

Les allotropes du carbone : une grande famille

Jean-Baptiste Donnet

Résumé L'évolution récente a montré la fécondité du domaine de recherche consacré aux variétés de carbones solides. Les résultats acquis durant ces vingt dernières années laissent augurer de nouvelles connaissances tant en ce qui concerne les structures que les propriétés des composés du carbone.

Mots-clés Allotropisme, flamme, précurseur.

Abstract **Carbons allotrops: a large family**
The recent discoveries in the « solid carbons » field have enlarged our knowledge of possible forms and binding mechanisms. There is little doubt that there is still more to be discovered.

Keywords Allotropism, flame, precursor.

La structure et les propriétés des carbones solides « allotropes » sont généralement présentées en individualisant les formes cristallines qui résultent de liaisons chimiques bien identifiées entre atomes de carbones. On distinguait ainsi, jusqu'aux années 1970, le diamant formé par des liaisons sp^3 et le graphite formé de liaisons sp^2 (figure 1). C'est sur la base de cette classification simple que l'ouvrage « Les Carbones », publié en 1965 et rédigé par le Groupe Français des Carbones (GFEC) sous la direction de M. Letort et A. Pacault [1], présentait une véritable somme des connaissances de l'époque.

Si les structures limites et parfaites du diamant et du graphite étaient bien identifiées, tant par la spectrographie des rayons X que par d'autres techniques, notamment la diffraction et la microscopie électronique, on ne pouvait manquer d'observer, déjà à l'époque, que dans le cas du diamant et surtout du graphite, il était possible d'observer des écarts à ces structures, écarts que les « puristes » avaient du mal à admettre sinon à interpréter.

C'est ainsi que les carbones obtenus par carbonisation et graphitisation progressive des brais ainsi que les noirs de carbones [2] obtenus par combustion incomplète d'hydrocarbures ou par décharge à l'arc électrique donnent une très grande variété de structures de types sp^2 , loin de l'état cristallin parfait graphitique avec par exemple des « nappes » de « structures graphène » (figure 2) ou des « écailles » du type graphites comme mis en évidence dans les années 80 suite à des observations en microscopie à champ proche pour les noirs de carbone [3] (figure 3).

Ces structures ont fait l'objet de discussions animées dans les années 70-80 au GFEC. Certains cristallographes admettaient certes les « vacances » atomiques dans des plans graphites et les « interstitiels », atomes situés entre ces plans et résultant par exemple de leur insertion expérimenta-

lement prouvée, mais considéraient les déformations dans l'espace des nappes graphites, tant dans les carbones de haute température qu'a *fortiori* dans des carbones tels que les noirs de carbone, avec les plus extrêmes réserves.

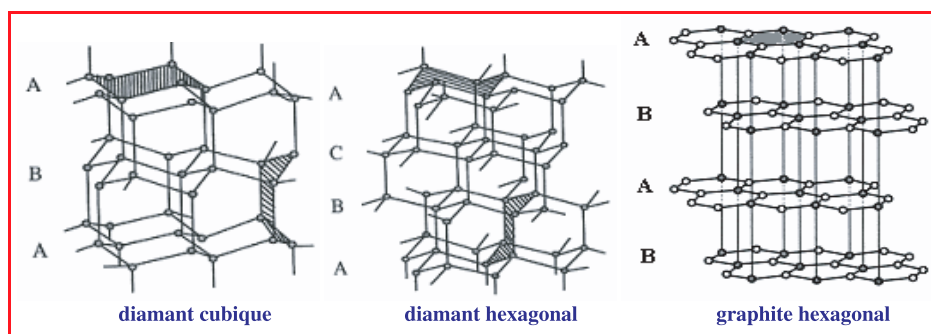


Figure 1 - Structures cristallines du diamant et du graphite.

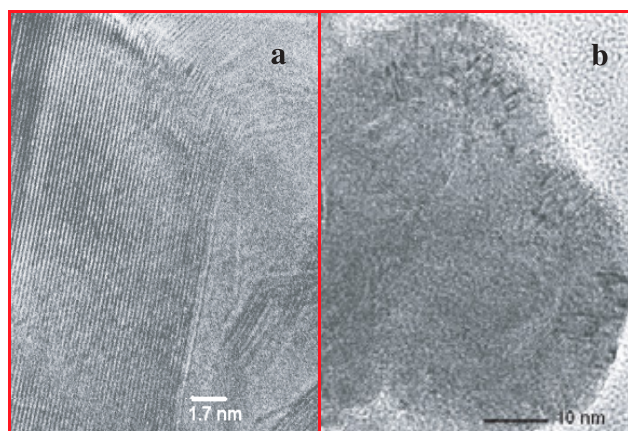


Figure 2 - Nappes de graphite.
(a) vue au microscope électronique à transmission ; (b) cliché MET (thèse X. Bourrat, 1987).

