

# Les nanotubes de carbone

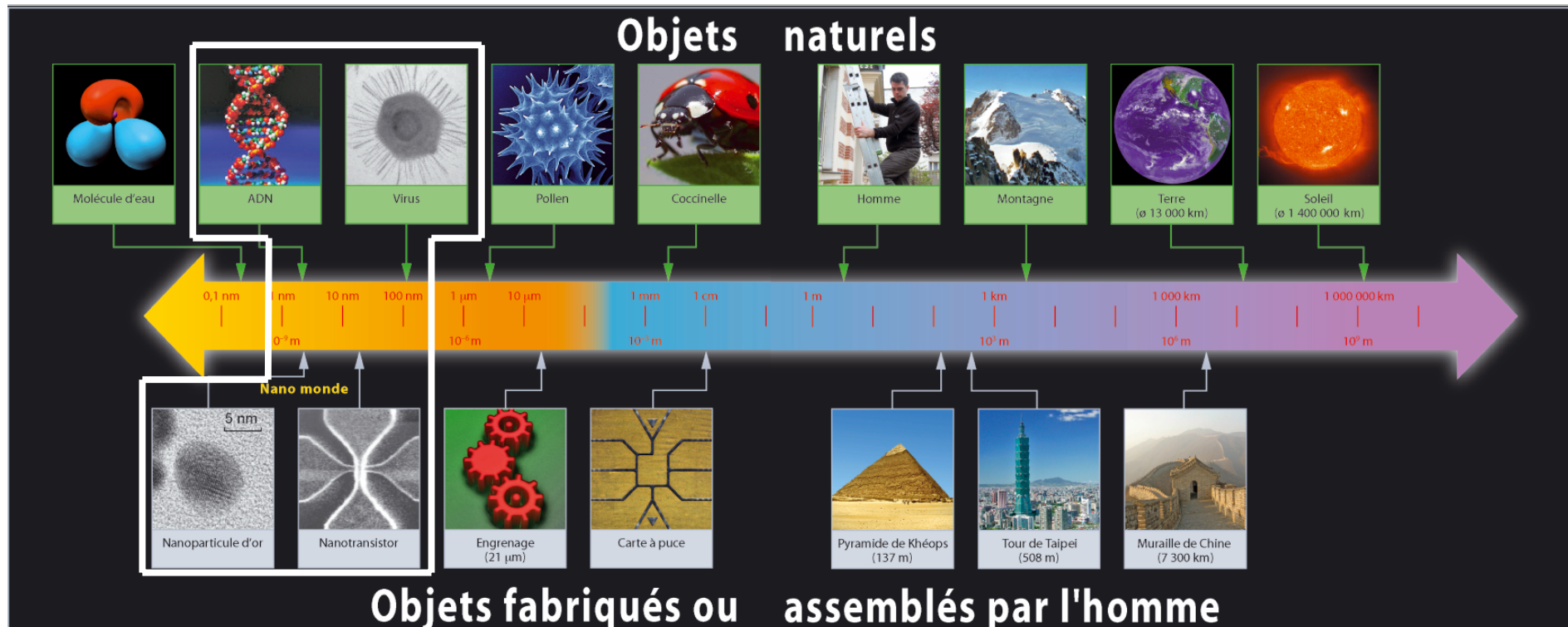
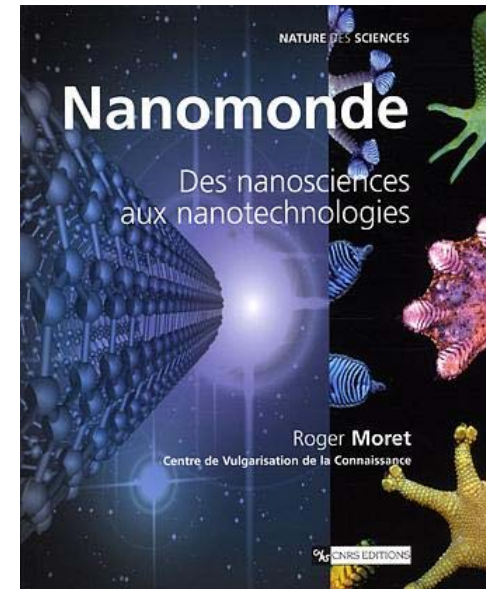
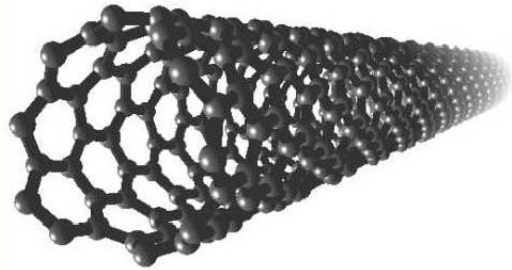
*Pascale Launois*



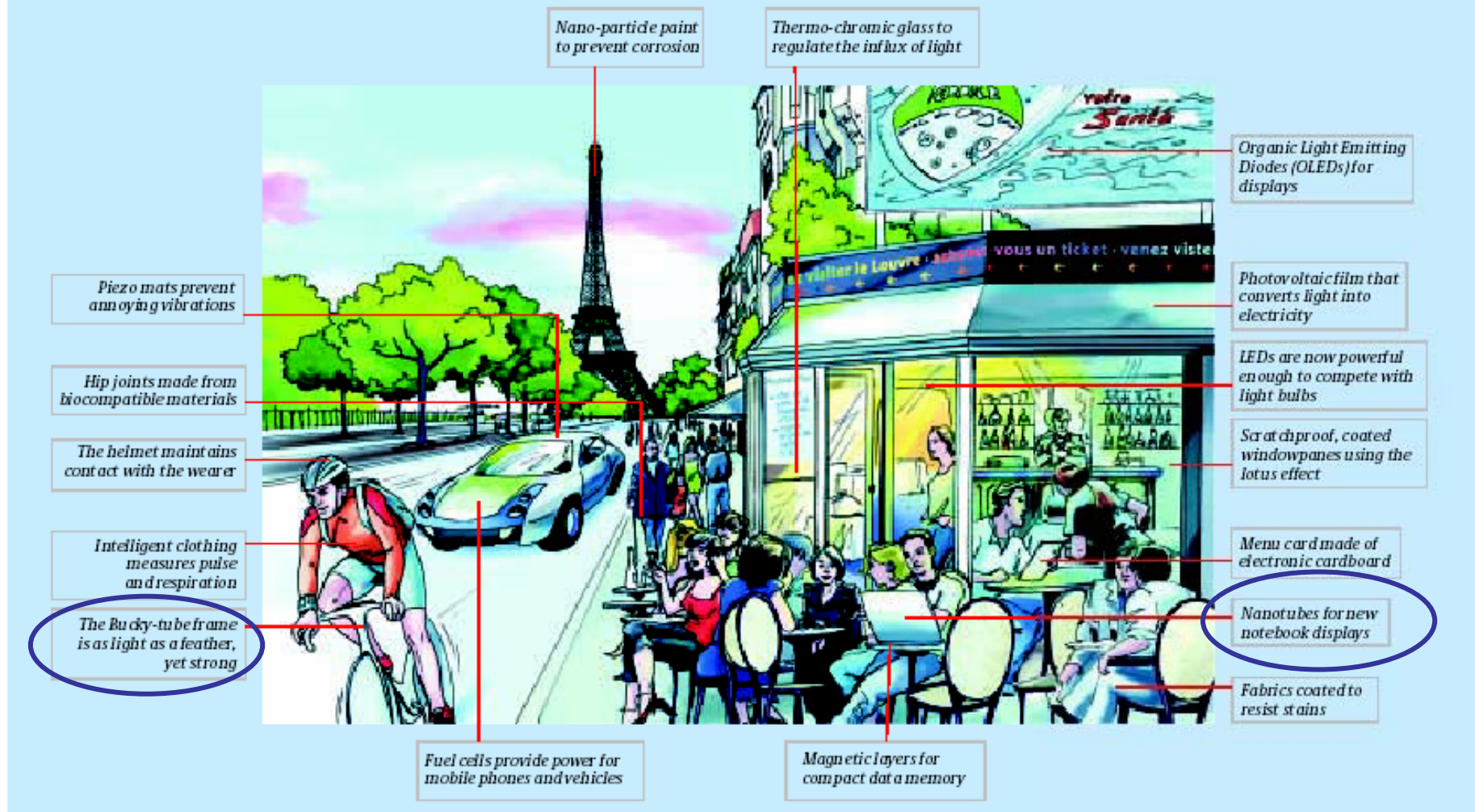
<http://www.lps.u-psud.fr/>

launois@lps.u-psud.fr

# Préambule



# Nanotechnology in future everyday life



# PLAN DU COURS

I. Carbone : historique → nanotubes de carbone

II. Structure et caractérisation

III. Méthodes et mécanismes de synthèse

IV. Propriétés

V. Les applications

VI. Un domaine en plein développement...

VII. Toxicité, environnement ?

# I. HISTORIQUE

**Table de Mendeleiev**

I										XVIII										
1	H										He									
2	3	4											5	6	7	8	9	10		
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	11	12	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	13	14	15	16	17	18		
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	55	56	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	87	88	104	105	106	107	108	109	110	111	112		114		116		118			
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		Uuo		
			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

  élément solide   
   élément liquide   
   élément gazeux   
   élément artificiel

0.2% en masse de l'environnement terrestre  
 Chimie organique, bio-chimie, vie sur terre

# I.1. Le carbone : depuis l'antiquité ...

- Graphite

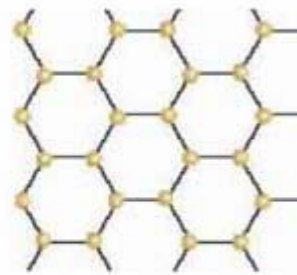
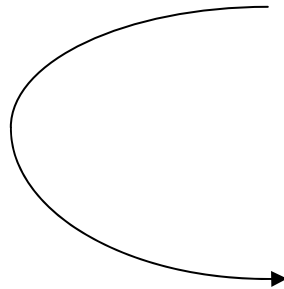
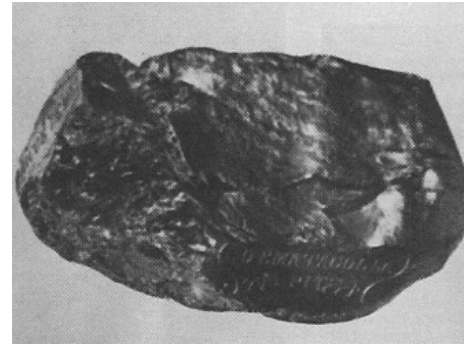
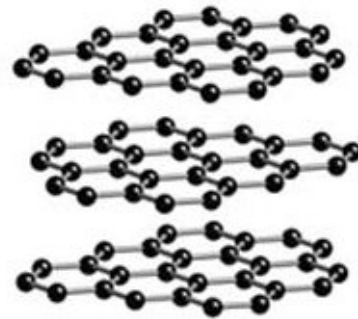
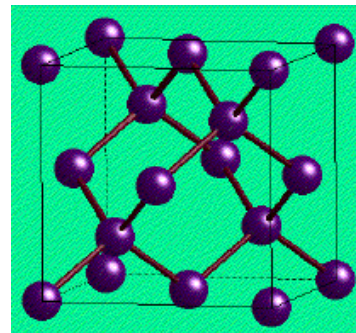


Figure 1. Une feuille de graphène (à gauche) est un cristal bidimensionnel d'atomes de carbone dont la structure rappelle celle d'un nid d'abeille (à droite).

- Diamant



- **Graphite**

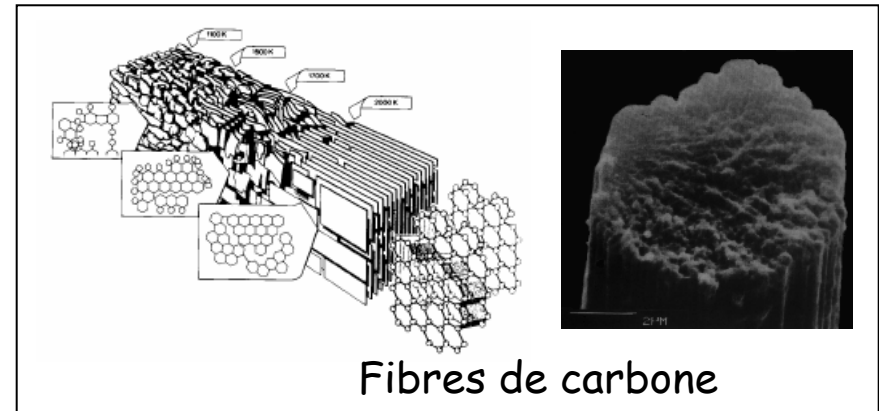
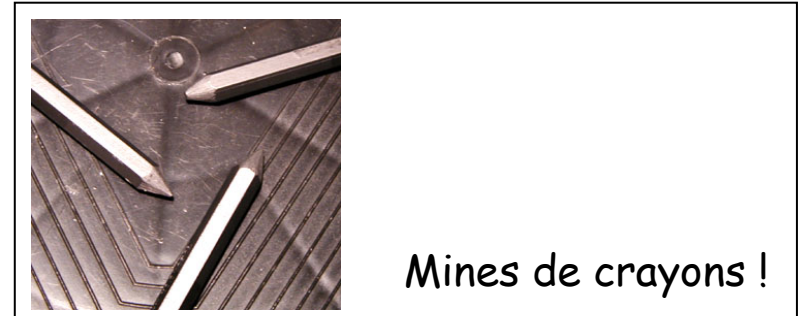
- **Dès l'antiquité :**

- élément réducteur pour préparer métaux et alliages à partir d'oxydes
- purification de l'eau en Égypte

- **Moyen-âge :** feux d'artifice / chinois

- **XIX<sup>ème</sup> siècle :** filament lampe / T. Edison

- **Actuellement :** automobile, aérospatial, énergie...



- **Diamant**

polissage, coupe...

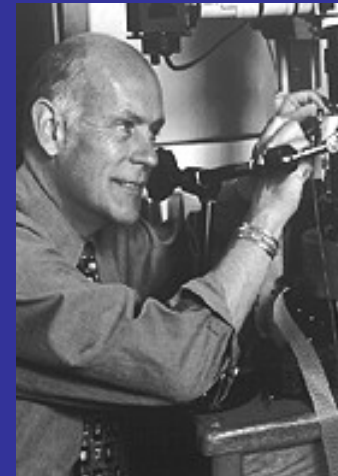
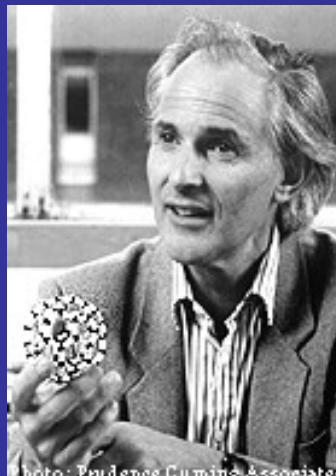
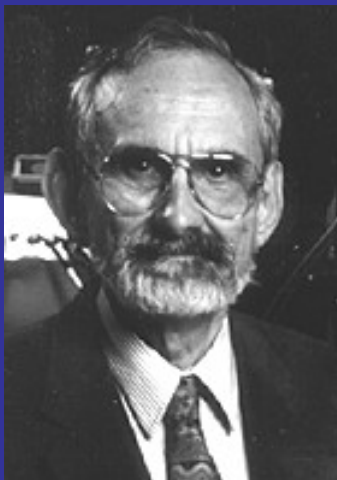


## I.2. Découverte des fullerènes, 3ème forme du carbone en 1985!

---

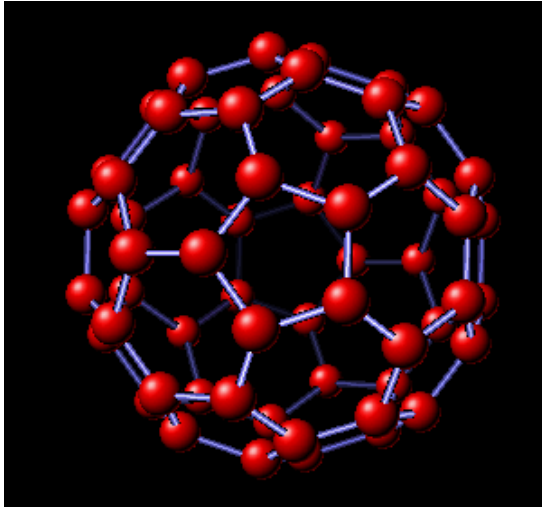
*Histoire détaillée de cette découverte qui résulte d'études du rayonnement interstellaire : ouvrage de vulgarisation ' Perfect Symmetry. The accidental discovery of Buckminsterfullerene', J. Baggot, Oxford University Press, 1994.*

- Découverte : Kroto, Heath, O'Brien, Curl & Smalley, Nature 318, 162 (1985)
- Production en masse : W. Krätschmer, W. Lamb, D. Lowell, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, Nature 347, 354 (1990)
- 1996 : prix Nobel de Chimie attribué à R. Curl, H. Kroto & R. Smalley

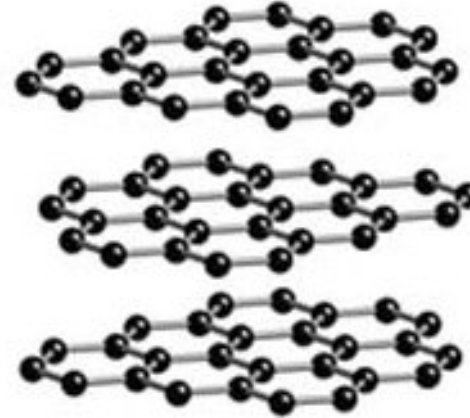


## Fullerène C<sub>60</sub>

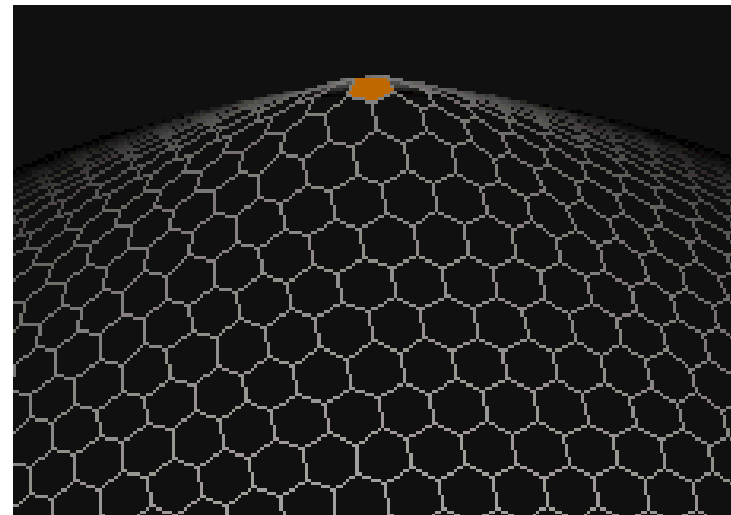
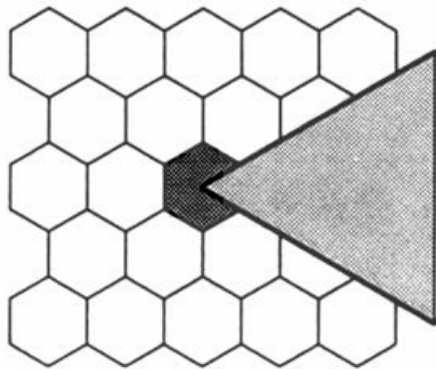
20 hexagones, 12 pentagones



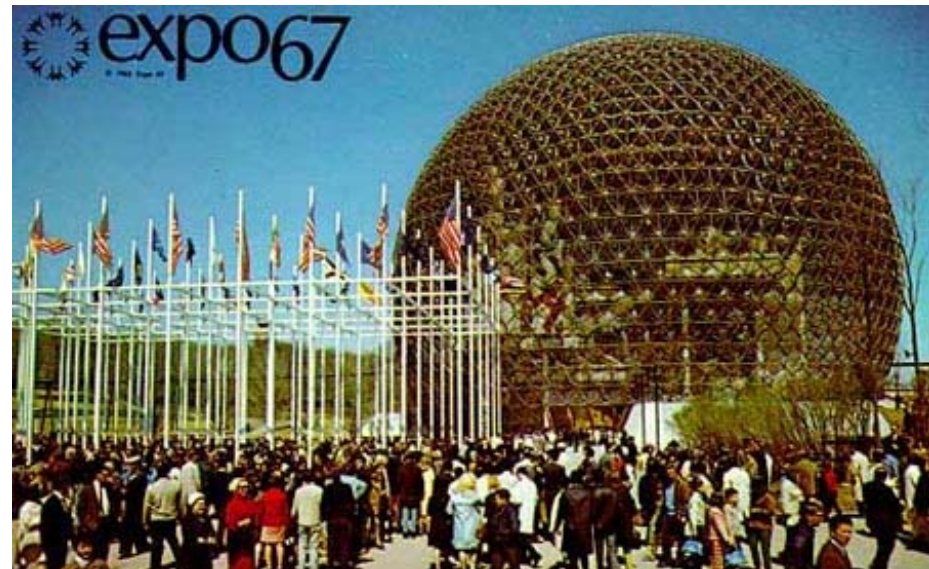
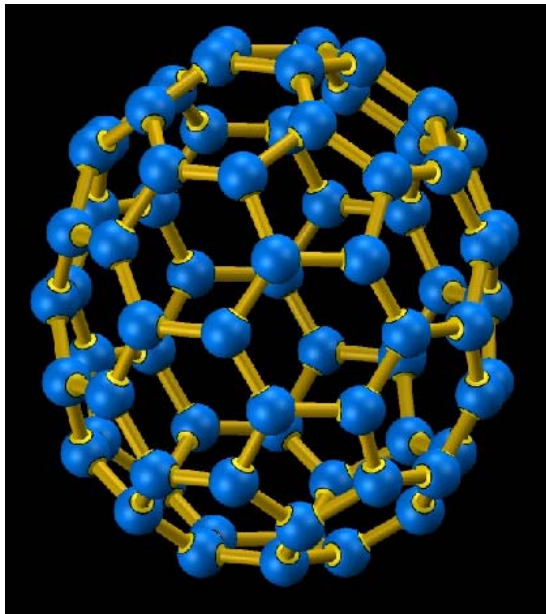
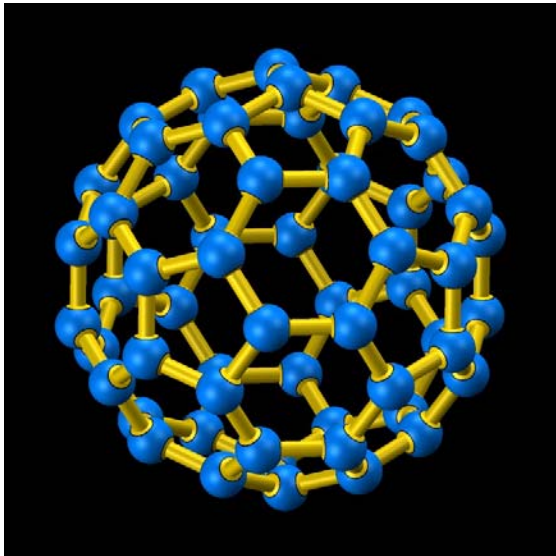
Graphite : hexagones



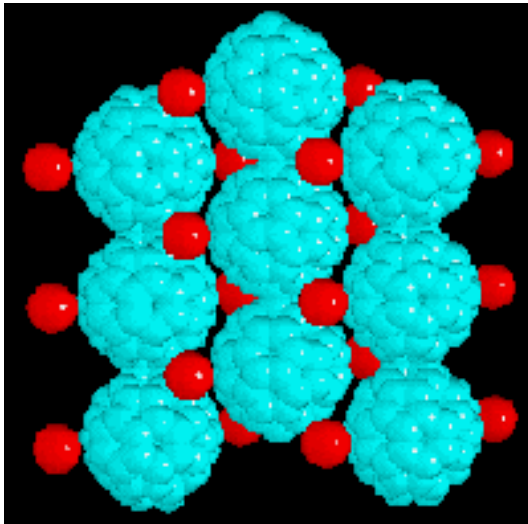
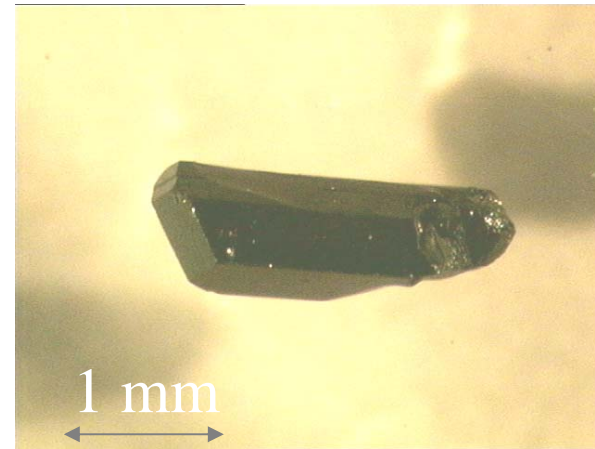
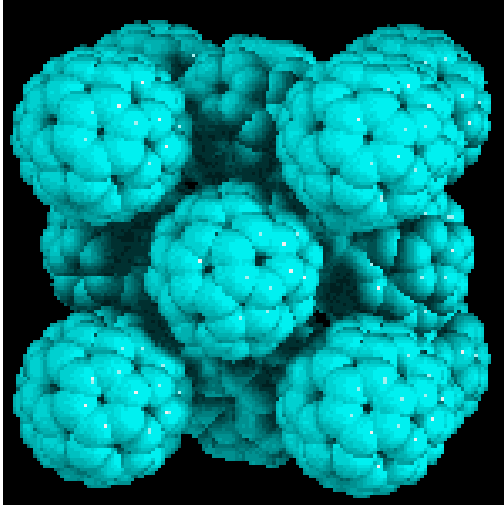
**Pentagone** : courbure positive



# Buckminster Fullerènes - 'Buckyballs'



Pavillon américain à l'exposition universelle  
de Montréal (1967)  
**Buckminster Fuller**



Polymérisation

Grande dureté

Supraconductivité...

