

1985

Les fullerènes, nouvelle forme du carbone

La découverte de la molécule C_{60} , le « footballène », a donné le coup d'envoi à tout un champ des nanosciences. Avec une riche moisson dont font aujourd'hui partie les nanotubes et le graphène.

Dans la nature, le carbone existe à l'état solide sous deux formes cristallines bien connues de tous : le graphite et le diamant. Le graphite est un minéral noir friable utilisé depuis des siècles pour l'écriture (encre de Chine, crayon à mine). Le diamant est au contraire un minéral transparent, le plus dur des matériaux naturels.

Cette situation a été bouleversée en 1985 : avec leurs collègues, le Britannique Harold Kroto et les Américains Richard Smalley et Robert Curl découvraient cette année-là une nouvelle forme d'organisation du carbone, la molécule C_{60} , ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996. C'était l'aboutissement de recherches entamées au début des années 1980 pour mieux comprendre les mécanismes de formation de longues chaînes de carbone dans l'espace interstellaire.

Ces études les ont conduits à vaporiser du graphite à l'aide d'un laser et à identifier, dans la suie formée, des molécules très stables et constituées de 60 atomes de carbone, disposés aux sommets d'un polyèdre régulier de 0,7 nanomètre de diamètre et dont les facettes sont 20 hexagones et 12 pentagones (*voir la figure page ci-contre*). Cette molécule rappelle irrésistiblement un ballon de football et a été nommée footballène, ou buckminsterfullerène par référence au dôme construit par l'architecte américain Buckminster Fuller pour une exposition universelle au Canada.

Des molécules cages plus grosses ont également été identifiées : C_{70} , puis C_{76} , C_{78} , etc. Elles sont toujours constituées de 12 pentagones,

mais d'un nombre supérieur d'hexagones. Toutes ces molécules inauguraient la famille dite des fullerènes.

À la suite de ces expériences, des fullerènes ont été mis en évidence en 1997 dans un minéral naturel, la shungite, et en 2010 dans une nébuleuse planétaire, validant ainsi la démarche expérimentale entamée dans les années 1980. Aujourd'hui, les fullerènes sont étudiés et utilisés pour leurs propriétés chimiques, de conduction électrique et de lubrification, notamment dans les domaines de la pharmacie, de la cosmétique ou de l'électronique.

À ce stade, on pourrait penser l'histoire achevée. En réalité, comme on va le voir, elle ne fait que commencer, car la découverte des fullerènes a ouvert la voie à de nouvelles classes de matériaux à base de carbone et de basse dimensionnalité, d'un grand intérêt pour les nanosciences.

À la suite des expériences initiales de Kroto et ses collègues, l'Allemand Wolfgang Krätschmer et l'Américain Donald Huffman ont mis au point en 1990 un procédé de synthèse du C_{60} simple à mettre en œuvre, ce qui a permis de produire rapidement les quantités nécessaires à l'étude des propriétés physico-chimiques du matériau.

Le procédé avait cependant une bien plus grande portée que cet objectif. En effet, en 1991, le physicien japonais Sumio Iijima a eu la curiosité d'observer au microscope électronique un sous-produit de synthèse qui se présentait comme un dépôt noirâtre dur et filamenteux. Il découvrit ainsi les nanotubes de carbone, des objets tubulaires fermés à leurs

L'AUTEURE



ANNICK LOISEAU
physicienne au
Laboratoire d'étude
des microstructures,
unité mixte
CNRS-Onera,
Châtillon

extrémités et constitués de carbone cristallisé. Leur diamètre est de l'ordre de 1 à 5 nanomètres, pour des longueurs atteignant parfois plusieurs dizaines de centimètres. Ce « rapport d'aspect » en fait des objets unidimensionnels (1D), par contraste avec les fullerènes qui sont des objets dépourvus de dimension (0D) aux échelles du micromètre et au-delà.

Comparés au graphite, les nanotubes ont une structure singulière. Le graphite est formé d'un empilement de plans, dont chacun constitue du « graphène » : un réseau plan et régulier d'hexagones dont les sommets sont occupés par un atome de carbone (comme pour les hexagones de la molécule C_{60}).

La filiation est encore plus évidente pour le nanotube de carbone, qui équivaut à une feuille de graphène enroulée sur elle-même. L'angle d'enroulement est une propriété capitale, qui détermine les propriétés des porteurs de charge et confère au nanotube un caractère métallique ou semi-conducteur. De ce fait, les nanotubes présentent une palette très large et très singulière de propriétés électroniques, optiques, thermiques, chimiques et mécaniques. Des propriétés qui découlent à la fois de la liaison carbone-carbone du graphite, de l'abaissement de dimensionnalité et de l'angle d'enroulement.

DIMENSIONNALITÉ 0, 1 OU 2

Plus globalement, les nanotubes de carbone sont la structure de basse dimensionnalité la plus étudiée et ont accompagné le développement des recherches fondamentales en nanosciences. Aujourd'hui, ils connaissent de nombreuses applications, mais souvent très spécialisées. La difficulté à contrôler lors de la synthèse la structure des tubes, qui conditionne leurs propriétés, reste aujourd'hui un frein au développement d'applications de grande échelle, en électronique notamment.

Quant au graphène, qui est un matériau bidimensionnel (2D), on pensait qu'il était physiquement impossible d'obtenir sous une forme stable un matériau de cette nature. Mais en 2004, à l'université de Manchester, Konstantin Novoselov et Andre Geim ont réussi à isoler du graphène de façon très simple, en exfoliant mécaniquement de façon répétée des fragments de graphite jusqu'à en obtenir un seul plan atomique (voir page 76). La simplicité de l'expérience ainsi que les connaissances acquises sur les nanotubes, tant sur le

plan théorique qu'expérimental et technologique, ont permis un essor très rapide des recherches sur le graphène. La mise en évidence de ses propriétés électroniques particulières, dues notamment à la bidimensionnalité, ont valu à Konstantin Novoselov et Andre Geim le prix Nobel de physique en 2010.

Le graphène est le premier représentant de la classe nouvelle de matériaux 2D qui s'obtiennent à partir de matériaux lamellaires tels que le nitrure de bore hexagonal, les dichalcogénures de métaux de transition, le « phosphore noir », le silicène, etc. Alors que le graphène est métallique, ces matériaux sont des semi-conducteurs dont les propriétés optiques dans le domaine visible-infrarouge sont attractives et singulières. De plus, il est techniquement possible de les combiner et obtenir ce qu'on appelle des hétérostructures, aux propriétés variées selon les composants choisis. Un champ de recherches qui explose littéralement depuis une petite dizaine d'années.

Ainsi, depuis 1985, le carbone ne finit pas de nous étonner. Dimensionnalité 0 avec les fullerènes, 1 avec les nanotubes, 2 avec le graphène... : les nanosciences et leurs applications ont largement de quoi se nourrir et grandir. ■

Le footballène (C_{60}) est une molécule en forme de cage sphérique constituée de 60 atomes de carbone. Les liaisons interatomiques dessinent 12 facettes pentagonales et 20 facettes hexagonales. Cette molécule a une taille d'environ 0,7 nanomètre.

BIBLIOGRAPHIE

R. B. Mathur et al., **Carbon nanomaterials**, CRC Press, 2017.

H. W. Kroto et al., **C_{60} : Buckminsterfullerene**, *Nature*, vol. 318, pp. 162-163, 1985.