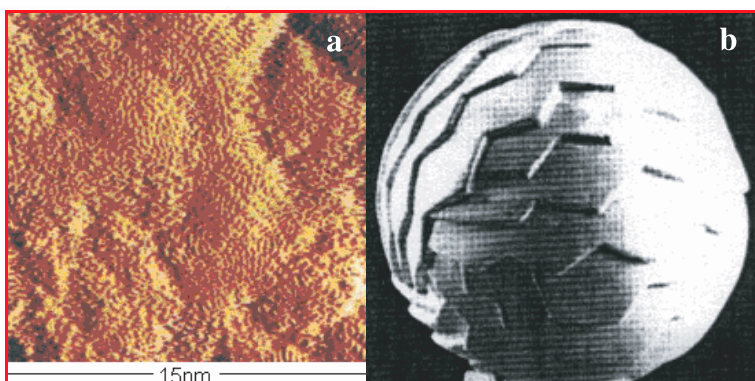


Figure 3 - Noir de carbone. (a) vu au microscope à effet tunnel (STM) ; (b) particule élémentaire modélisée en écailles (E. Cusodéro/J.-B. Donnet).

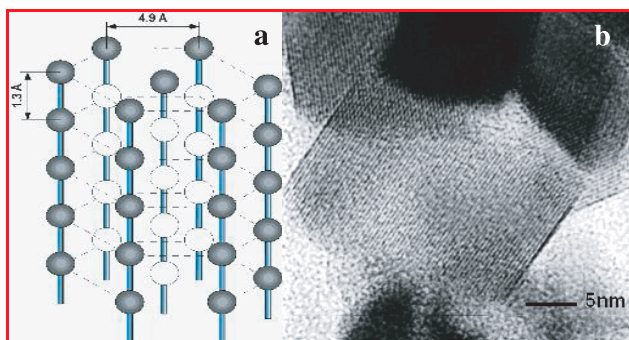


Figure 4 - Carbynes : structure et cristaux au MET (a) modèle de structure ; (b) observation de cristaux au MET. Clichés CHP/ENSCMu-E. Fousson.

[6], provoquèrent pendant plus de vingt ans une véritable polémique alors que présentées par l'école russe puis par des auteurs américains, leur existence même demeurerait controversée. Un colloque récent a cependant permis de comparer des résultats expérimentaux établis, et nous en avons montré la possibilité de synthèse tant à partir d'explosifs (figure 4) que dans la flamme oxyacétylénique. Ainsi, on disposait déjà dans les années 80 d'une vaste famille de carbones, utilisés industriellement à des échelles variant de quelques dizaines de milliers de tonnes pour les charbons actifs à plusieurs millions de tonnes pour les noirs de carbones.

Les fullerènes

Et puis, dès 1985, sont apparus les « fullerènes » [7] (figure 5), une véritable famille, de C_{32} à C_{540} , avec des structures dans lesquelles il fallait bien admettre non seulement la liaison planaire sp^2 , mais aussi d'autres modes de liaison entre atomes de carbones.

Nous avons par ailleurs mis en évidence au laboratoire, dans les années 1996-1997, la présence de structures fulleréniques sur les noirs de carbone préparés industriellement par la méthode au four (« fourne process ») (figure 6) [8]. Cette observation fut rapidement recoupée par Jack Howard [9] qui montrait l'évidente possibilité de formation des fullerènes dans un milieu réactionnel tel que celui des fours à combustion d'hydrocarbures servant à préparer les noirs de carbone, mais il avait déjà été vu lors de la découverte des fullerènes préparés dans l'arc électrique qu'ils étaient accompagnés de noirs de carbones qui constituaient l'essentiel du carbone solide obtenu.