# I.3. Les nanotubes de carbone (1991, 1993)

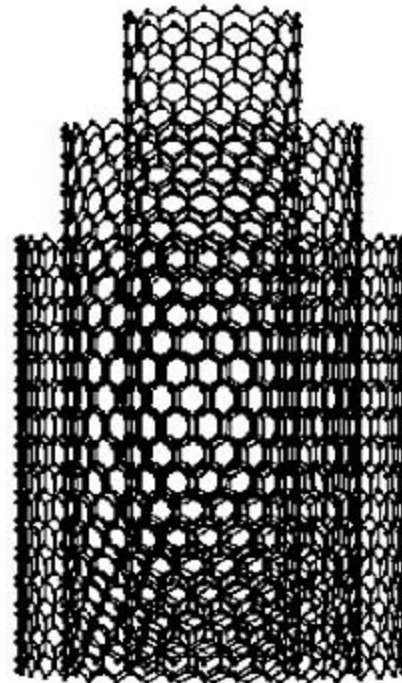
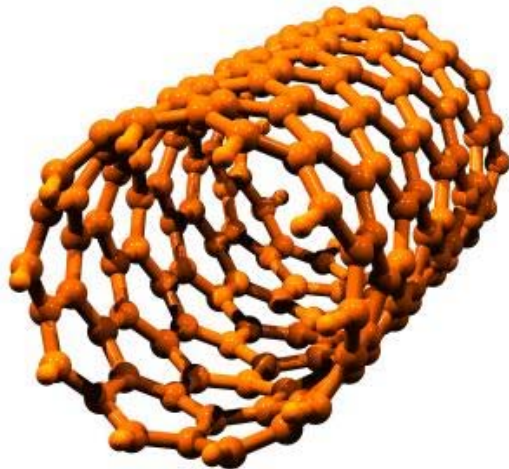
SWNT & MWNT

*Single & Multi-Wall Nanotube*

$\Phi \sim 1.4 - 100 \text{ nm}$

Longueur  $\sim \mu\text{m}$  (jusqu'au cm)

$\Phi \sim 0.4 - 3 \text{ nm}$



**UNIDIMENSIONNEL**

S. Iijima & D. Bethune  
1993

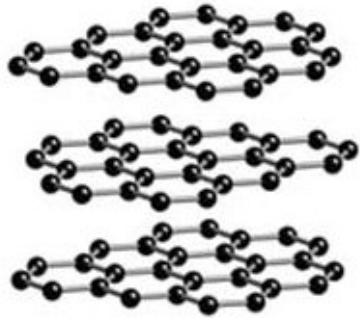
S. Iijima  
1991



*S. Iijima*

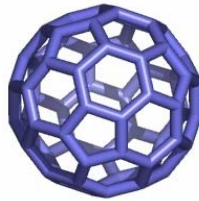
Who should be given the credit  
for the discovery of carbon nanotubes?  
M. Monthieux and V. L. Kuznetsov<sup>13</sup>  
Carbon 44, 1621 (2006)

3D

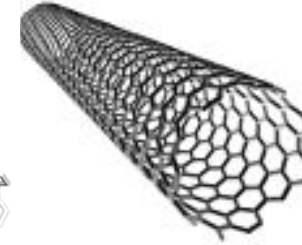
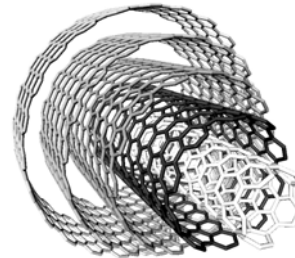


0D

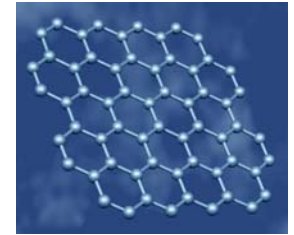
Nano



1D



2D

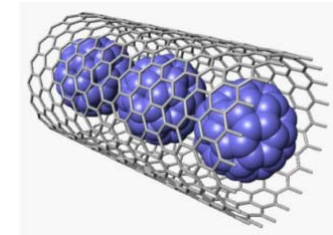
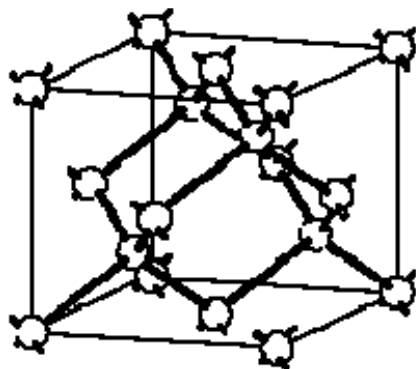


1985

1991

1993

fin  
2004



1998

14

# PLAN DU COURS

I. Carbone : historique → nanotubes de carbone

II. Structure et caractérisation

III. Méthodes et mécanismes de synthèse

IV. Propriétés

V. Les applications

VI. Un domaine en plein développement...

# II. STRUCTURE et CARACTÉRISATION



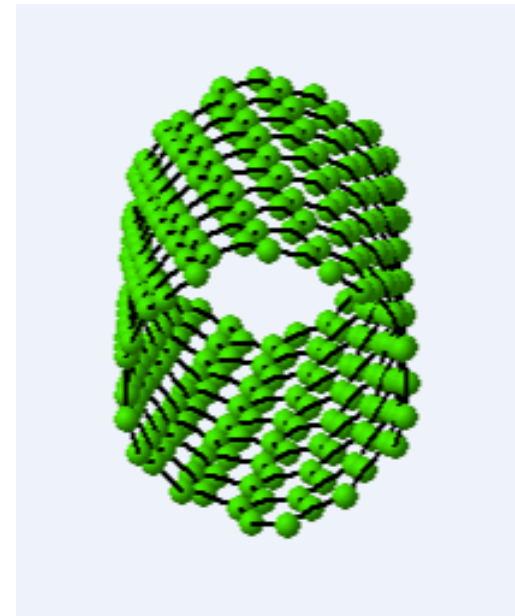
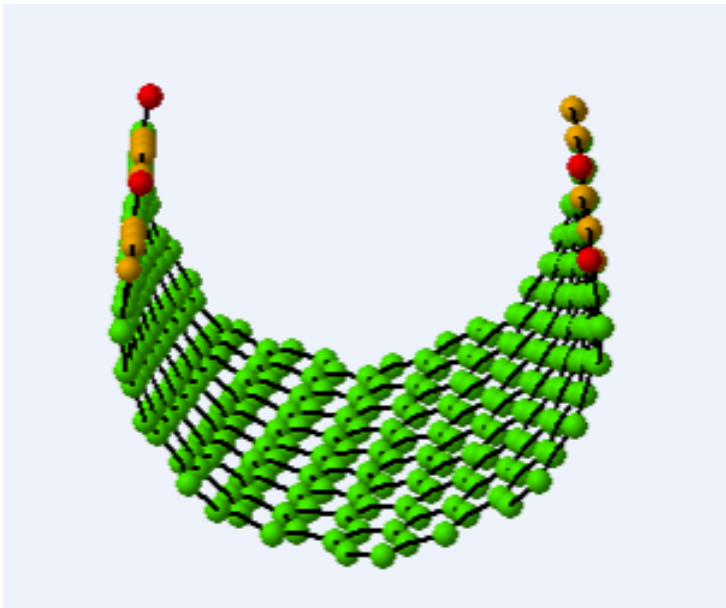
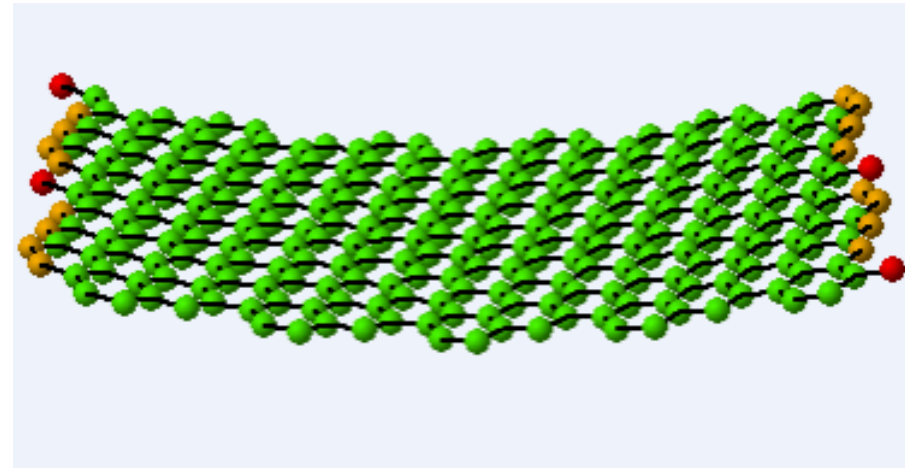
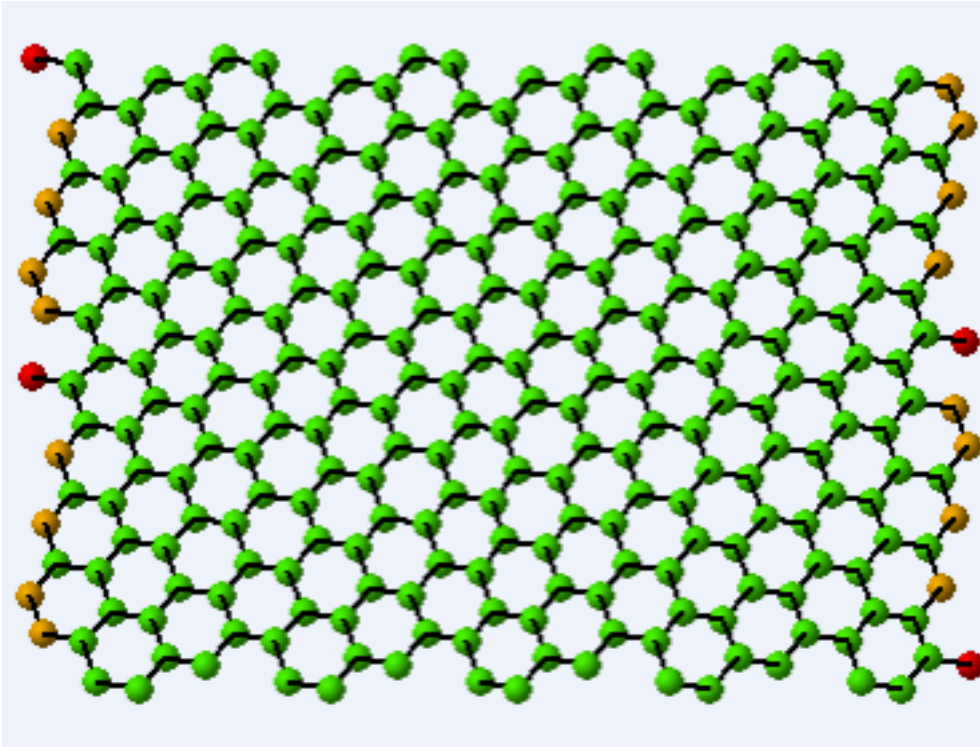
## **II.1. STRUCTURE**

- NTs monoparois idéaux
- Défauts
- Arrangement => fagots & NTs multiparois
- Autres...

## **II.2. CARACTÉRISATION**

- Microscopies
- Diffusion Raman
- Diffraction des rayons X

## II.1. STRUCTURE

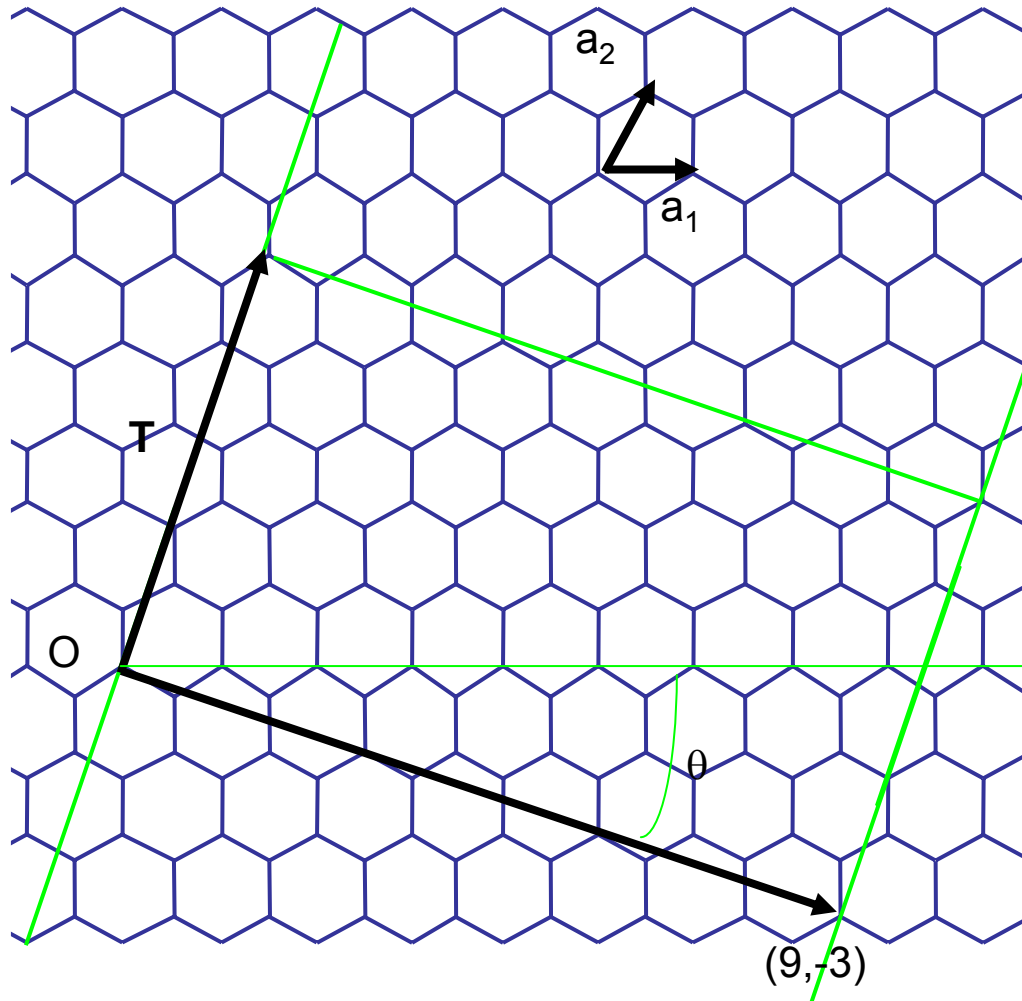


## Comment décrire la structure d'un NT de carbone monofeuillet?

Notation  
à deux indices entiers  
(n,m)

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

Vecteur chiral



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

$$\Rightarrow C^2 = a^2(n^2 + m^2 + 2nm \cos(60^\circ))$$

$$\Rightarrow C = \pi \Phi = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

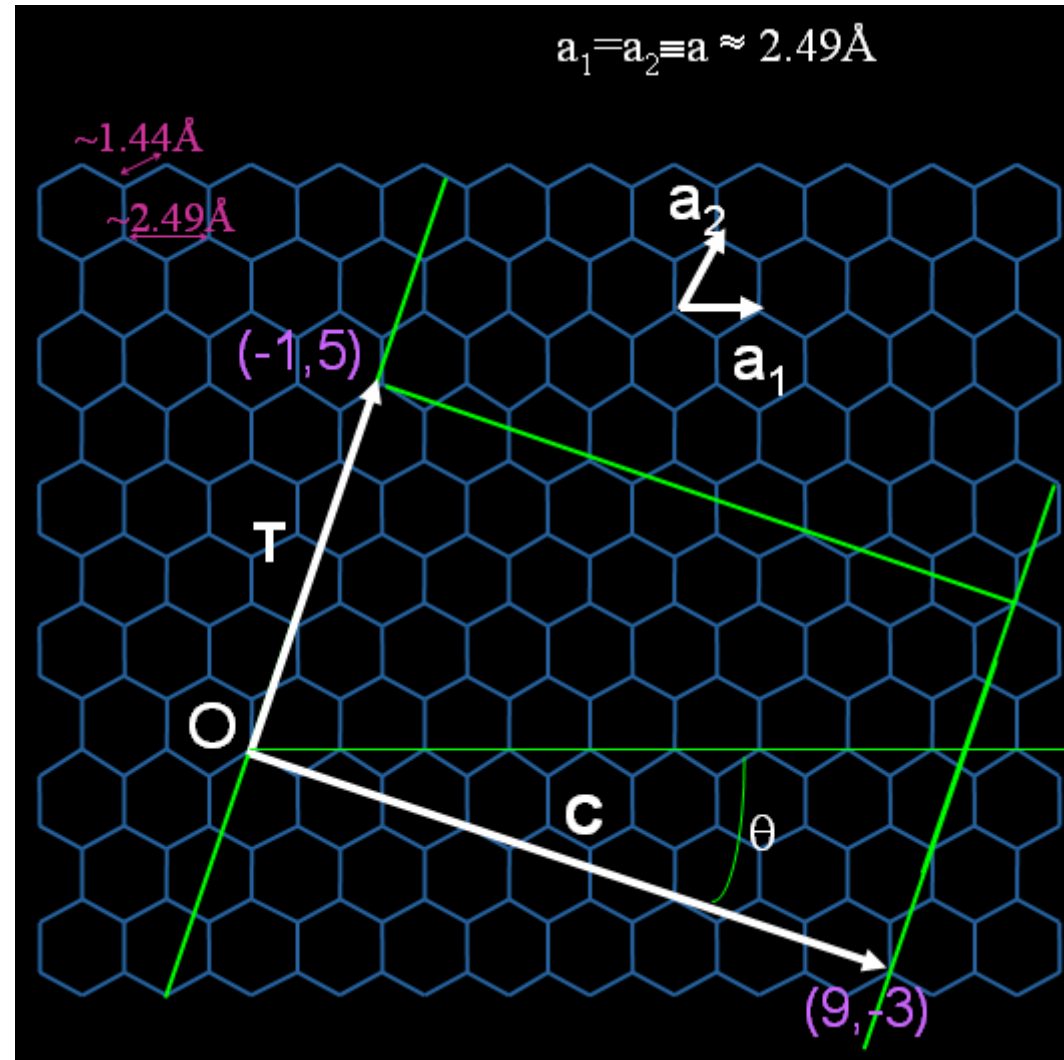
$$\cos(\theta) = \mathbf{C} \cdot \mathbf{a}_1 / (Ca)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{C} \cdot \mathbf{a}_1 &= (n + m \cos(60^\circ)) a^2 \\ &= (2n + m) a^2 / 2 \end{aligned}$$

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

$$\sin(\theta) = (\mathbf{C} \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{z} / (Ca)$$

$$\Rightarrow \sin(\theta) = \sqrt{3} m / 2 \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$



(9, -3) :  $C = 19.8 \text{ \AA}$ ,  $\Phi = 6.3 \text{ \AA}$   $\theta = -19.1^\circ$

