façon spécifique et ordonnée sur des substrats en utilisant un procédé à basse température de la déposition en phase vapeur (CVD). La basse température de fonte, cependant, exclut l'utilisation de la méthode de déposition en phase vapeur pour accroître le grand film du secteur CNT directement sur des substrats. On a proposé plusieurs approches alternatives. L'impression a basé des méthodes et les méthodes reliées par dépôt électrophorétique sont deux ensembles de solutions de rechange qui attirent beaucoup d'attention industrielle due à leur plein potentiel de stabilité et de production en série. L'impression a basé de l'uniformité des reliures d'utilisation de méthodes habituellement ou des pâtes se mélangeant aux CNT qui ont parfois des problèmes de l'alignement de tube, de la densité insuffisante de tube d'affleurement sur la surface et des résidus organiques possibles. Un après traitement extérieur spécial, tel que le frottage extérieur, attacher du ruban adhésif d'adhésif ou irradiation de laser, est indispensable. Les méthodes relatives électrophorétiques, bien qu'elles aient été prometteuses en produisant la homogénéité raisonnable et la densité d'emballage avec l'épaisseur de film contrôlable et la morphologie, exigent la formation à partir de la phase liquide et l'information détaillée sur l'opération n'a pas été rapportées encore. Dans leur dépôt laser-aidé de modèle des cathodes d'émission de champ de CNT sur différents substrats les chercheurs coréens ont réalisé les caractéristiques favorables d'émission, résolution élevée de modèle, avec

la taille de dispositif vers le bas au μm 10, à la praticabilité élevée d'employer de divers substrats, à la bonne adhérence de CNT et à la vitesse rapide de dépôt. En outre, toutes les étapes peuvent être exécutées dans l'environnement ambiant et à la basse température, offrant par conséquent l'avantage de la fabrication potentielle à prix réduit du dépôt de modèle de précision.

Un affichage d'émission de champ de fondations



Le cœur d'un FÉDÉRAL est une rangée d'émetteurs de CNT-basé. Un faisceau des nanotubes à chaque agir d'émetteur comme une cathode pour produire des électrons par l'intermédiaire d'champ-émission [dessus]. Chaque Pixel se compose de trois secondaire-Pixel rouges, verts, et bleus [droits], avec leurs couleurs combinées pour créer n'importe quelle couleur. Une électrode de porte en chaque secondaire-Pixel crée le champ électrique pour l'émission. Des électrons émis

sont balayés par un vide vers un phosphore par une anode placée entre le phosphore et la surface de verre de l'affichage [le fond]. Heurté par les électrons, le phosphore émet la lumière visible, comme dans un tube cathodique traditionnel, mais dans un paquet qui est une fraction l'épaisseur (source : Spectre d'IEEE, Septembre 2003).

Applications

Maintenant que vous savez un peu plus ce que sont les nanotechnologies, nous allons voir l'aspect le plus intéressant des nanotechnologies: Les applications envisageables. Elle rejoint parfois du domaine de science-fiction, mais peut-être que cela existera un jour un ou l'autre.

Médicales

Point positif

Les communautés biologiques et médicales exploitent les propriétés des nanomatériaux pour des applications variées.

Il est envisagé de construire de minuscules nanorobots, capables de se déplacer à l'intérieur du corps humain, à la recherche d'agents infectieux, de cellules cancéreuses, par exemple pour les détruire.

Il sera également possible d'améliorer le corps humain, en améliorant certaines parties du corps humain, tel que:

- Le cerveau (en augmentant ces capacités).
- Les muscles.
- La réparation de lésions.

Point négatif

Des chercheurs américains ont mis en évidence les dangers des nanoparticules (présentes notamment dans des crèmes solaires) pour les voies respiratoires. Leurs effets seraient comparables à ceux de l'amiante. Malgré les accidents, les technologies (même hautement dangereuses) ont prouvé leur efficacité sur le long terme ainsi que leurs limites. Elles sauvent

plus de monde qu'elles n'en tuent.

Les risques sanitaires inhérent à ces technologies seront donc naturellement pris en compte par les applications médicales.

Énergétiques

On peut voir des avancées dans le domaine du stockage, de la conversion, et de la production d'énergie ainsi que dans celui des économies d'énergie.

- Des structures empilées de semi-conducteurs permettent d'atteindre de plus grands rendements pour les cellules photovoltaïques.
- Des réductions de la consommation d'énergie sont rendues possible par des systèmes d'isolation thermique, une amélioration des matériaux conducteurs.

Dans le domaine de la production de lumière, l'utilisation de matériaux issus des nanotechnologies tels que les LEDs permettent d'obtenir un rendement intéressant.

- Les piles à combustible, peuvent gagner en efficacité par l'utilisation de matériaux nanoporeux pour le stockage de l'hydrogène.
- Les nanomoteurs, regroupés par milliers (chainage), peuvent développer une force motrice collaborative bien supérieure (à consommation d'énergie égale) à celle d'un moteur unique.

À titre de comparaison, il suffit d'observer la force d'une fourmi capable de soulever et transporter environ 50 fois son poids. On sait qu'une fourmi de 100 kilos n'arriverait probablement pas à se soulever elle-même.

Mais l'idée du nanomoteur est justement de contourner l'obstacle de "l'effet d'échelle", en remplaçant un moteur unique par un réseau de millions de nanomoteurs.

Militaire

Point positif

Les applications militaires en projet sont diverses et nombreuses :

- nano-capteurs
- poussières intelligentes de détection
- micro-drones
- armes chimiques nano-encapsulées
- microbombe ionique

Point négatif

En ce qui concerne les micro-drones, cela pourrait devenir dangereux puisqu'ils seront difficilement détectables. Pourrons envahir la vie privée de tous.

Pour ce qui est des armes chimiques tel que des nano-virus, ciblés pour tuer, beaucoup plus efficacement que les virus naturels.

Leur cible pourrait être une personne précise ou même un groupe de population (défini par sa position géographique ou par des caractéristiques génétiques par exemple).

Électroniques

Un point intéressant pour ce site d'électronique. Les structures des puces électroniques ou des circuits intégrés sont déjà à l'échelle du nanomètre et utilisent intensivement les nanotechnologies. Les avancées sont constantes dans les domaines des communications, du stockage d'information et du calcul.

Il n'y a guère longtemps, on considérait qu'intégrer des composants de 2 microns serait le seuil de miniaturisation absolu pour des dispositifs à semi-conducteurs. En 2004, des puces gravées étaient gravées avec des sections de 90 nanomètres. En 2006, les processeurs sont produits en masse avec une finesse de 65 nanomètres. Enfin, en 2008, des puces sortiront et seront gravées en 45 nanomètres. Et prochainement il y aura le 32 nanomètres. Mais il y a une limite, surtout avec les technologies actuelles. Les nanotechnologies suggèrent une nouvelle approche plus radicale lorsque les voies classiques auront atteint leurs limites