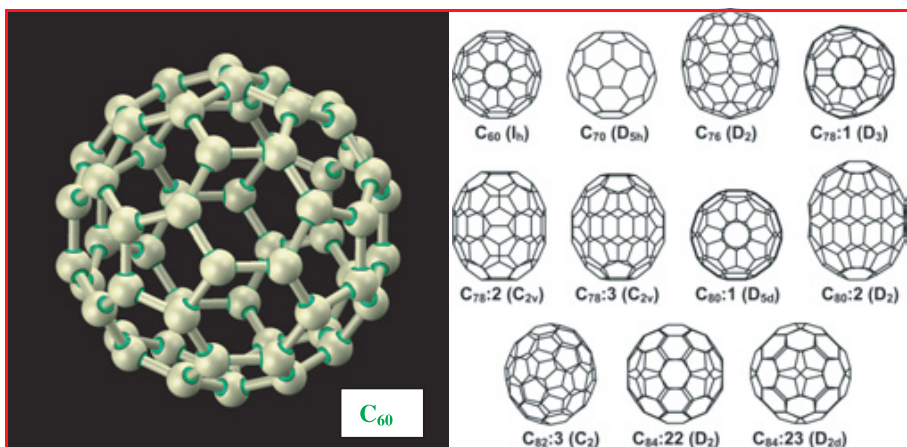


Figure 5 - Fullerène : modèle du C_{60} et structure de quelques membres de la famille.

Les microdiamants

La synthèse des microdiamants par CVD (déposition en phase vapeur) d'hydrocarbures sous faible pression apparut au début des années 80, dans des laboratoires russes [10] puis japonais [11]. Cette méthode a connu un grand succès. Bien qu'un peu difficile à mettre en œuvre, elle n'en est pas moins d'une très grande souplesse. Il a été montré que les méthodes CVD induisent le dépôt conjoint de graphite et de diamant, et l'on utilise en général de l'hydrogène atomique dans l'atmosphère du plasma pour éliminer le graphite au bénéfice du diamant. La synthèse sous haute pression HPHT (« high

Les fibres de carbone

A la même époque, par le traitement thermique et mécanique (filage) de précurseurs polymériques, polyacrylonitrile, cellulose, etc., il était démontré la possibilité d'une grande variété de structures carbonées : les fibres de carbones [4] montraient une grande aptitude à la séparation des constituants de phases liquides ou gaz et à jouer le rôle de supports de catalyseurs [5], alors que les charbons actifs préparés par pyrolyse de précurseurs végétaux ou de charbons naturels et traitement chimique (oxydation par exemple) présentaient des surfaces spécifiques de quelques dizaines à plus de mille m^2/g . Enfin, il faut rappeler que des structures formées par des liaisons carbone avec une hybridation sp , les carbynes

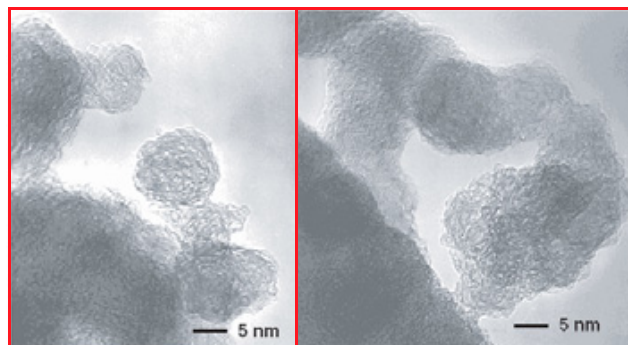


Figure 6 - Structures type fullerène dans les noirs de carbone au four.

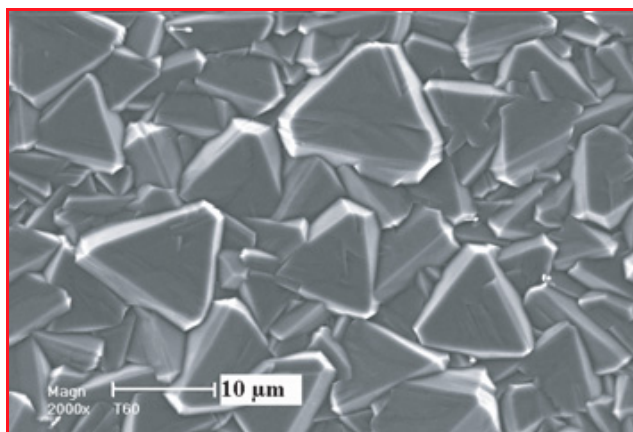


Figure 7 - Microdiamants déposés par le procédé flamme.
Cliché MEB-CHP/ENSCMu-Thang H.O. Le Huu.