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

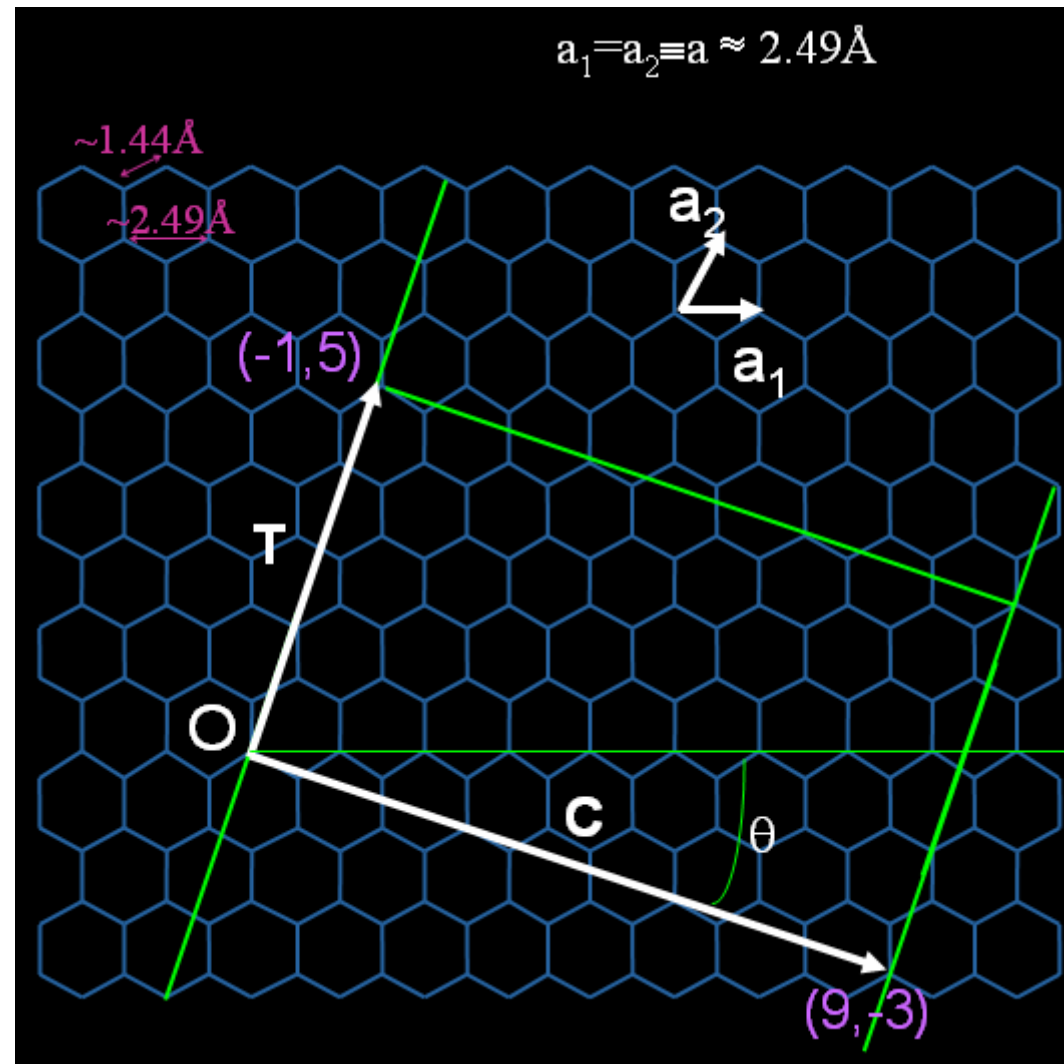
$N_{\text{at}}$  = nombre d'atomes par maille

= 2 x nombre d'hexagones par maille

nombre d'hexagones par maille =  $|\mathbf{C} \times \mathbf{T}| / S_{\text{hex}}$

$$|\mathbf{C} \times \mathbf{T}| = |t_1 m - t_2 n| |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|, S_{\text{hex}} = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$$

$$\Rightarrow N_{\text{at}} = 4(n^2 + m^2 + nm) / d_R$$



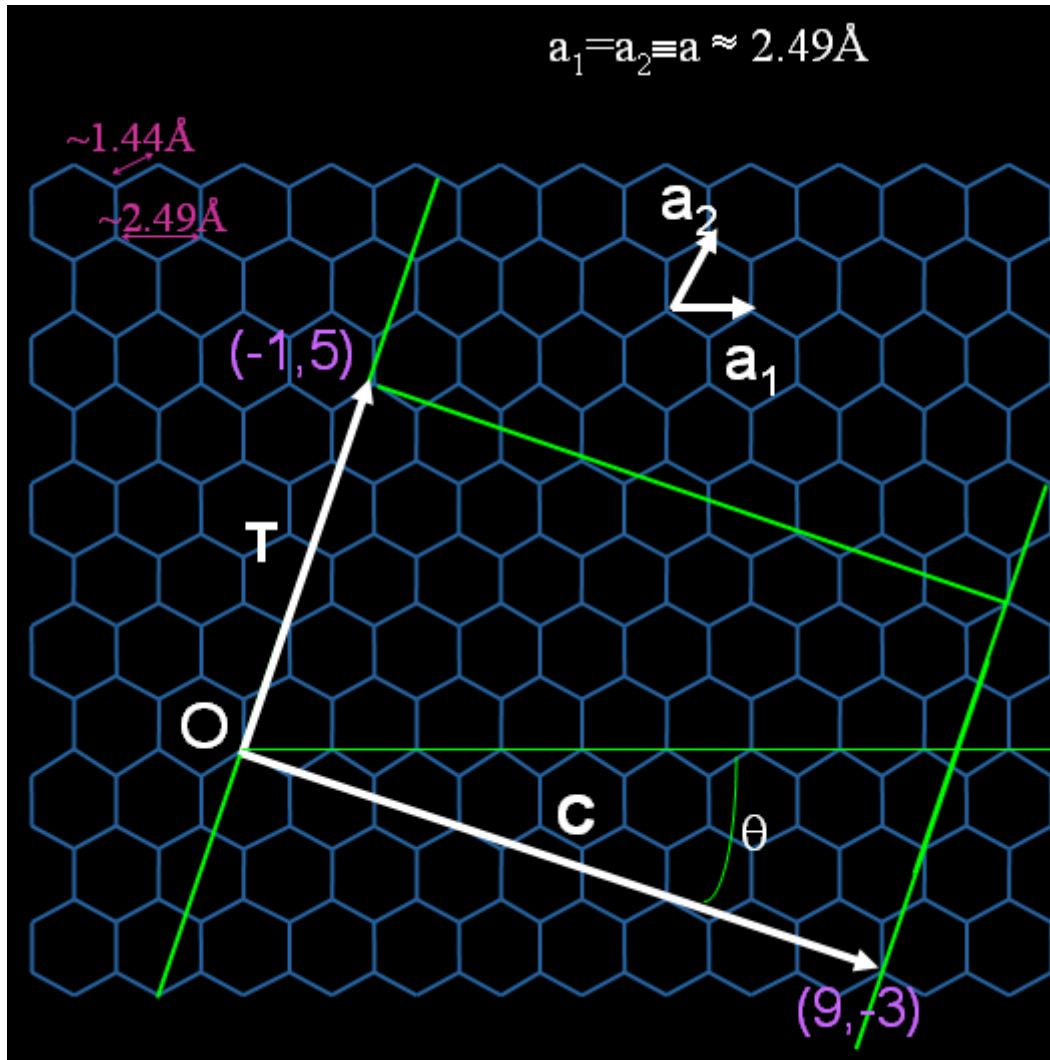
$$(n, m) = (9, -3)$$



$$(t_1, t_2) = (-1, 5)$$

$$N_{\text{at}} = 84$$

En résumé :



$(n, m)$



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

$$C = \pi \Phi = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$$

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

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

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

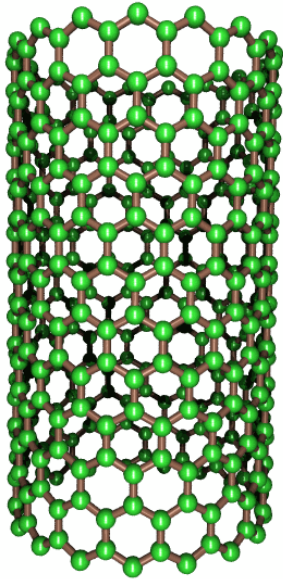
$$\cos(\theta) = (2n+m)/2/\sqrt{n^2+m^2+nm}$$

$$\sin(\theta) = \sqrt{3} m/2/\sqrt{n^2+m^2+nm}$$

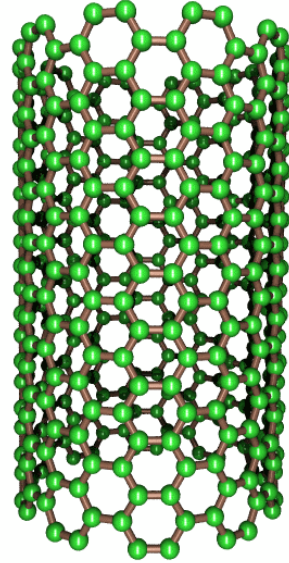
$$N_{\text{at}} = \text{nombre d'atomes/maille}$$

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

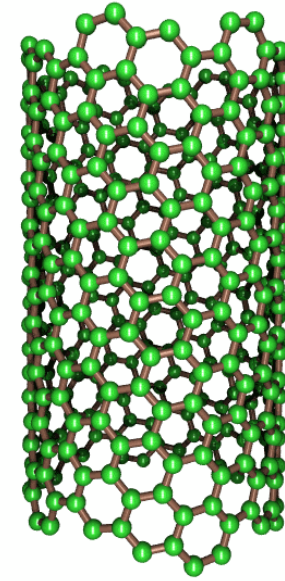
## SWNTs : les différentes géométries



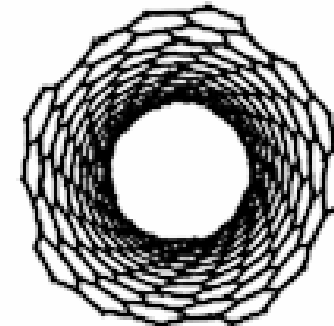
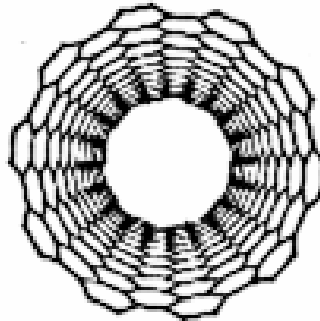
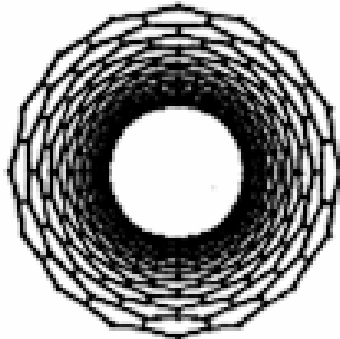
'zig-zag'  
 $\theta = 0^\circ$   
(n,0)



'armchair'  
 $\theta = 30^\circ$   
(n,n)

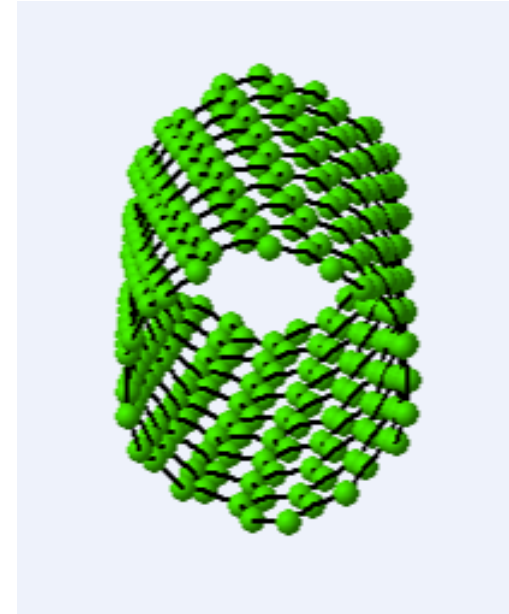
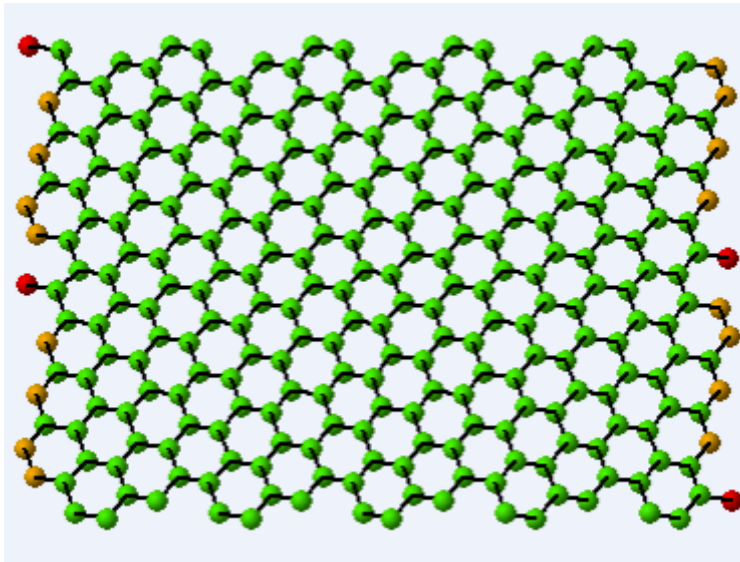


Chiral

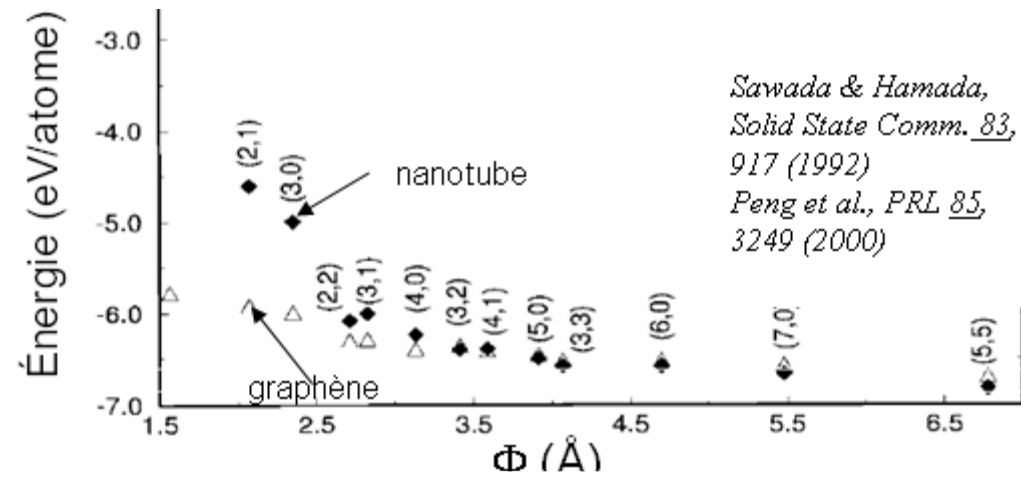
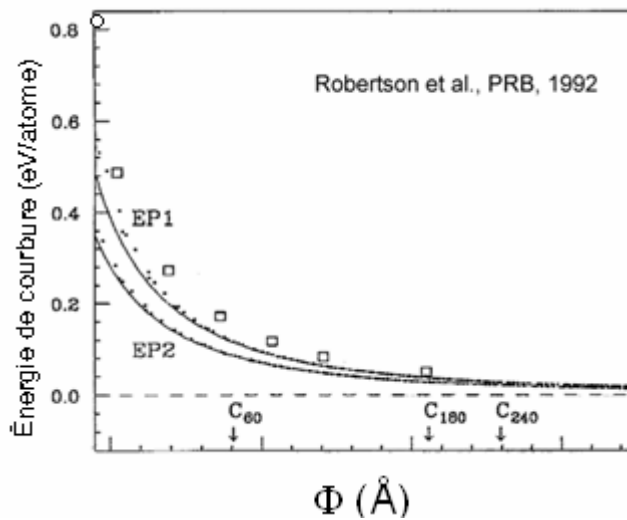




# Stabilité



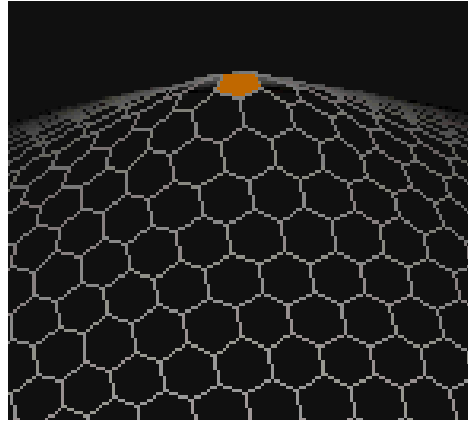
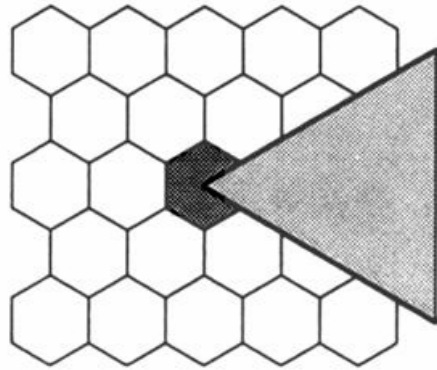
Énergie de courbure ( $1/\Phi^2$ )  $\leftrightarrow$  énergie des liaisons pendantes



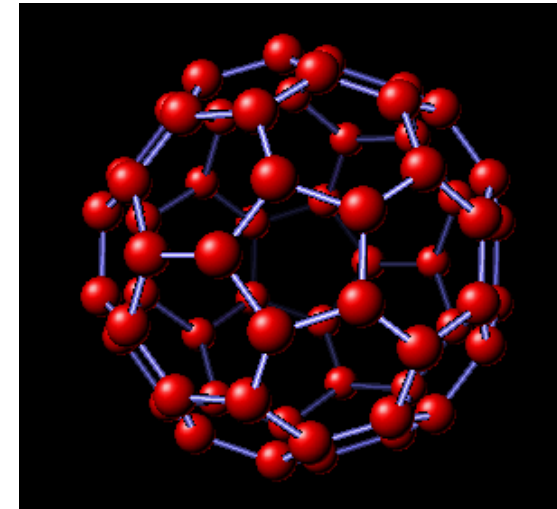
Limite de stabilité des nanotubes :  $\Phi \sim 4\text{Å}$

# Défauts

**Pentagone** : courbure positive

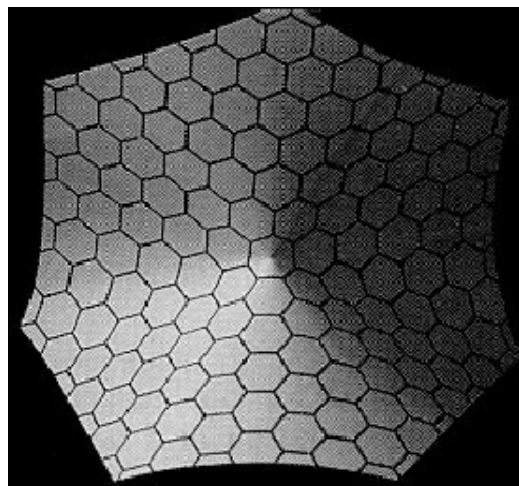


<http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/NanoTubes/NanoCones.html>



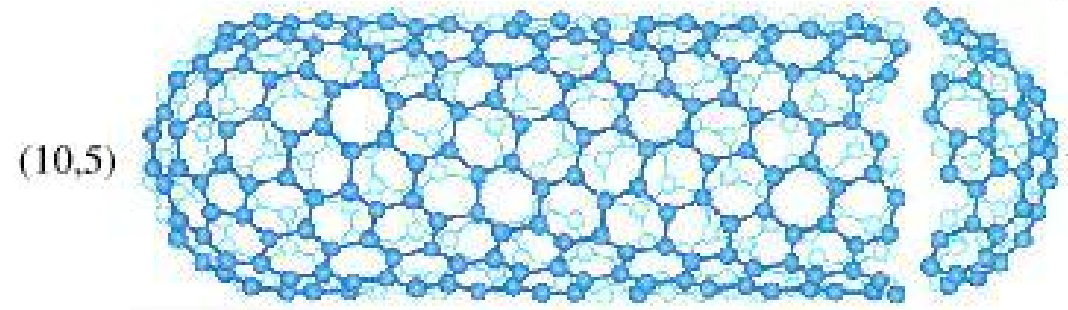
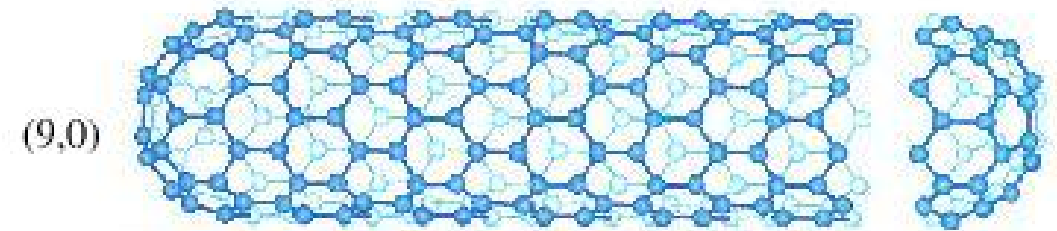
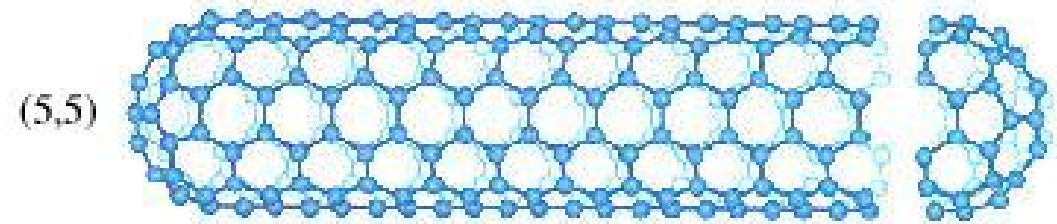
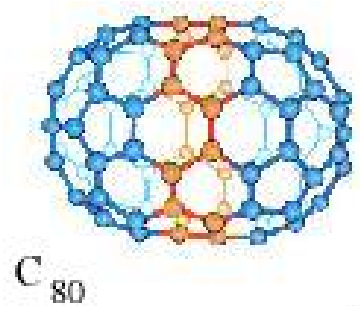
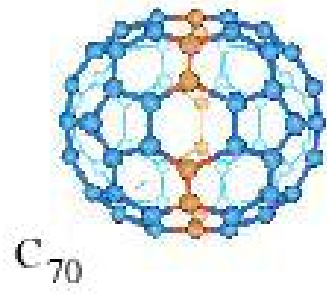
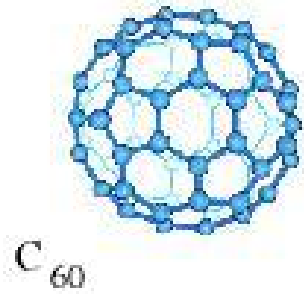
Fullerène C<sub>60</sub>: 12 pentagones  
20 hexagones