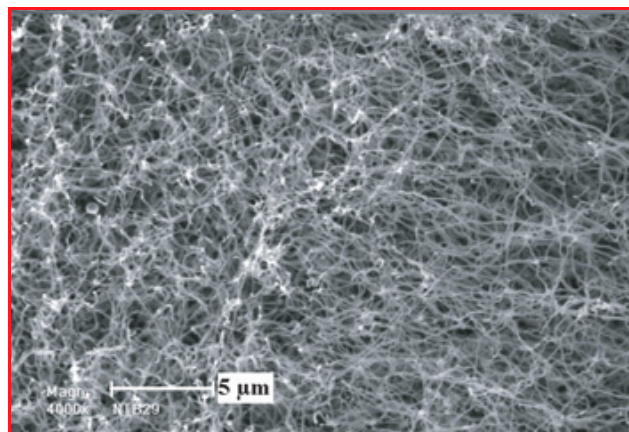


Figure 8 - Nanotubes obtenus par le procédé flamme.
Cliché MEB-CHP/ENSCMu-Thang H.O. Le Huu.

pressure high temperature »), découverte en 1955, ou sous choc dynamique [12], complète l'éventail des méthodes de synthèse de l'époque.

Et c'est en 1988 que Hirose et Kondoh ont montré expérimentalement la formation de microdiamants dans la flamme [13], qui n'est en fait qu'un plasma sous air. La grande simplicité de cette technique lui a assuré un développement rapide. La figure 7 montre un exemple de dépôt de microdiamants par la flamme oxyacétylénique.

Les nanotubes de carbone

Mais en 1991, les observations d'Iijima [14] allaient amener une véritable révolution chez les spécialistes des carbones en attirant l'attention sur la présence, mêlée à des suies (noirs de carbone), de nanotubes de carbone obtenus à partir de décharges sous vide à l'arc électrique entre électrodes de carbone. On a montré ensuite que l'on pouvait les obtenir en atmosphère d'hydrogène, éthane, etc., puis par la méthode CVD (en présence de catalyseurs), devenue la plus courante. Des études approfondies en MET ont permis d'identifier des nanotubes monoparois (« SWNT ») ou multiparois (« MWNT »). L'intérêt de ce sujet est manifesté par les quelques 2 387 publications publiées en 2002 et les quelques 6 425 brevets « nanotechnologies » déposés la même année ! Une excellente bibliographie du sujet avec quelques 200 références a été publiée en 2004 [15].

Très récemment, il a été montré que des nanotubes monoparois peuvent être obtenus dans la flamme [16]. Nous avons nous-mêmes observé (figure 8) que des nanotubes multiparois peuvent également être obtenus dans les mêmes conditions avec dans tous les cas, comme il avait été observé en synthèse CVD, un effet catalytique des métaux de la série du fer et un mode de croissance rappelant ce qui avait été observé dans les années 50-60 pour les VGCF (« vapor grown carbon fibers »), les fibres préparées en phase gazeuse [17] qui avaient à l'époque soulevé un intérêt considérable sans trouver de débouchés. On remarque que la méthode initiale à l'arc électrique donne, comme dans le cas des fullerènes, des rendements extrêmement faibles et manque de souplesse. En fait, on

produit maintenant les fullerènes en fours dérivés des fours utilisés pour la fabrication des noirs de carbone et il en sera sans doute de même pour les nanotubes, dans un avenir plus ou moins proche. Il faut noter que la découverte d'Iijima est antériorisée par des travaux de 1976 concernant les VGCF [18] qui avaient déjà rapporté l'observation de « microtubes » de carbone sans leur donner l'appellation médiatique « nanotubes » !

Enfin, il faut signaler encore l'existence de carbones type « oignons » [19] que l'on peut former (réversiblement) (figure 9) à partir de nanodiamants, et l'on conçoit que la diversité des formes structurales des carbones solides est bien éloignée de la simplicité pédagogique du premier diagramme d'équilibre du carbone tel qu'enseigné avant 1970.

Un diagramme thermodynamique (d'équilibre ?) a été publié par l'IUPAC en 1993 [20] (figure 10) ; il comporte cependant des zones de « métastabilité » et omet les nanotubes que l'on trouverait dans la partie gauche, basse pression, du diagramme.