**Heptagone** : courbure négative

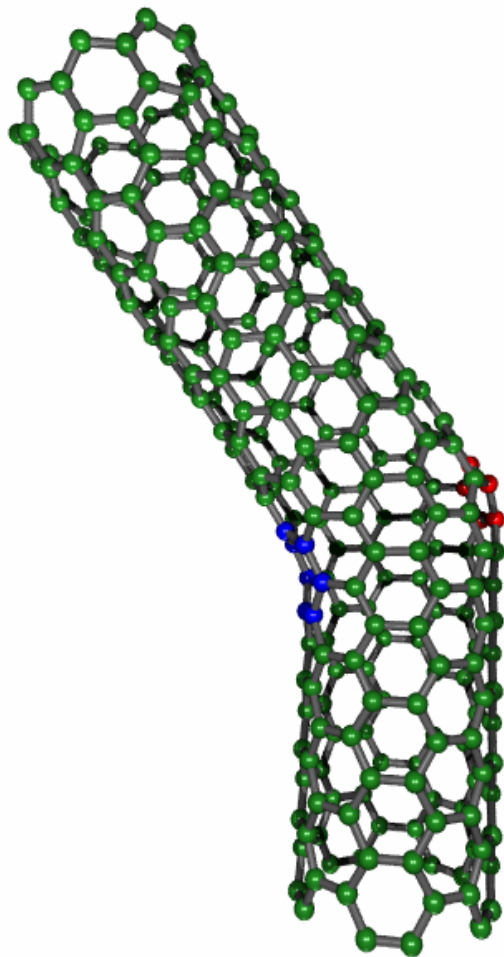


*Image: J.C. Charlier*

→ Fermeture



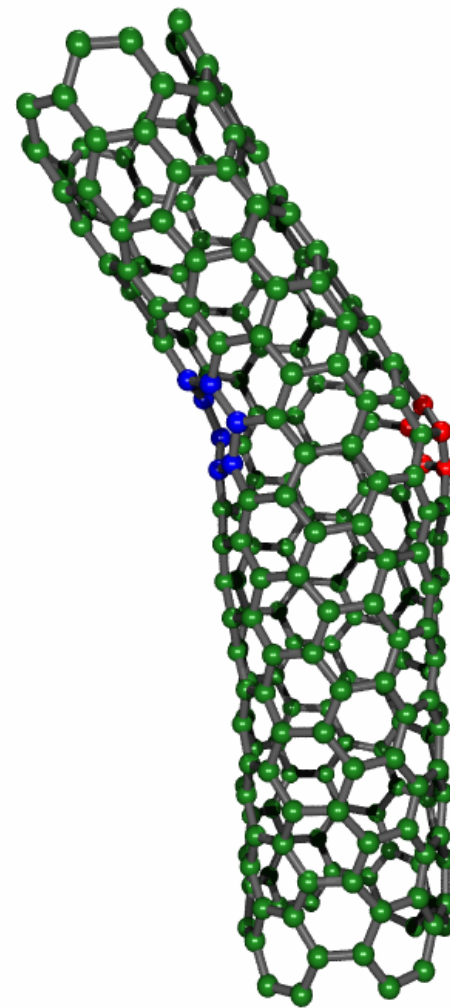
*Images de  
Ph. Lambin*



**(9,0)/(5,5)**

angle de courbure:  $36^\circ$

Ph. Lambin *et al.*,  
Chem. Phys. Lett. 245, 85 (1995)



**(8,-1)/(6,4)**

angle de courbure:  $34^\circ$

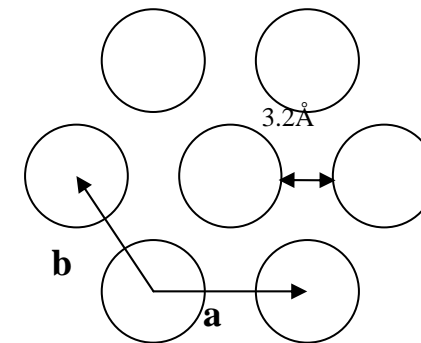
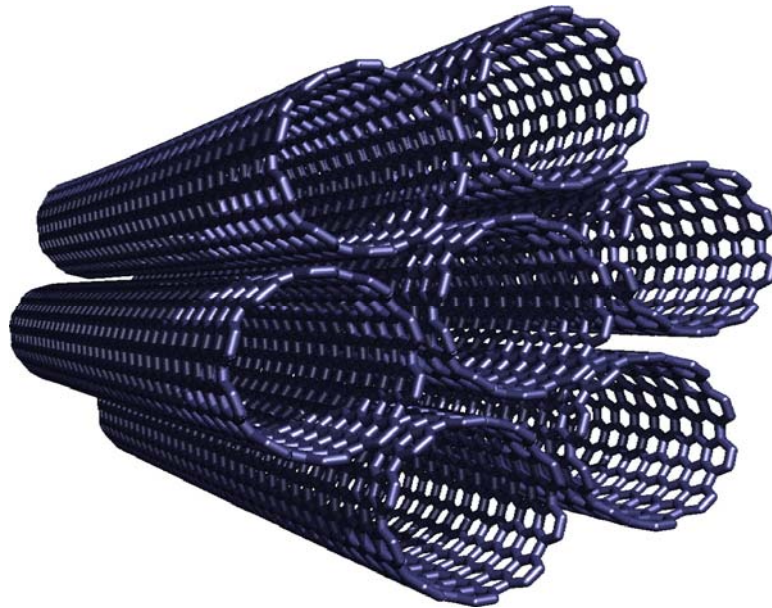
A. Fonseca *et al.*,  
Synth. Met. 77, 235 (1996)

# Arrangement : fagots de NTs monoparois, NTs multiparois

---

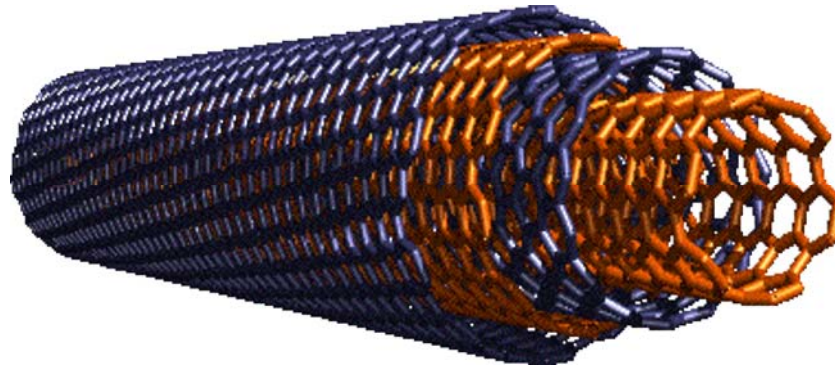
## FAGOTS

10-200 NTs



Nanotubes de mêmes diamètres assemblés en fagot (réseau hexagonal 2D)

## NANOTUBES MULTIPAROIS

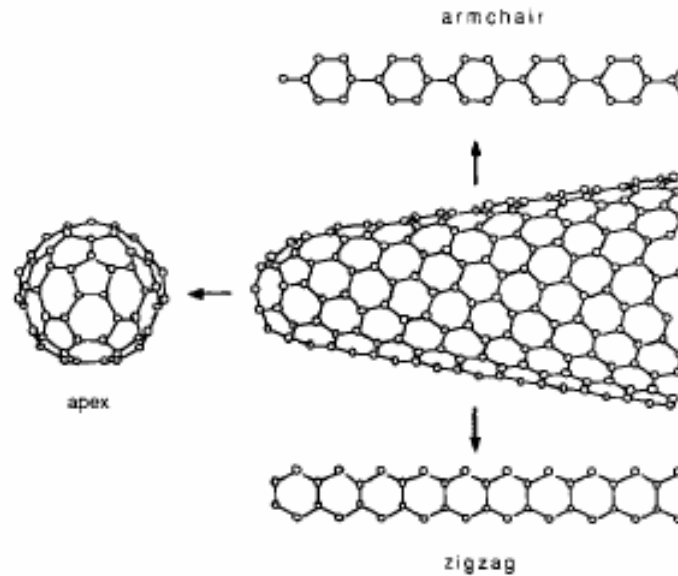


Nombre de parois: 2 => 40

$d \sim 0.34 \text{ nm}$

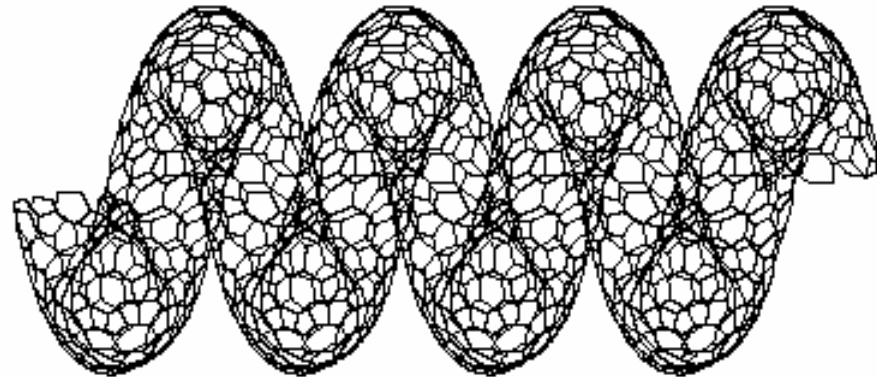
$\Phi_{\text{int}} \sim 2 \text{ nm}$  (peut être aussi petit que  $0.4 \text{ nm}$ );  $\Phi_{\text{ext}} \sim 20 \text{ nm}$

## NANO-CÔNES



*K. Satler,  
Carbon 33,  
915 (1995)*

## NANOTUBES (MONO OU MULTIPAROIS) SPIRALÉS



*L.P. Biró, S.D. Lazarescu, P.A. Thiry, A. Fonseca,  
J.B. Nagy, A.A. Lucas and Ph. Lambin,  
Europh. Lett. 50, 494 (2000)*

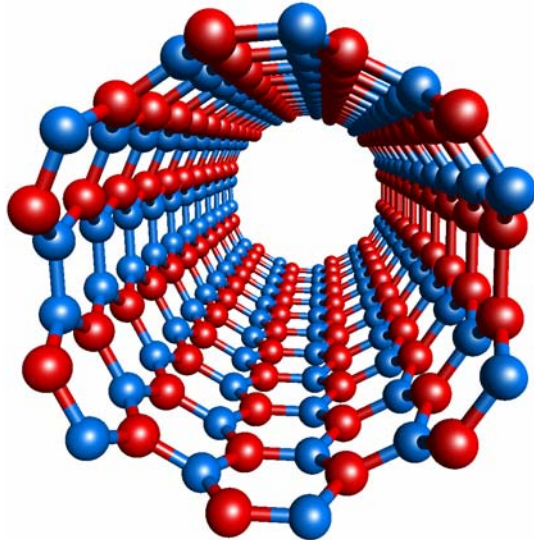
# Nanotubes hétéroatomiques

Composés lamellaires (2D) :

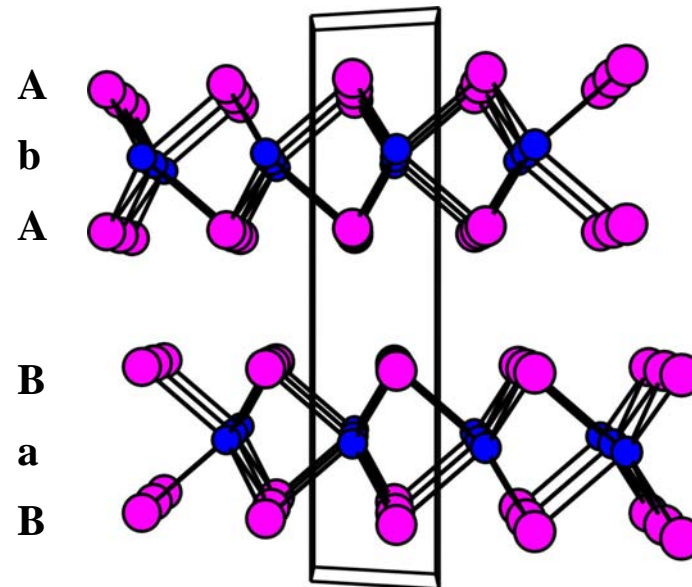
- liaisons chimiques satisfaites dans les couches, qui sont donc assez stables
- inter-couches : vdW
- bords des couches : très réactifs

NTs de carbone => NTs formés à partir d'autres composés lamellaires que le graphite

Nanotube **BN**



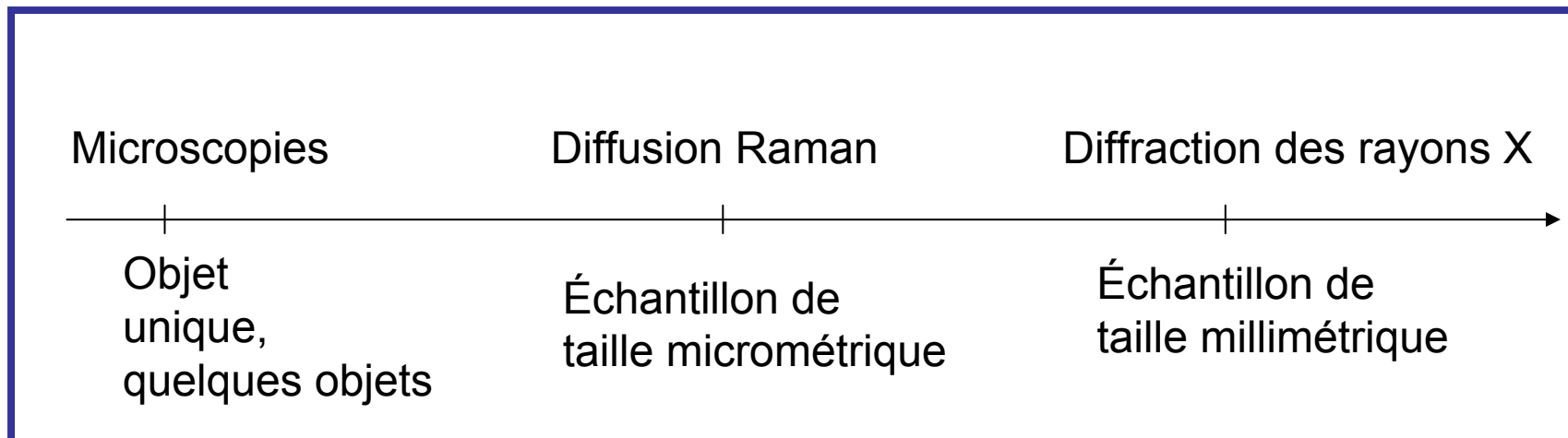
$WS_2$  : composé lamellaire où  
un feuillet=une couche W entre 2 couches S



✓  $\exists$  des NTs obtenus à partir de composés non lamellaires; ex.  $TiO_2$

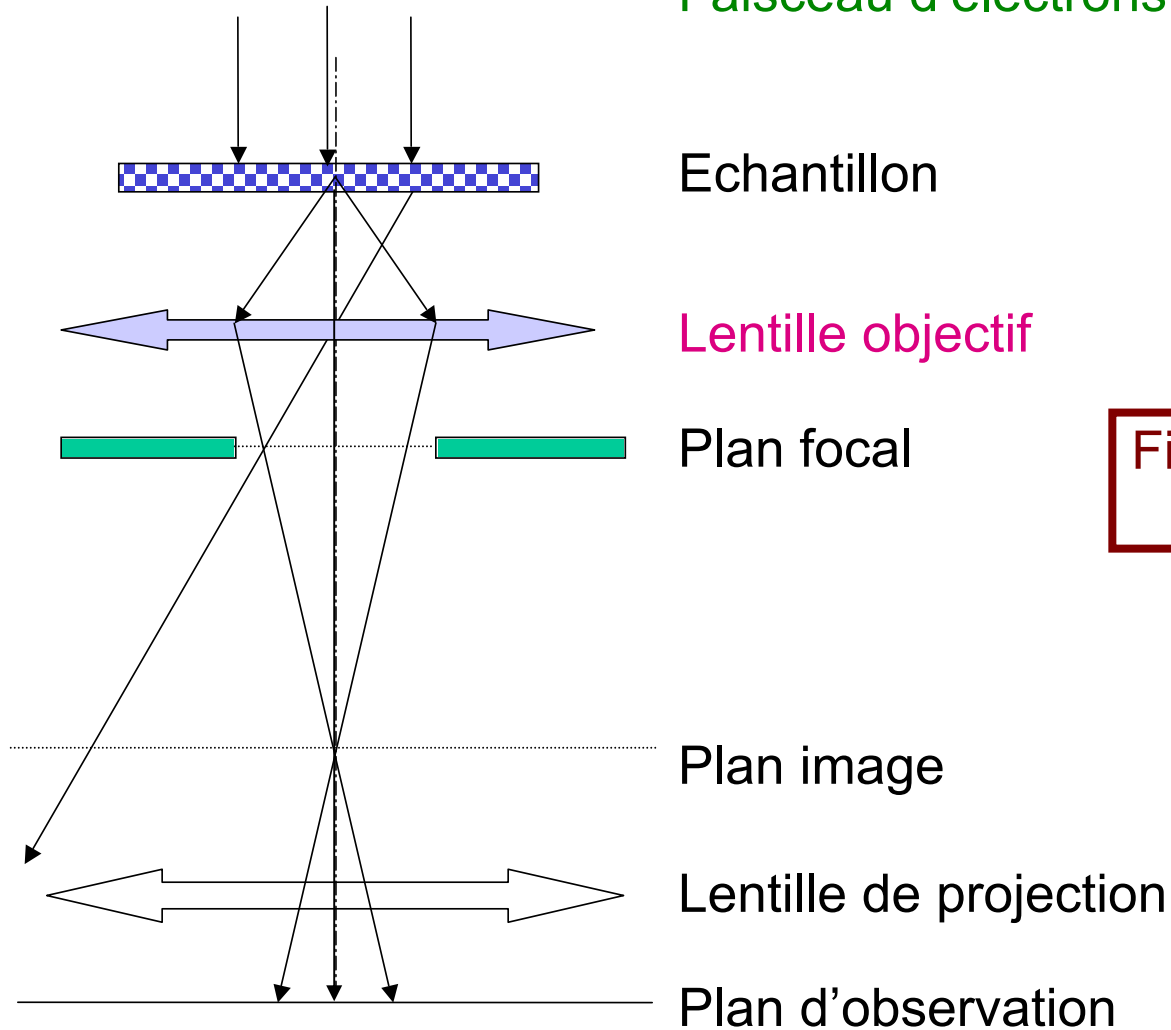


## II.2. CARACTERISATION



# a. Microscope électronique en transmission

Faisceau d'électrons ( $\lambda = 0.0025$  nm à 200 kV)



Echantillon

Lentille objectif

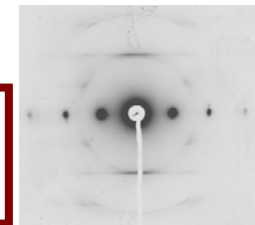
Plan focal

Plan image

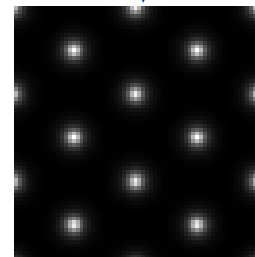
Lentille de projection

Plan d'observation

Figure de diffraction  
(interférences)

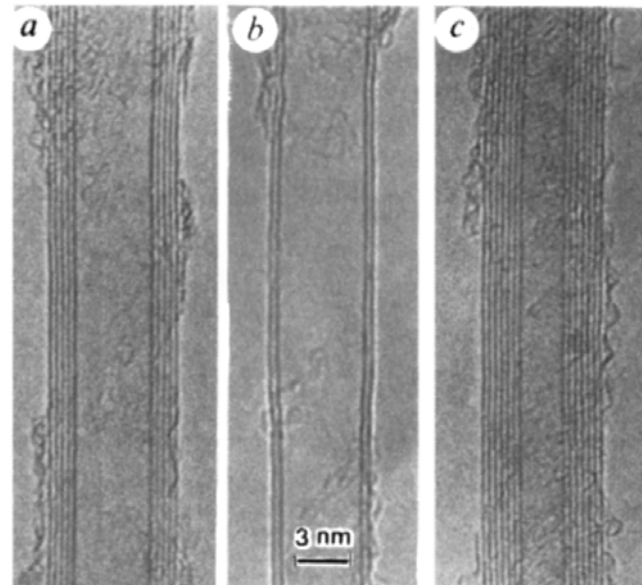
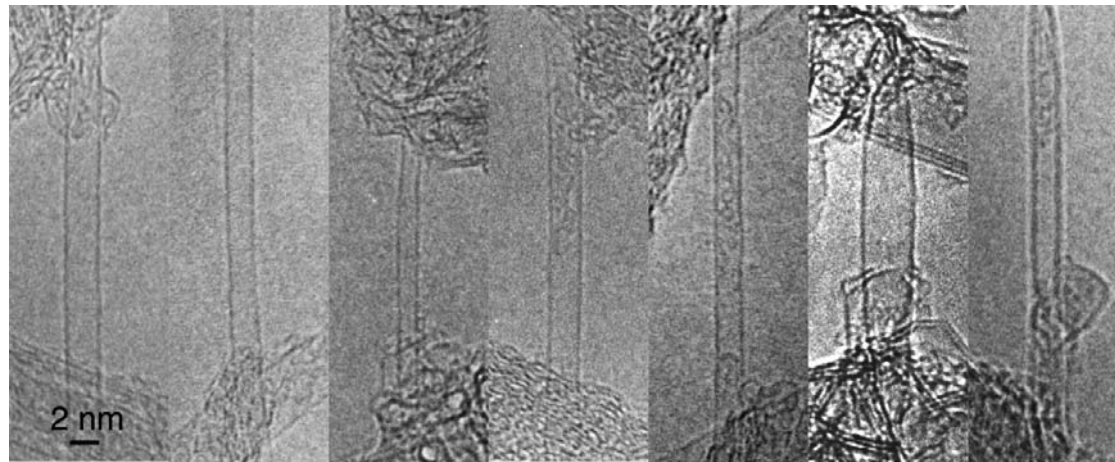
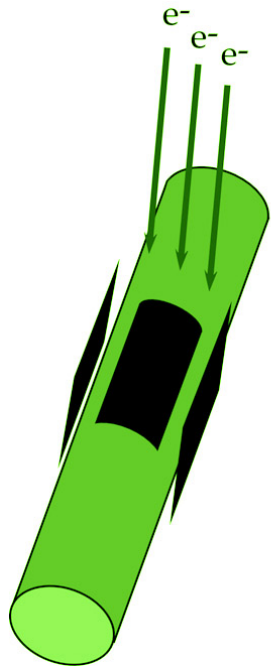


image



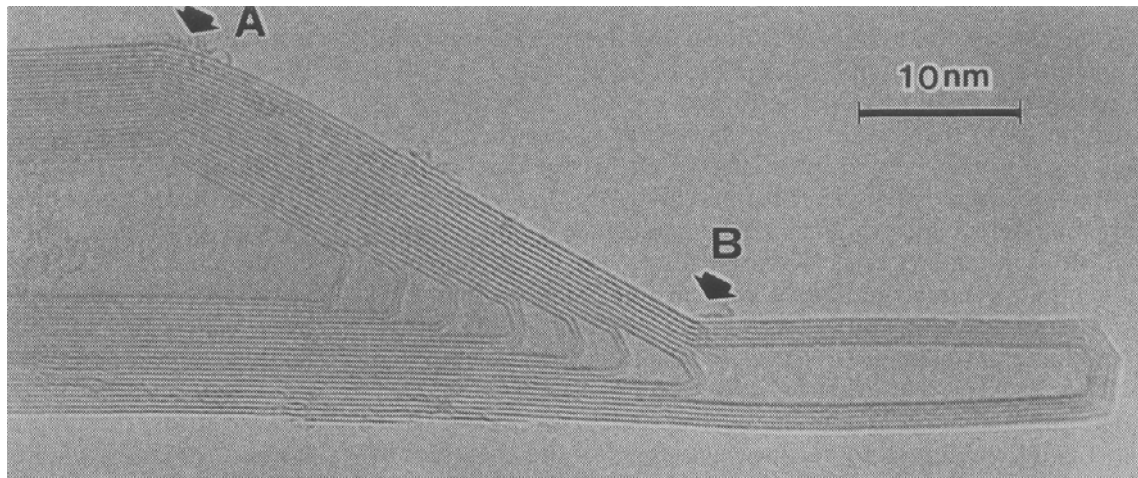
Acquisition des images  
agrandies jusqu'à 1 million  
et des figures de diffraction

# Images de nanotubes mono et multifeuillets



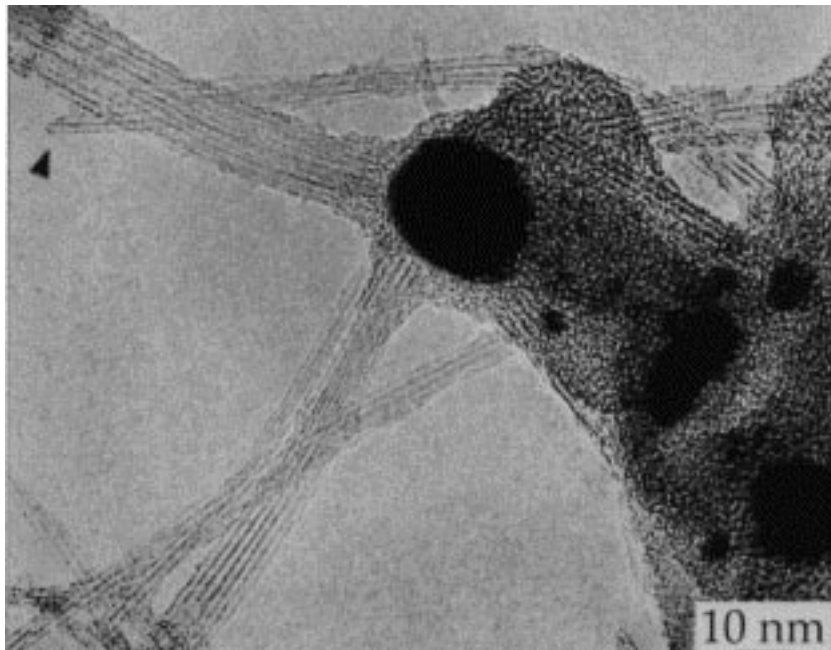
S. Iijima, 1991

## Images de défauts et de la fermeture des tubes

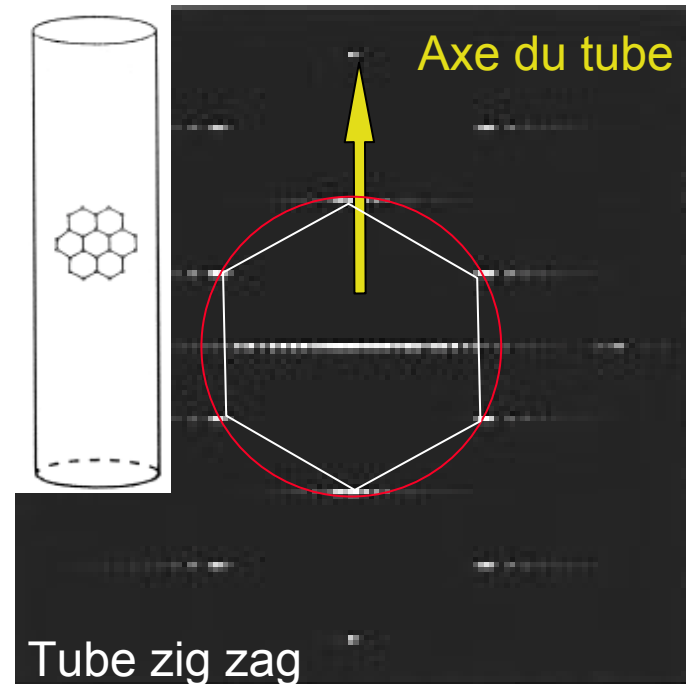
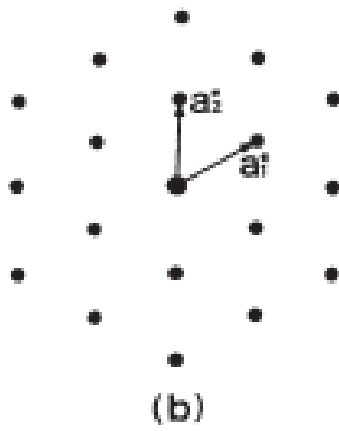
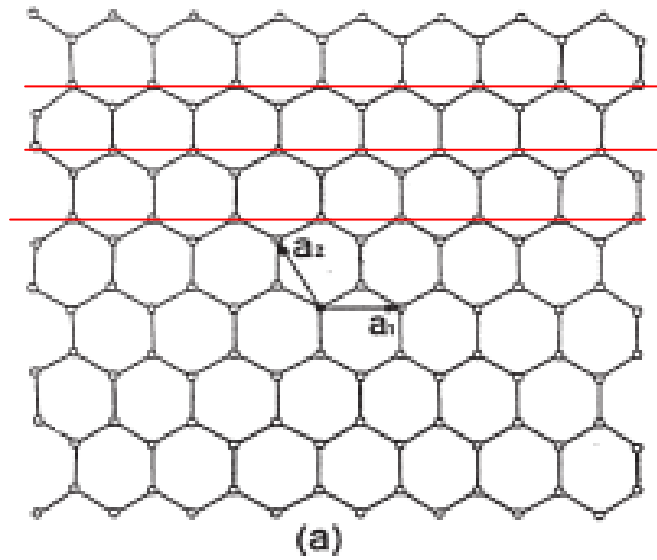


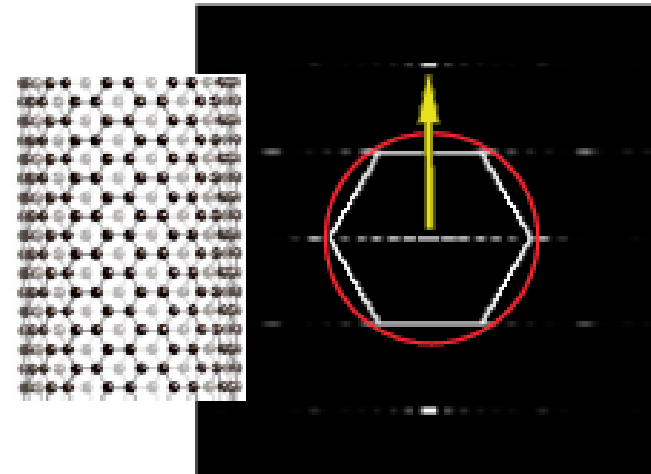
‘Pentagons, heptagons  
and negative curvature  
in graphite microtubule growth’,

S. Iijima, T. Ichhashi and Y. Ando,  
Nature 356, 776 (1992)

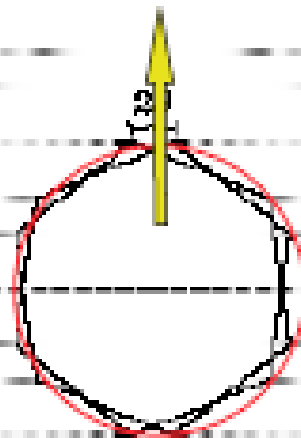
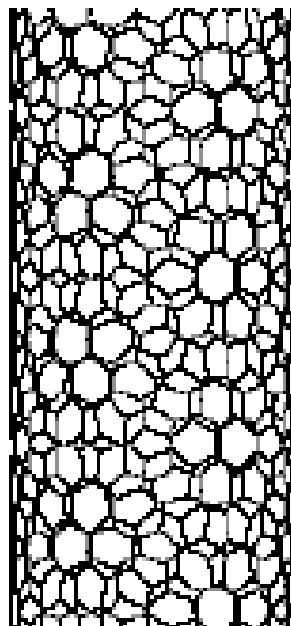


J. Gavillet, A. Loiseau, F. Ducastelle,  
S. Thair, P. Bernier, O. Stéphan, J. Thibault  
and J. -C. Charlier,  
Carbon 40, 1649 (2002)





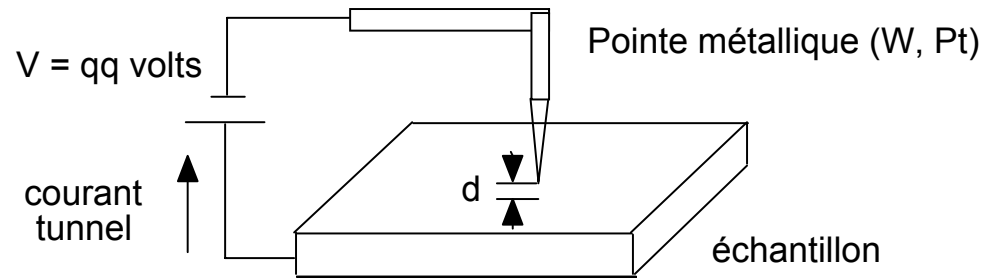
Armchair tube (10,10)



Helical tube (17,3):  
two 6-fold patterns  
rotated by  $2\theta$

## b. Microscopie tunnel (STM, 1987)

### Principe



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

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

- Cartographie du courant  $\rightarrow$  Images des atomes de la surface

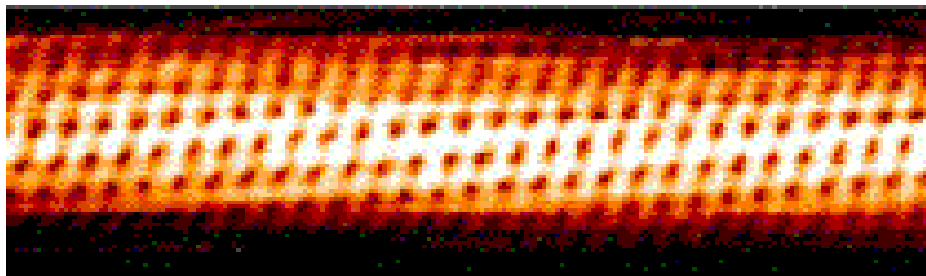
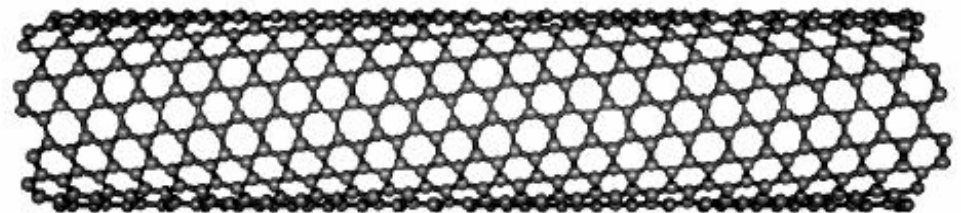


Image d'un nanotube de carbone

Univ. Delft, Pays-Bas

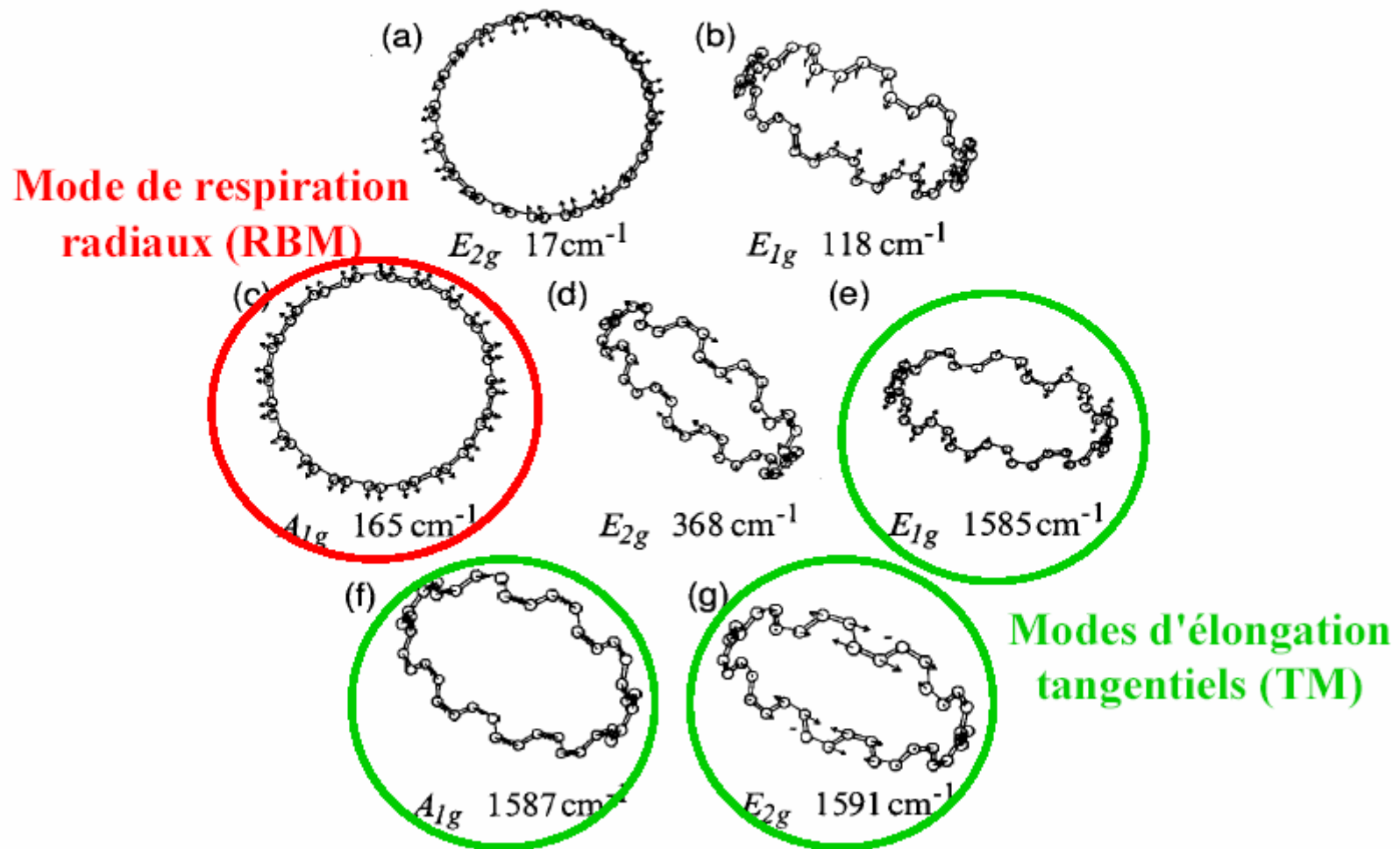


Structure du tube

# c. Diffusion Raman

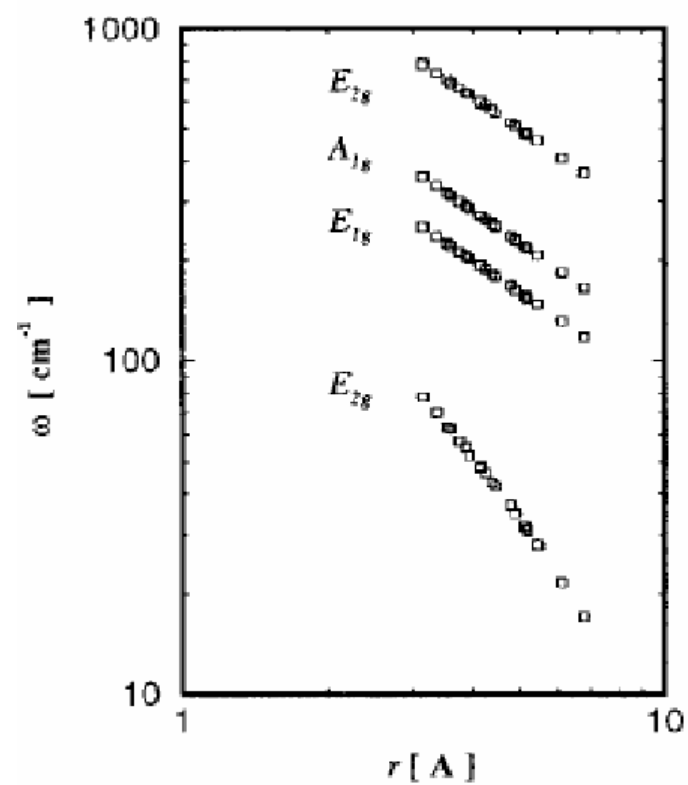
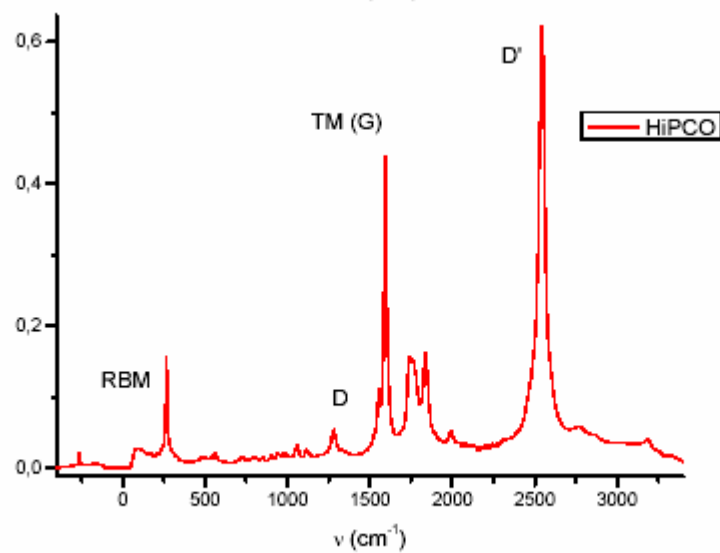
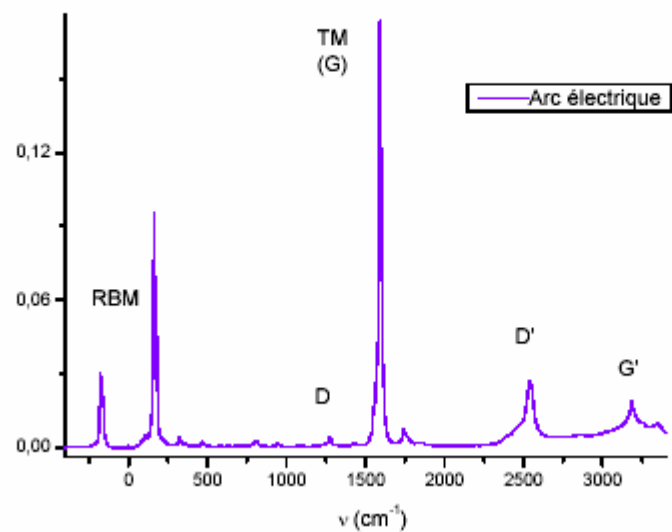
Diffusion inélastique de la lumière

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

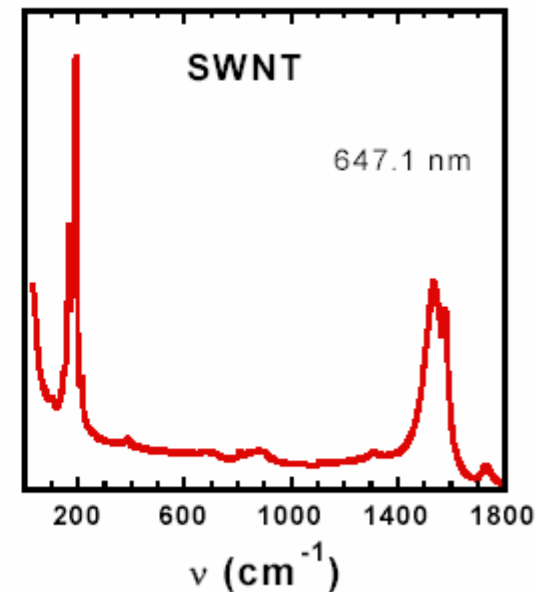
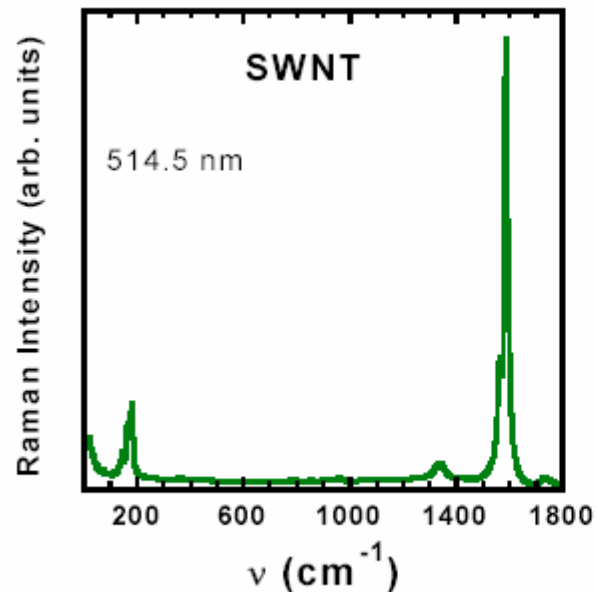