En conclusion

Finalement, il nous faut admettre que de même que l'atome de carbone se révèle capable en chimie organique, biologique et en biologie elle-même, d'une immense « versatilité », (comme le disent nos collègues de langue anglaise)

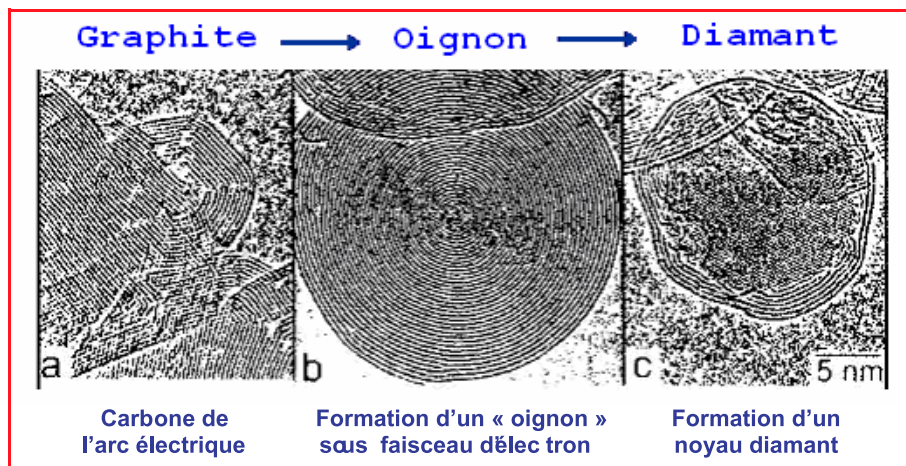


Figure 9 - Structure « oignon » et ses transformations.

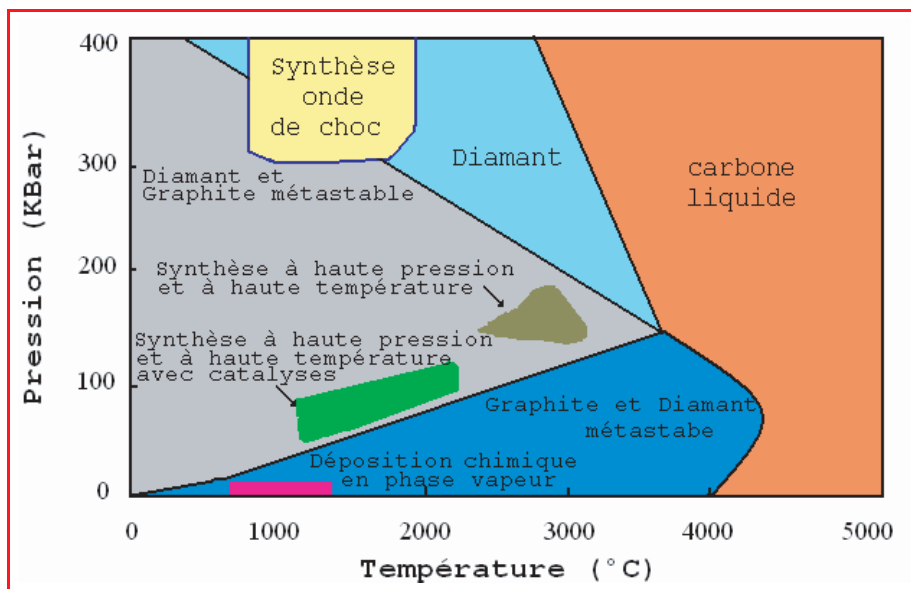


Figure 10 - Diagramme d'équilibre des carbones.

dans ses modes de liaison, de même lorsqu'il se lie avec lui-même pour donner des carbones solides purs ou voisins de la pureté, il est aussi capable de diversifier ses structures, présentant en fait un « allotropisme » qui met à profit ses différents modes de liaison interatomiques avec une très grande souplesse.

Devant cette « exubérance », ce foisonnement, on peut se poser la question du mode de formation : y a-t-il un ou des précurseurs conduisant au solide « carbone » sous l'une ou l'autre des variétés allotropiques que nous avons sommairement décrites ?

C'est une question posée au laboratoire depuis des années et qui, depuis que nous avons observé que ces différentes formes **peuvent toutes être obtenues dans la flamme**, m'amène à avancer une hypothèse.

L'étude des flammes, depuis cinquante ans, a montré avec l'enrichissement des méthodes d'analyse, leur complexité reflétée dans les centaines de publications et revues de ces dernières années. Cependant, l'ubiquité de l'espèce radicalaire $[C_2]$, sa très grande réactivité me conduisent à la proposer comme **précurseur** essentiel des différents carbones solides sans proposer ici de chemin réactionnel vers l'une ou l'autre des variétés de carbone solide, selon les paramètres de réaction ou les espèces catalytiques présentes dans le milieu réactionnel. Devant la fertilité du domaine de recherche et d'applications des carbones que souligne la multiplication actuelle de publications, on peut penser qu'il reste encore beaucoup à découvrir.

L'auteur remercie le Dr Thang Le Huu pour la préparation du texte et des figures.



J.-B. Donnet

Jean-Baptiste Donnet

ancien président du Groupe Français d'Étude des Carbones et de la Société Française de Chimie, est professeur émérite à l'École Nationale Supérieure de Chimie, Université de Haute-Alsace*.

* ENSCM, 3 rue Alfred Werner,
68093 Mulhouse Cedex.
Tél./fax : 03 89 33 68 45.
Courriel : jb.donnet@uha.fr

Références

- [1] Les Carbones, A. Pacault (ed), Masson, 1965, tomes I et II.
- [2] Donnet J.-B., Voet A., *Carbon Black, Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement*, M. Dekker, 1975.
- [3] Custodero E., Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.J., *Carbon Black Science and Technology*, 2^e éd., M. Dekker, 1993.
- [4] a) Donnet J.-B., Bansal R.C., *Carbon Fibers*, M. Dekker, 1984 ; b) Donnet J.-B., Wang T.K., Rebouillat S., Peng J.C.M., *Carbon Fibers*, 3^e éd., M. Dekker, 1998.
- [5] Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F., *Active Carbons*, M. Dekker, 1988.
- [6] Heiman R.B., Evsynkov S.E., Kavan L., *Carbyne and Carbonyl Structures*, Kluwer, 1999.
- [7] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien J.C., Curl R.F., Smalley R.E., C_{60} Buckminsterfullerene, *Nature*, 1985, 318, p. 162.
- [8] Donnet J.-B., Johnson M.P., Norman D.T., Wang T.K., Fullerenic carbon in carbon black furnaces, *Carbon*, 2000, 38, p. 1885.
- [9] Goel A., Heygen P., Vander Sande J.B., Howard J.B., Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures, *Carbon*, 2002, 40, p. 177.
- [10] a) Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Derjaguin B.V., *J. Crystal Growth*, 1997, 52, p. 219 ; b) Derjaguin B.V., Fedoseev D.V., *Growth of diamond from the gas phase*, Akad. Nank, 1981.
- [11] Matsumoto S., Sato Y., Tsutsumi M., Sekata N., *J. Mat. Science*, 1982, 17, p. 3106.
- [12] a) Donnet J.-B., Fousson E., Wang T.K., Samirant M., Baras C., Pontier-Johnson M., Dynamic synthesis of diamonds, *Diamonds and Related Materials*, 2000, 9, p. 887 ; b) *The Diamond Makers*, R.M. Hazen (ed), Cambridge Univ. Press, 1999.
- [13] a) Hirose Y., Kondoh N., 35th Meeting Japanese Soc. Appl. Physics, Tokyo, 1988, p. 343 ; b) Hirose Y., *Science and Technology of New Diamond*, S. Saito, O. Fukumage, M. Yoshikawa (eds), KTK Science, Tokyo, 1990.
- [14] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, 354, p. 56.
- [15] Laurent C., Perigney A., *Encyclopédia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, vol. I, p. 635.
- [16] Height M.J., Howard J.B., Tester J.W., Vander Sande J.B., Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 2004, 42, p. 2295.
- [17] Bahl O.P., She Z., Larvin J.G., Ross R.A., *Carbon Fibers*, 3rd ed., J.-B. Donnet et coll. (eds), M. Dekker, 1998, p. 64-69.
- [18] a) Oberlin A., Endo M., Koyama T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J. of Crystal Growth*, 1976, 32, p. 335 ; b) Audier M., Oberlin A., Oberlin M., Coulon M., Bonnetain L., Morphology and crystalline order in catalytic carbons, *Carbon*, 1981, 19, p. 217.
- [19] Ugarte D., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature*, 1992, 359, p. 707.
- [20] Shivashankar S.A., C.N.R Rao-IUPAC-Blackwell Scientific Publications, 1993.

L'Actualité Chimique vous invite à découvrir son nouveau site web

Retrouvez la revue dès maintenant sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.