## effet du diamètre ( $\lambda=1064$ nm)



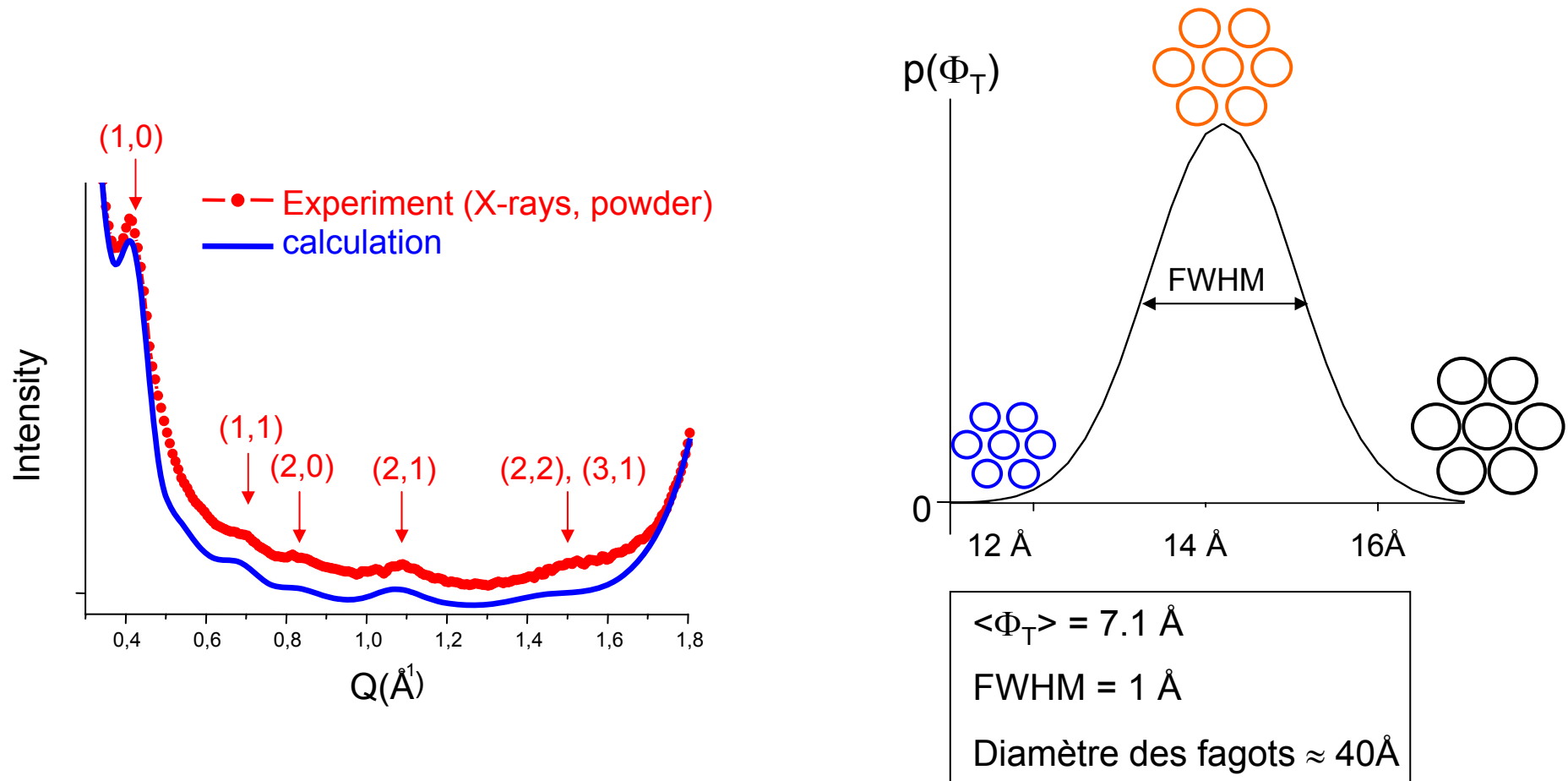
Interactions électrons-phonons : Raman résonant dans les nanotubes  
=> dépendance du spectre Raman avec l'énergie de la lumière  
(selon que les nanotubes conducteurs ou semiconducteurs,  
ce qui dépend de leur diamètre et de leur hélicité)



La diffusion Raman :

- un outil de choix pour analyser la structure des nanotubes (diamètre et hélicité)
- études « macroscopiques » (qq.  $\mu\text{m}^3$ )

## d. Diffraction des rayons X



Analyse statistique d'environ  $1\text{mm}^3$  de poudre de nanotubes

# PLAN DU COURS

I. Carbone : historique → nanotubes de carbone

II. Structure et caractérisation

III. Méthodes et mécanismes de synthèse

IV. Propriétés

V. Les applications

VI. Un domaine en plein développement...

# III. MÉTHODES ET MÉCANISMES DE SYNTHÈSE

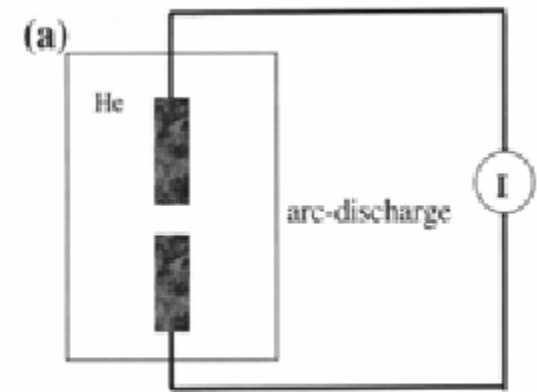
## **III.1. Les principales méthodes**

➤ Voies HAUTES TEMPÉRATURES (a,b)

Les 1ères ...

Évaporation du graphite (T sublimation: 3200°C)

Condensation dans une enceinte où règne  
un fort gradient de T,  
sous pression de gaz (He, Ar)

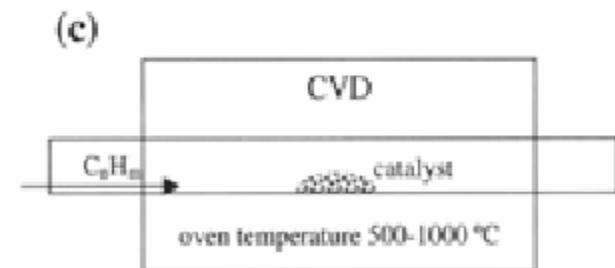
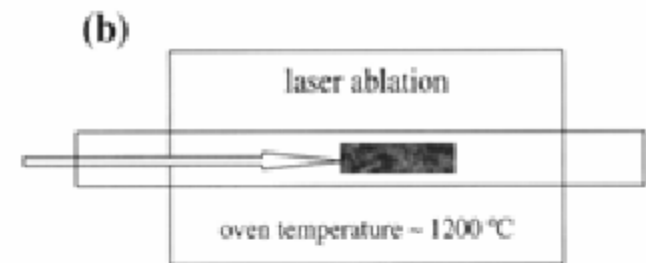


➤ Voies MOYENNES TEMPÉRATURES (c)

Décomposition d'un hydrocarbure  
à la surface d'une particule métallique

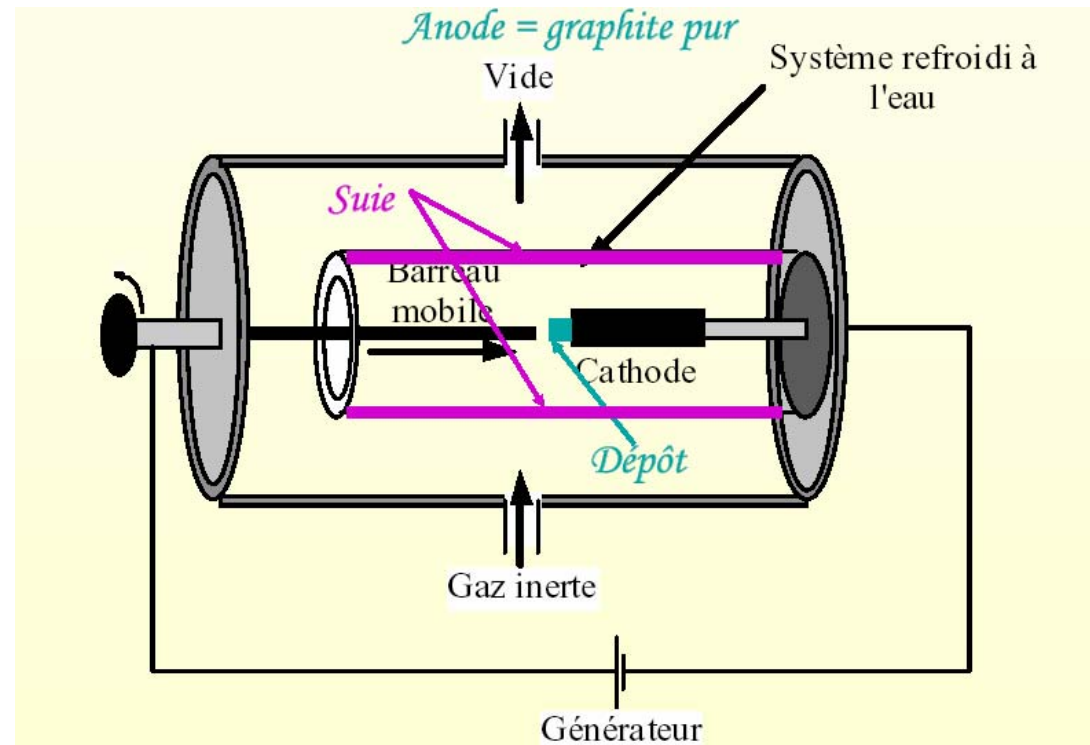
T: 500-1200°C

*Intéressant pour production en continu  
et pour architectures contrôlées ...*



## Arc électrique (hautes températures)

- **Suie :**  
fullerènes et carbone amorphe
- **Dans le dépôt sur la cathode :**  
MWNTs



- **Méthode simple**
- **Nécessite purification (difficile!!) des produits obtenus**
- **Capacité de production limitée (1g/jour)**



# SWNTs

obtenus en introduisant des particules métalliques (métal/métal de transition) au niveau de l'anode

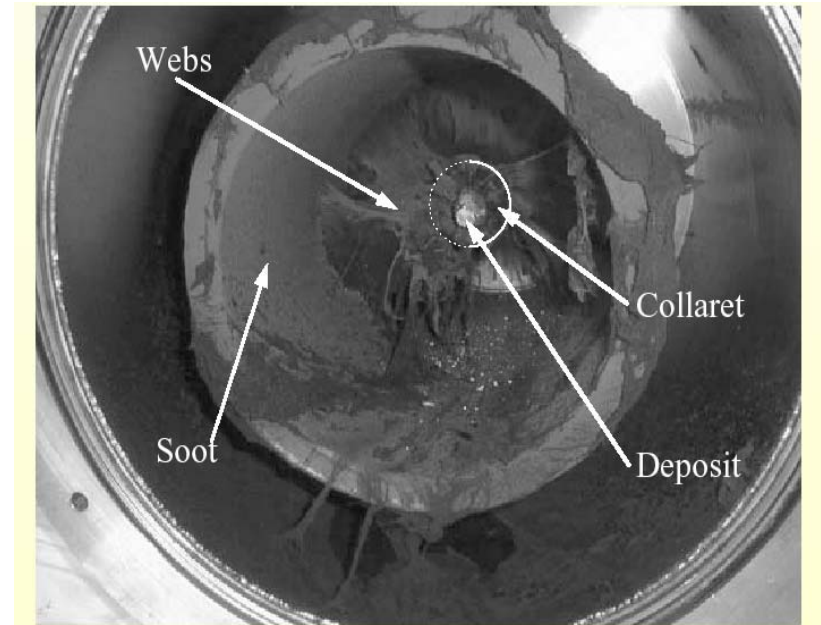
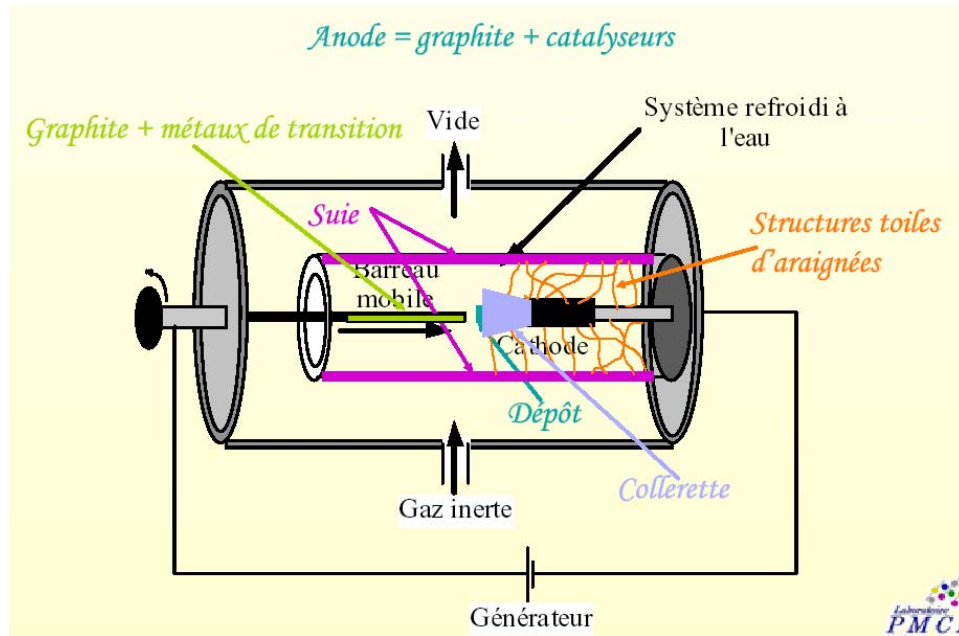
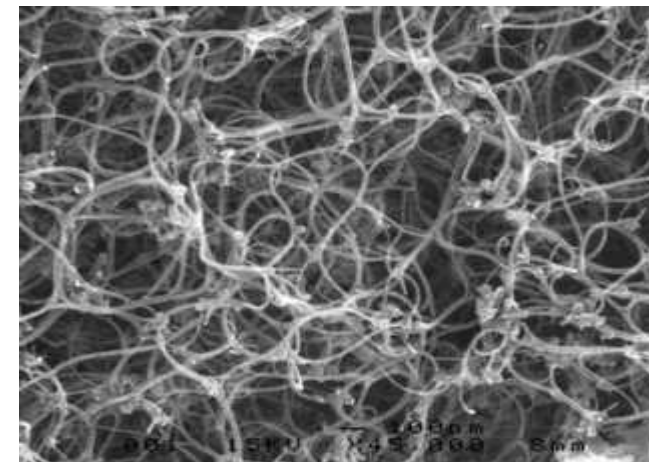
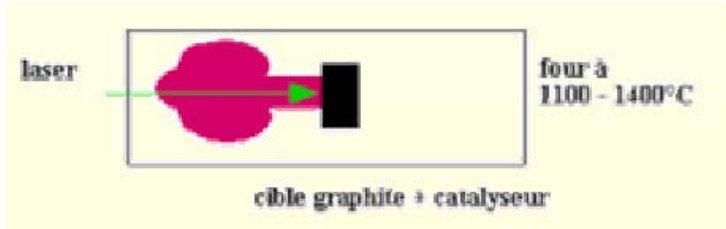


Photo : Université Montpellier



# Ablation laser (hautes températures)

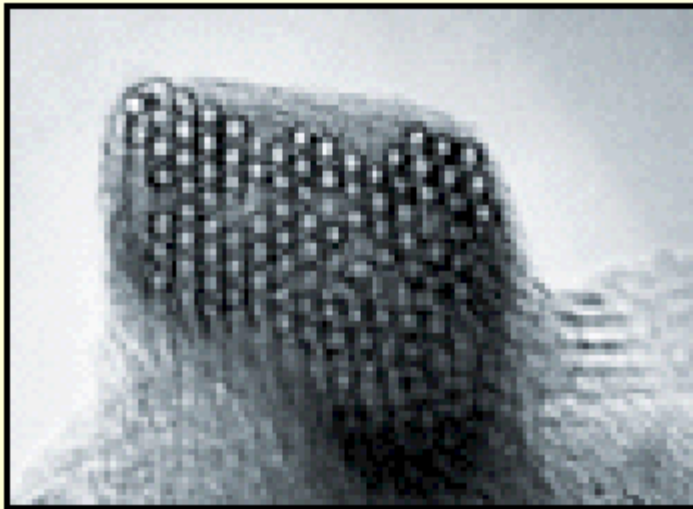


Laser haute puissance continu ou pulsé (dans le second cas: + four)

Selon la nature de l'anode (carbone pur ou carbone+métal)  
=> MWNTs ou SWNTs



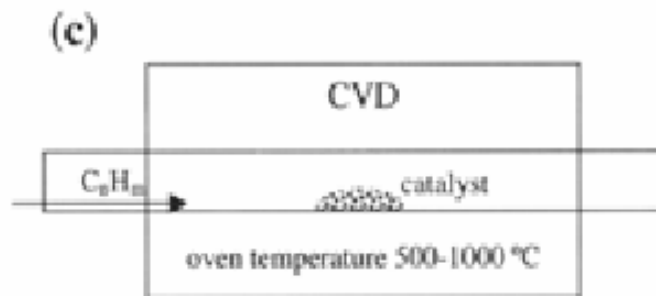
ONERA, France



*Images : A. Thess et al.  
Science 273, 483 (1996)*

# Décomposition catalytique en phase vapeur - CCVD

(moyennes températures)



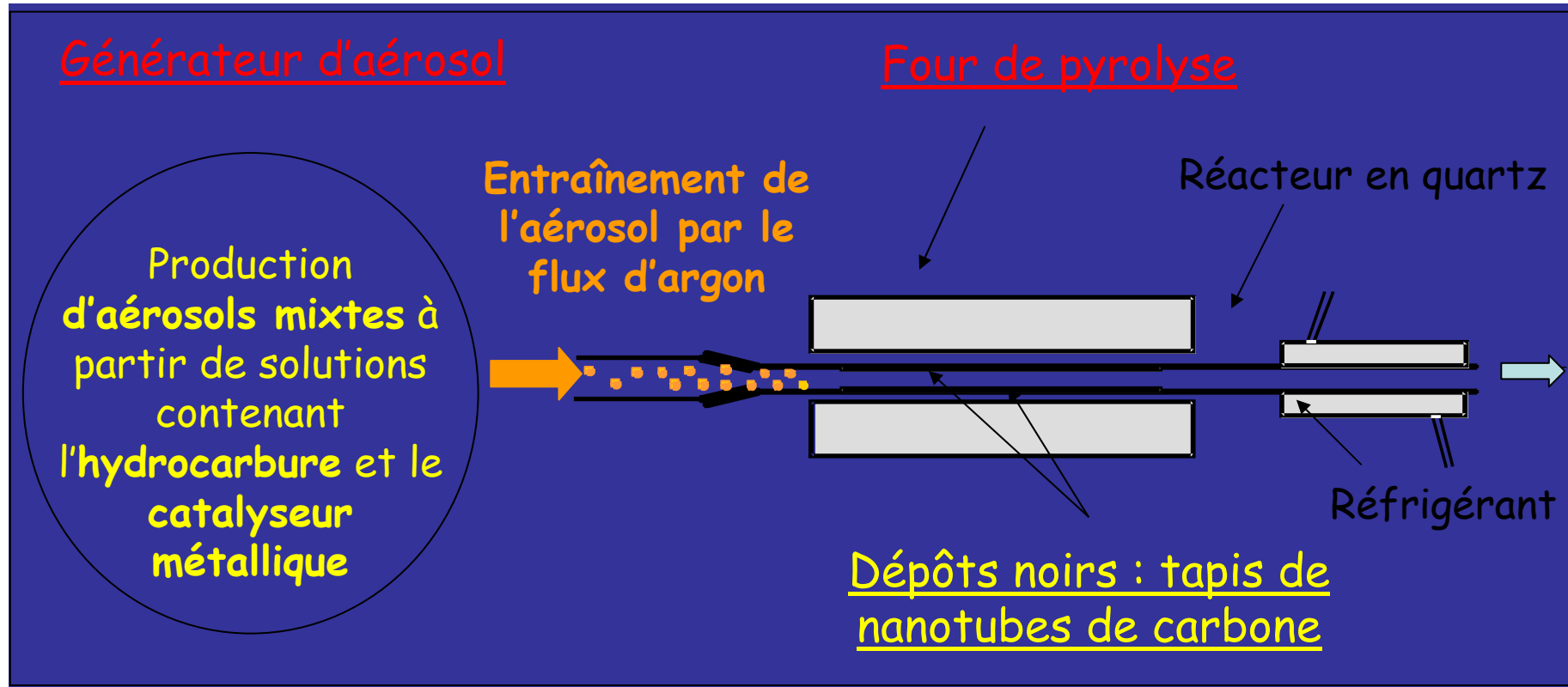
Particules catalytiques (Fe, Co, Ni):

- pré-déposées sur un substrat
- synthétisées *in situ*

500-800°C => MWNTs

750-1200°C et contrôle taille particules => SWNTS

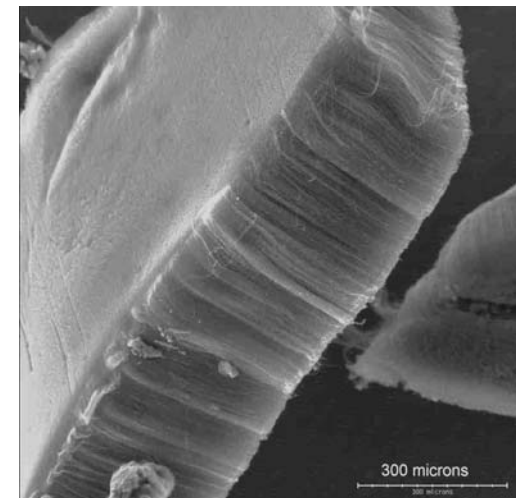
# CCVD / pyrolyse d'aérosols liquides mixtes: hydrocarbure + ferrocène

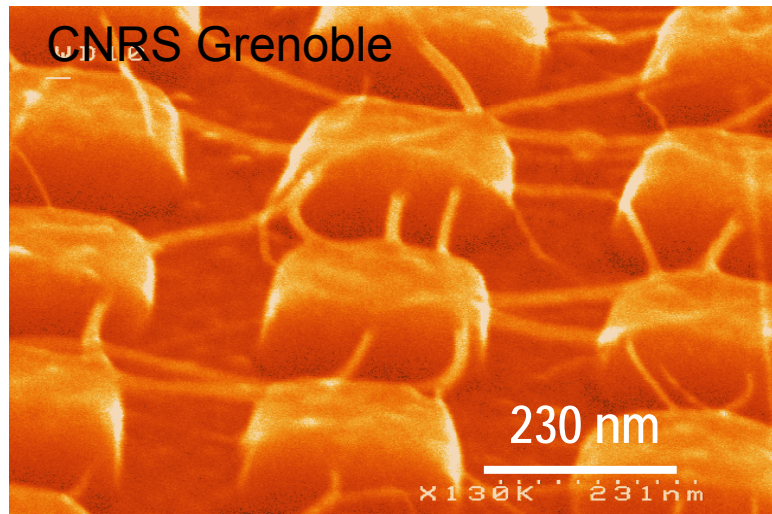


=> MWNTs alignés

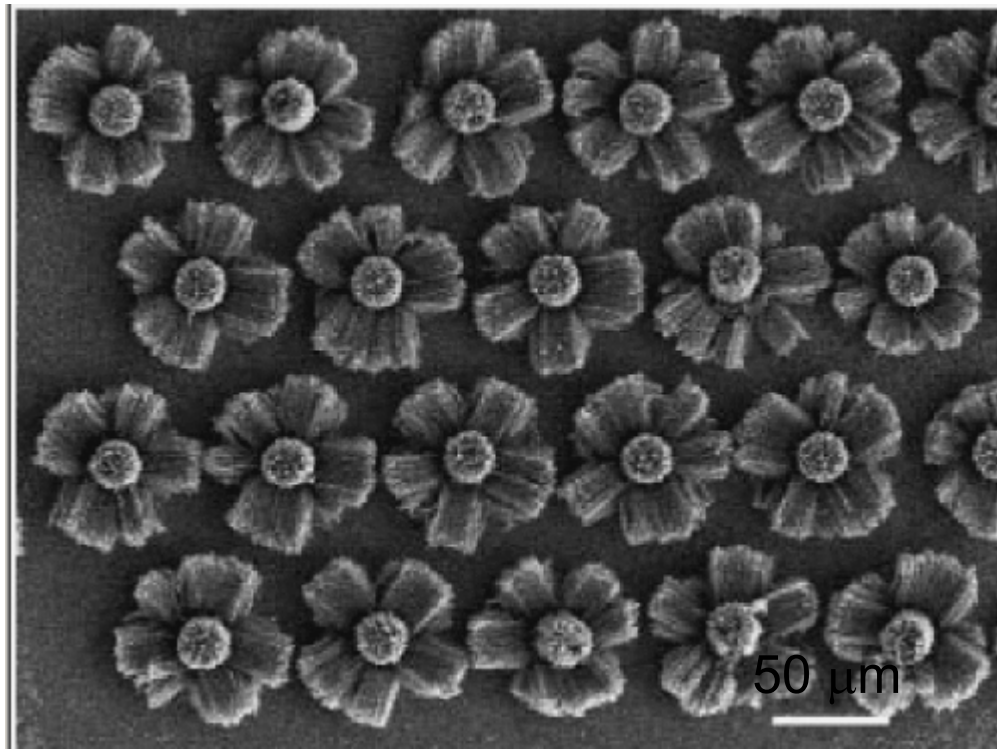
M. Mayne et al., *Chem. Phys. Lett* 338, 101 (2001)

M. Pinault et al., *Diamond and related materials* 13, 1266 (2004)

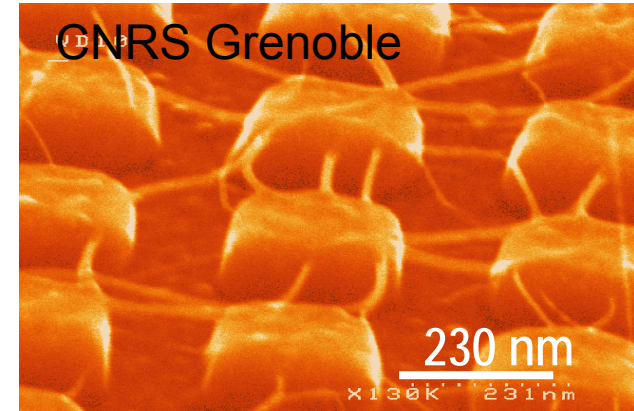
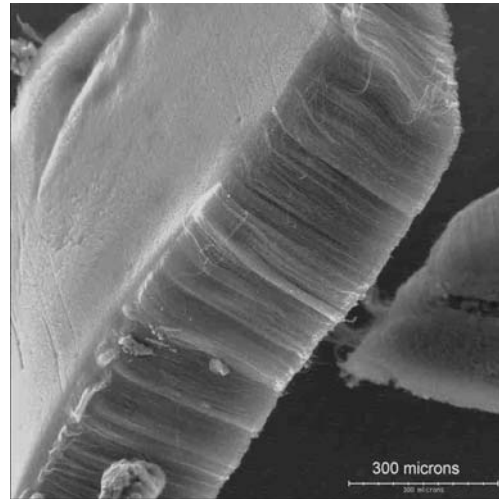




## ARCHITECTURE MAÎTRISÉE



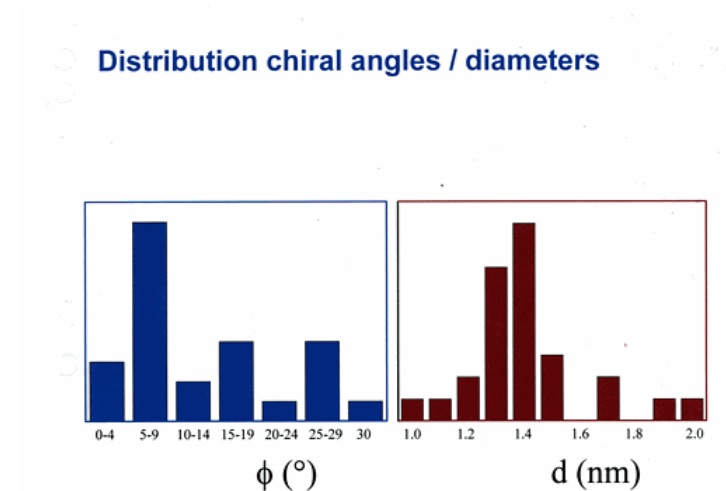
*Wei et al., Nature (2002)*



Parmi les problèmes encore à résoudre :

contrôle de la structure (diamètres et hélicités) des nanotubes

(n,m)	$R_{\text{tube}}$ (Å)	T(Å)	$\theta$ (°)
10,10	6.86	2.5	30
15,4	6.88	74.8	11.5
19,-4	6.88	74.8	-11.5
11,9	6.88	74.8	26.7
20,-9	6.88	74.8	-26.7
12,8	6.91	18.8	23.4
20,-8	6.91	18.8	-23.4
17,1	6.94	75.6	2.8
18,-1	6.94	75.6	-2.8
13,7	6.97	25.3	20.2
20,-7	6.97	25.3	-20.2
16,3	7.01	76.3	8.4
19,-3	7.01	76.3	-8.4
14,6	7.04	38.3	17
20,-6	7.04	38.3	-17
18,0	7.13	4.3	0
15,5	7.14	15.6	13.9
20,-5	7.14	15.6	-13.9
17,2	7.17	26	5.5
19,-2	7.17	26	-5.5



Dekker et al., STM

## **III.2. Mécanismes de croissance ...**



# SWNTs formation model

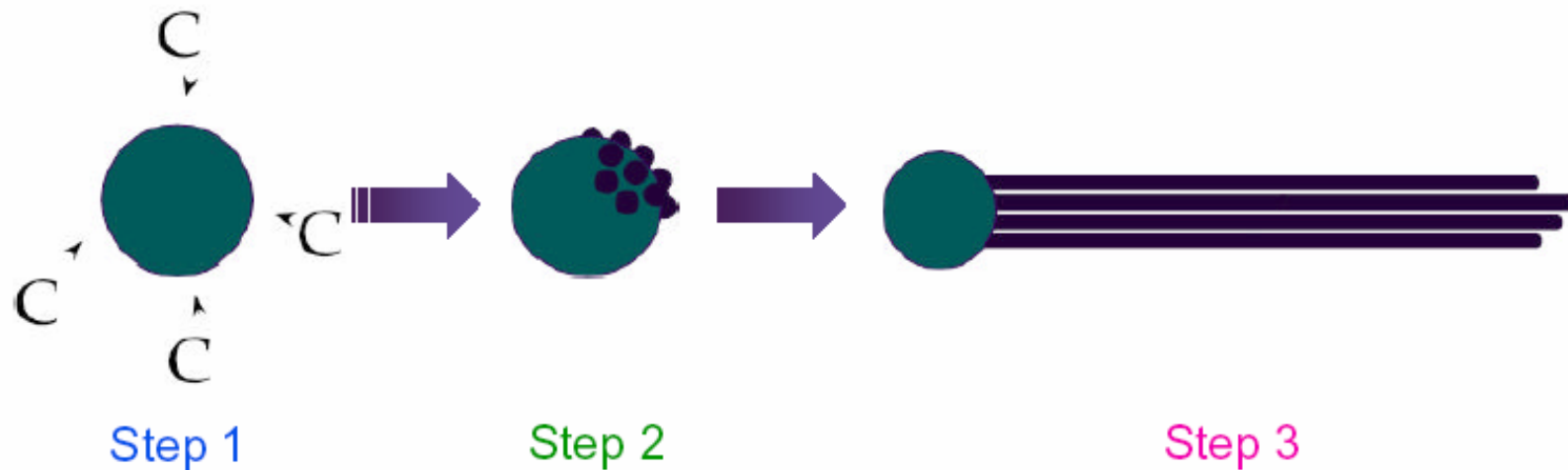
(Gavillet et al, Phys. Rev. Lett. 87 (2001))

General model deduced from the comparison of samples issued from high Temp. (laser, arc) and medium Temp. (CVD) synthesis routes

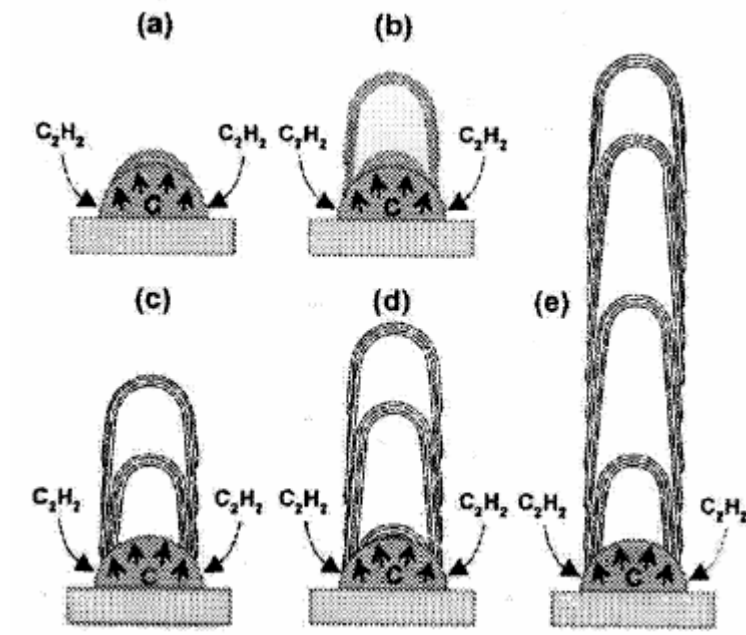
Step 1: production of liquid catalyst particles, 1 - 20 nm in size and saturated in carbon

Step 2: nucleation of nanotubes via C segregation at the particle surface

Step 3: growth of the nuclei by incorporation of C at the interface nanotube - particle

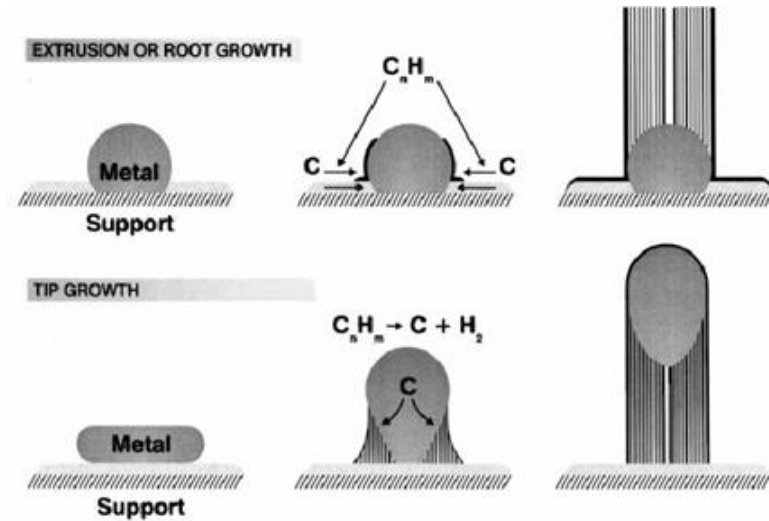


## MWNTs / CCVD

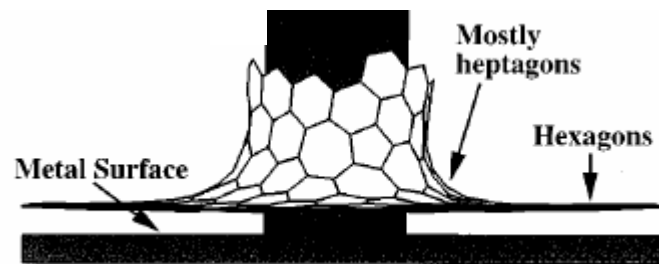


### MECANISME PROPOSE :

- (a) diffusion du carbone en volume, formation d'une calotte,
- (b) départ des parois à cause des contraintes accumulées sous la calotte,
- (c) croissance du tube avec disparition progressive des couches externes,
- (d) départ de la calotte suivante à la disparition des parois externes du tube supérieur ...



## Pentagones et heptagones ...



A. Maiti, C.J. Brabec & J. Bernholc,  
Phys. Rev. B 55, 6097 (1997)

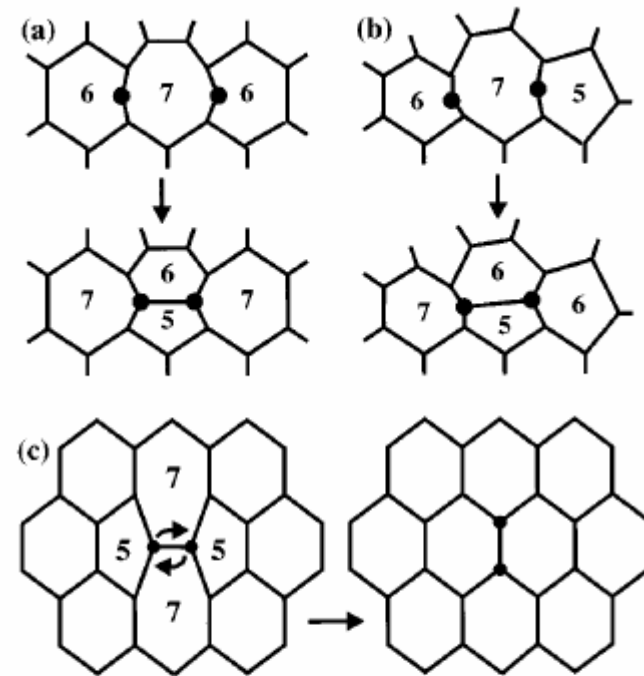


FIG. 3. The atomistics of hexagon addition at the nanotube base by bond formation between a pair of handle atoms at the opposite sides of a heptagon. (a) For an isolated heptagon, a 5-7 pair forms in addition to a hexagon; (b) for a 5-7-6 complex only an additional hexagon forms; (c) *annihilation* of two adjacent 5-7 pairs into four hexagons by a reverse Stone-Wales switch.

# PLAN DU COURS

I. Carbone : historique → nanotubes de carbone

II. Structure et caractérisation

III. Méthodes et mécanismes de synthèse

IV. Propriétés

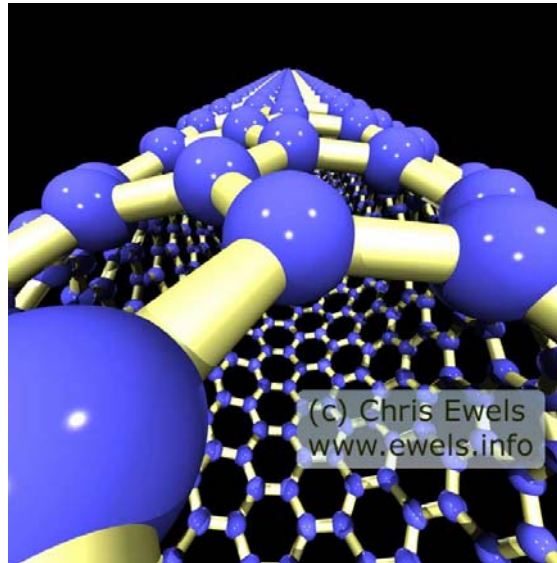
V. Les applications

VI. Un domaine en plein développement...

# IV. PROPRIÉTÉS

« Ces nanotubes sont si beaux  
qu'ils *doivent* être utiles à quelque chose »

R.E. Smalley  
Prix Nobel de chimie 1996

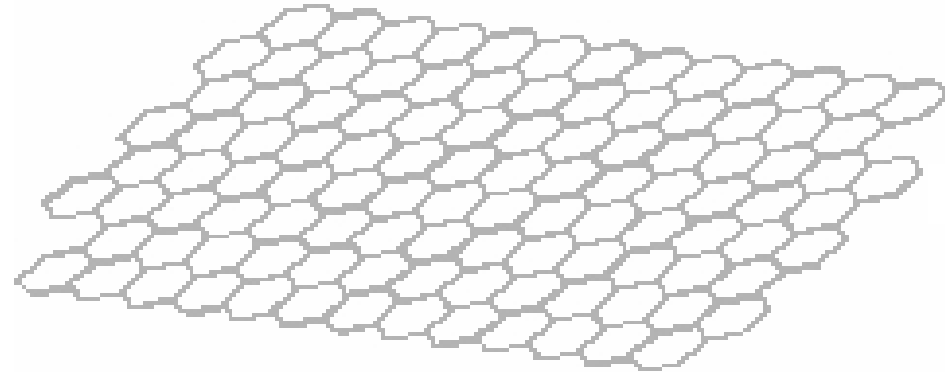


« Toute loi physique  
doit être empreinte de beauté mathématique »

« Une théorie mathématiquement belle a plus de chances d'être correcte  
qu'une théorie inélégante »

Paul Dirac  
L'un des pères de la mécanique quantique

# Propriétés de la feuille de graphène

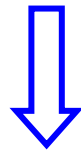


+

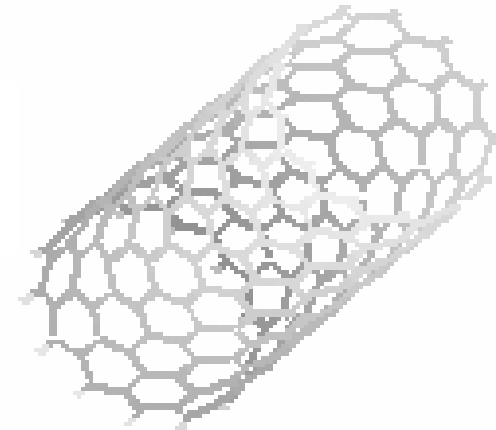
Effets :

-enroulement

-diamètre nanométrique



Propriétés uniques

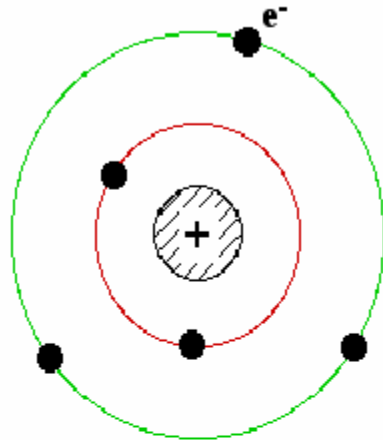


- Propriétés électroniques
- Propriétés mécaniques
- Propriétés d'émission de champ
- Bilan

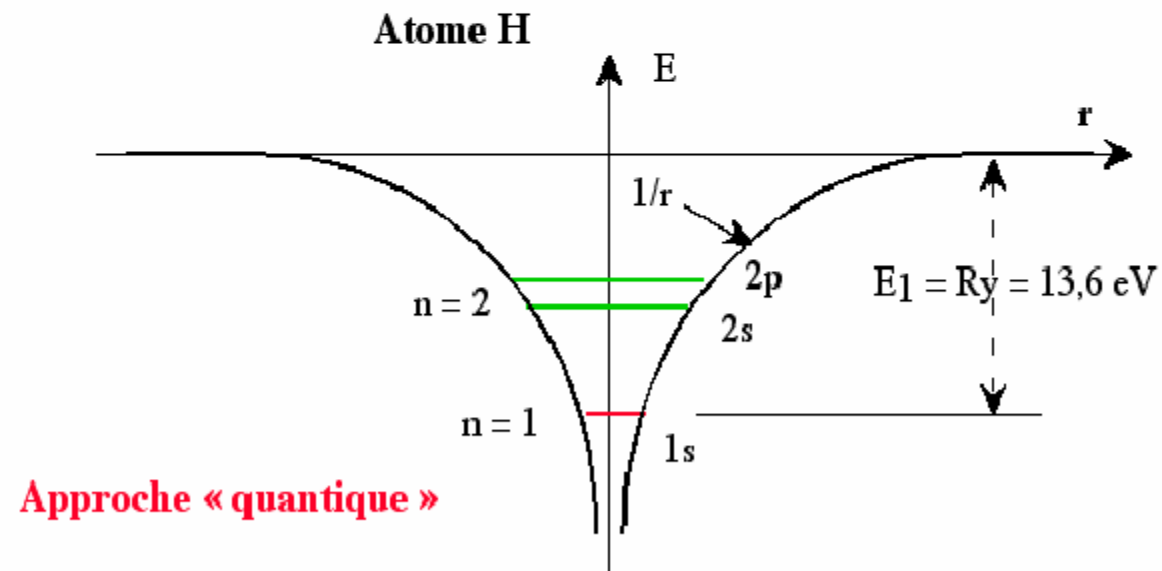


# a. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

## États d'Énergie des Électrons : Atome isolé

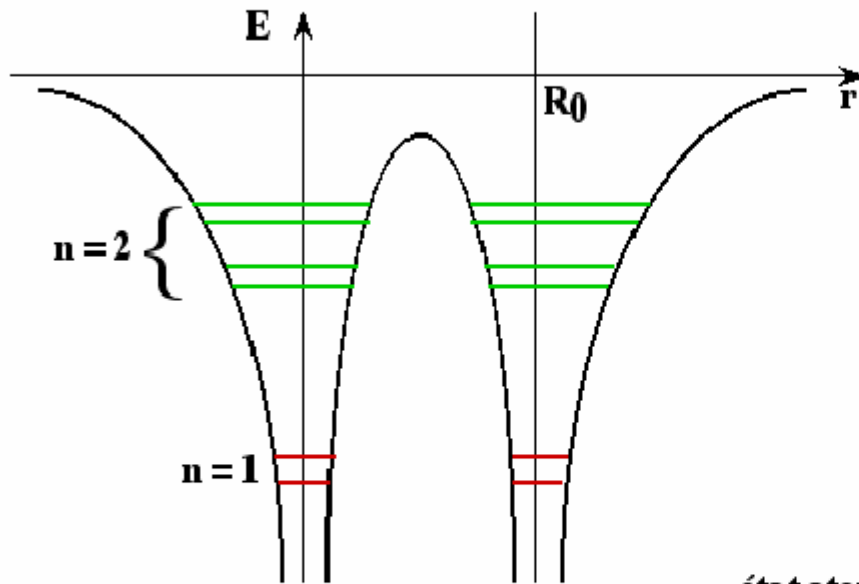


Approche « classique »

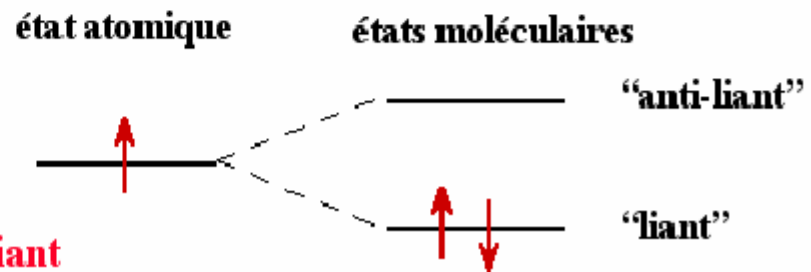


Approche « quantique »

## États d'Énergie des Électrons : Molécule



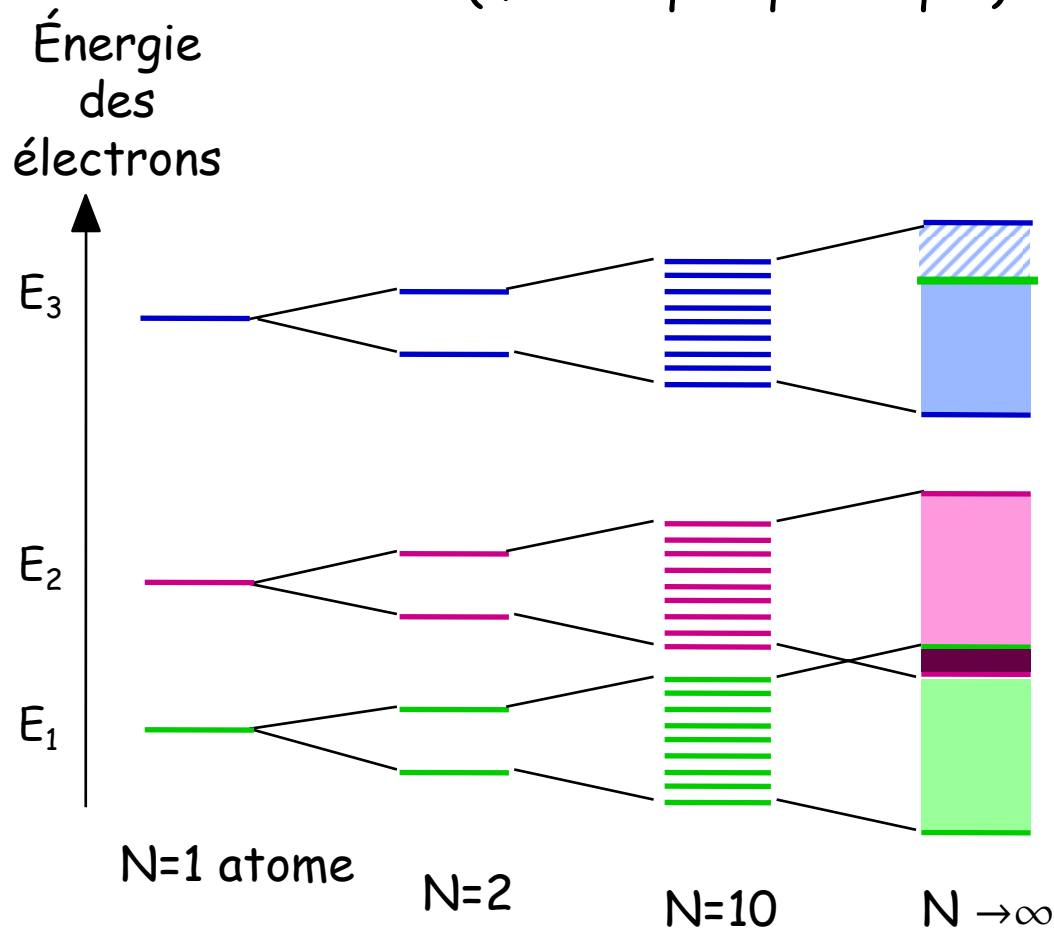
Dédoubllement des niveaux



**La largeur de l'éclatement liant / anti-liant augmente si la distance inter-atomique diminue**

# Les électrons dans les solides

Électron = particule chargée négativement d'énergie  $E$   
= onde (mécanique quantique)



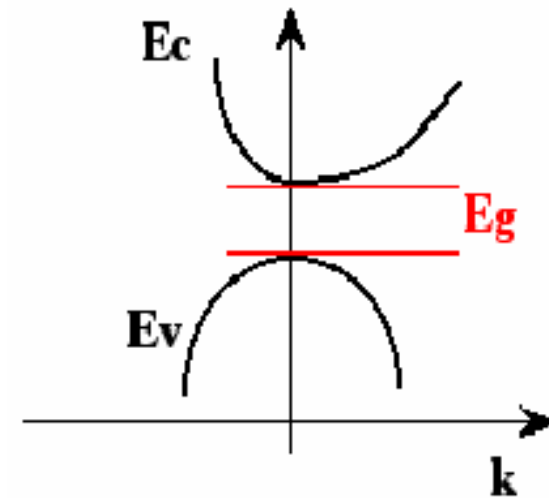
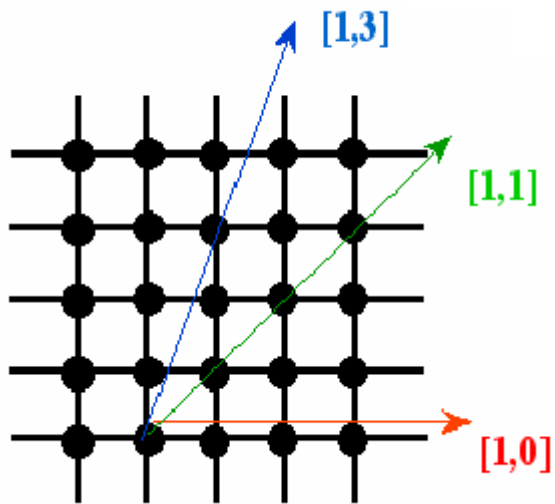
- Dernier niveau rempli : Niveau de Fermi  $E_F$
- La forme des bandes dépend de la structure cristalline

Les propriétés de conduction dépendent du remplissage des bandes

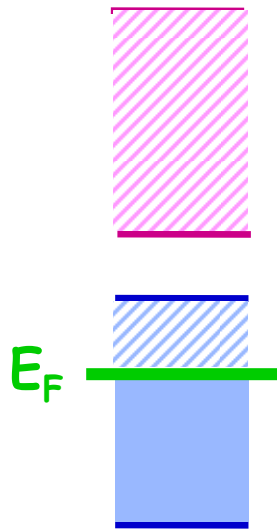
Des niveaux atomiques aux bandes d'énergie  
Les ondes électroniques deviennent délocalisées

La périodicité apparente dépend de la direction de déplacement des  $\epsilon$

- Structure de bandes dépend de  $k$
- Relations de dispersion  $E_c(k)$ ,  $E_v(k)$

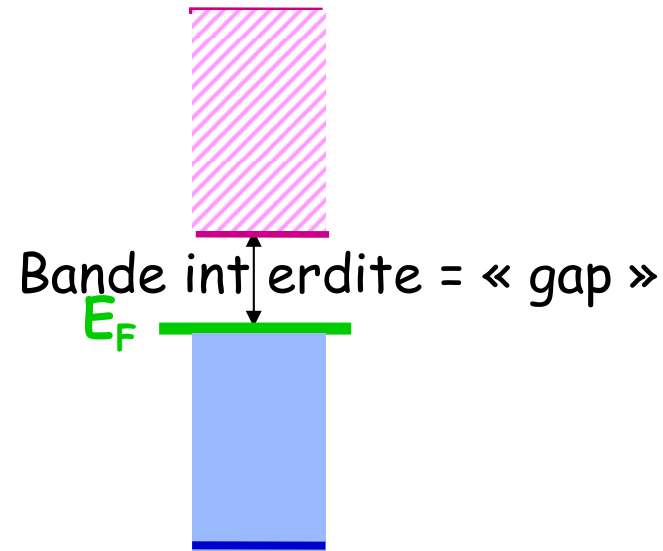


# Les différents types de conducteurs



## Métal

passage d'un courant électrique pour une très petite tension (différence de potentiel)



Petit gap

## Semi-conducteur

Le courant passe à partir d'une certaine tension

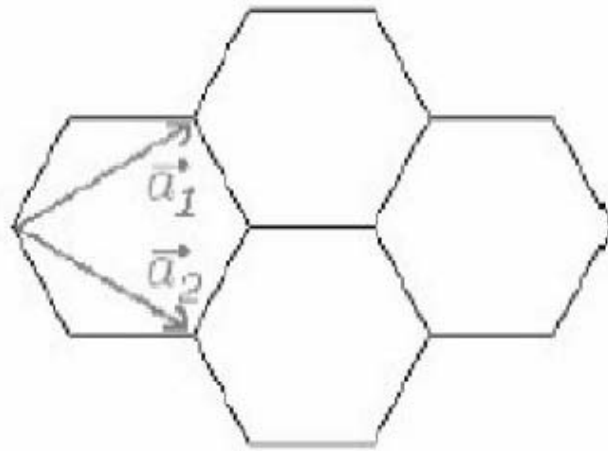
ex. : silicium

Grand gap

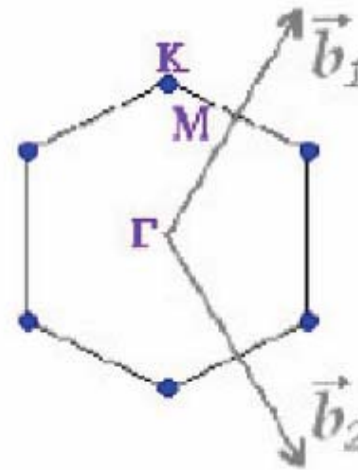
## Isolant

Pas de courant électrique

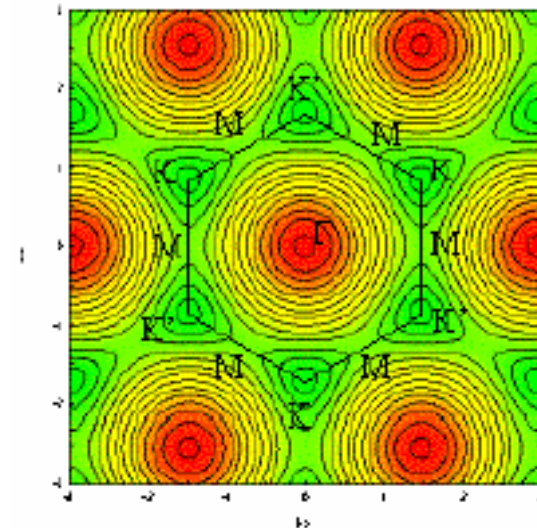
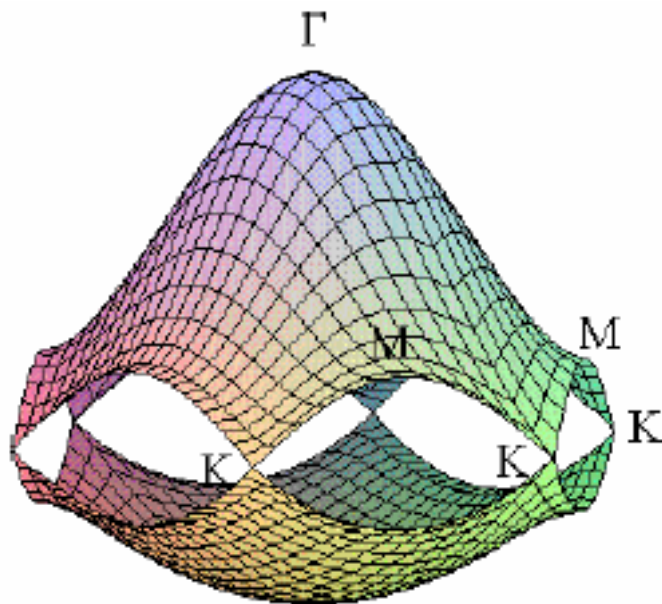
# Graphène



Réseau direct



Réseau réciproque





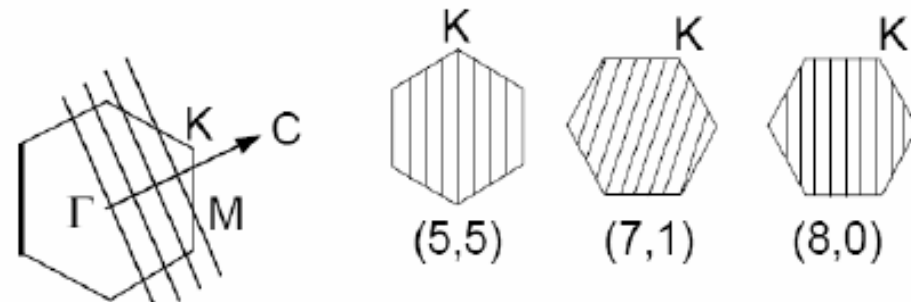
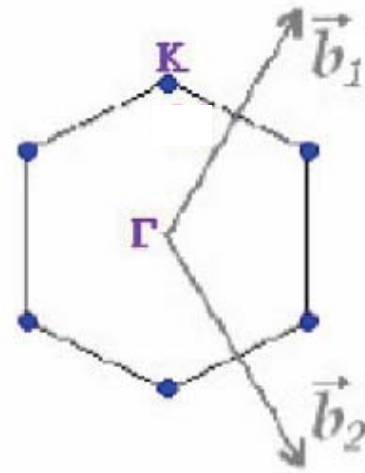
## Nanotubes conducteurs

Pour qu'il n'y ait pas de gap, il faut qu'une droite passe par un point K

$\mathbf{C}=(n,m)$ —réseau direct

$\mathbf{k}_K=(1/3,-1/3)$ —réseau réciproque

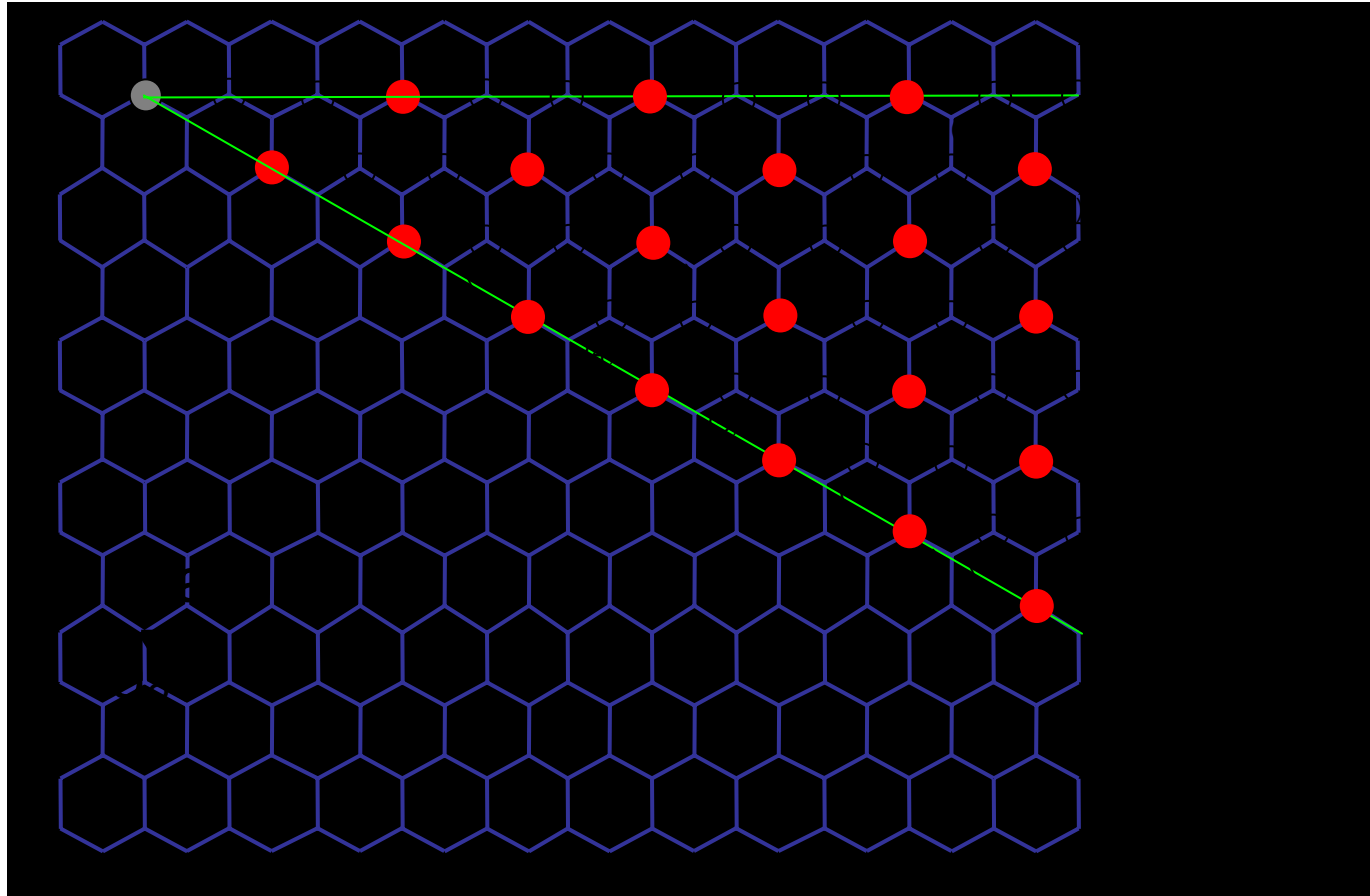
$\mathbf{k}_K \cdot \mathbf{C}=n2\pi$  (n entier)



=> Condition :  $n-m=3p$  (p entier)



Propriétés électroniques  $\longleftrightarrow$  Propriétés structurales



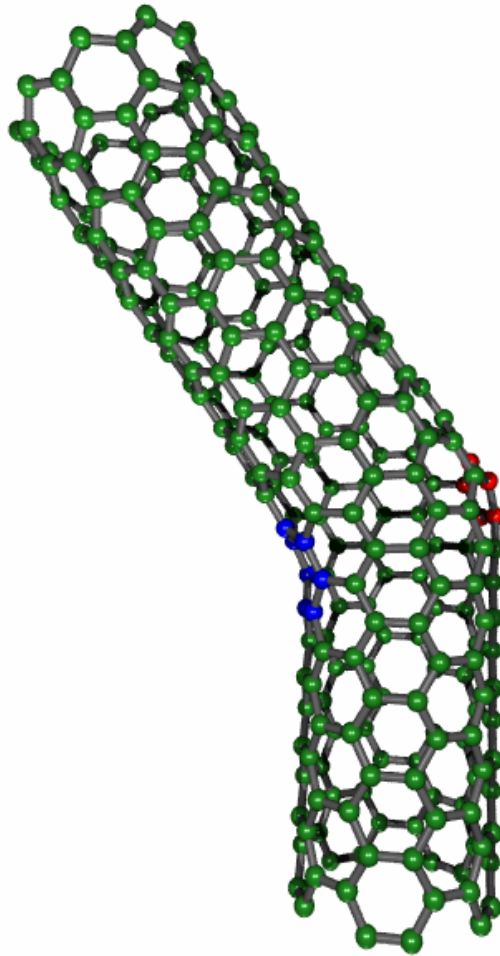
$n - m = 3q$  ( $q$ : entier): métallique

$n - m \neq 3q$  ( $q$ : entier): semiconducteur

Dans le cas semiconducteur : gap  $\sim 0.75 \text{ eV} / \Phi_{\text{nanotube}} \text{ (nm)}$

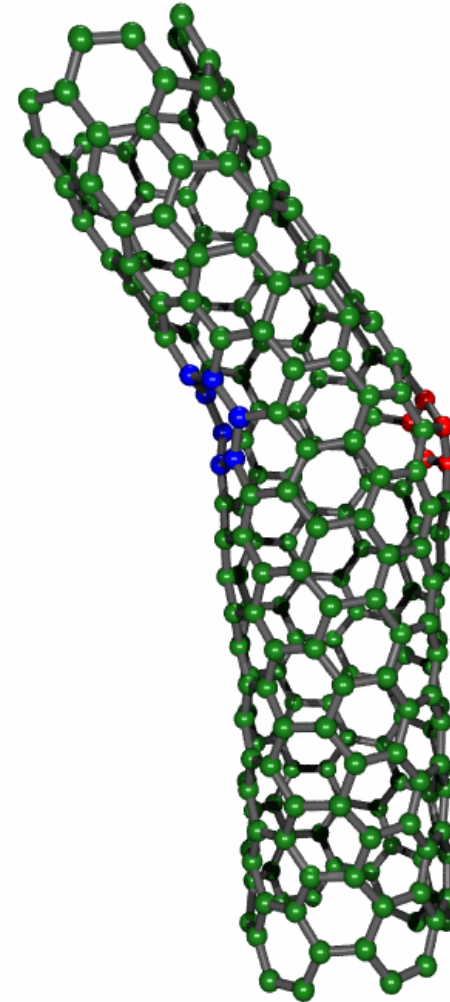
# Pentagones, heptagones => jonctions

*Images de  
Ph. Lambin*



**(9,0)/(5,5)**  
**métal-métal**  
angle de courbure:  $36^\circ$

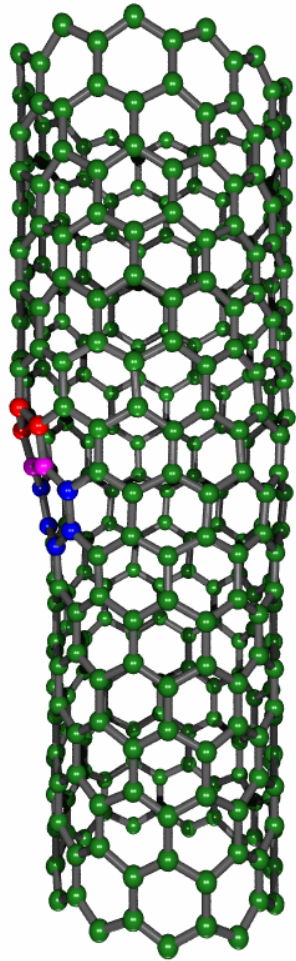
Ph. Lambin *et al.*,  
Chem. Phys. Lett. 245, 85 (1995)



**(8,-1)/(6,4)**  
**métal-semiconducteur**  
angle de courbure:  $34^\circ$

A. Fonseca *et al.*,  
Synth. Met.77, 235 (1996)

*Images de  
Ph. Lambin*



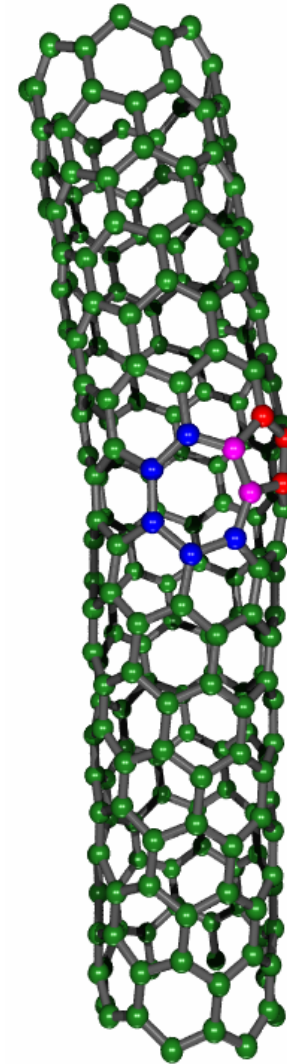
**(12,0)/(11,0)**

**métal-semiconducteur**

jonction droite

J. C. Charlier *et al.*,

Phys. Rev. B 53, 11108 (1996)



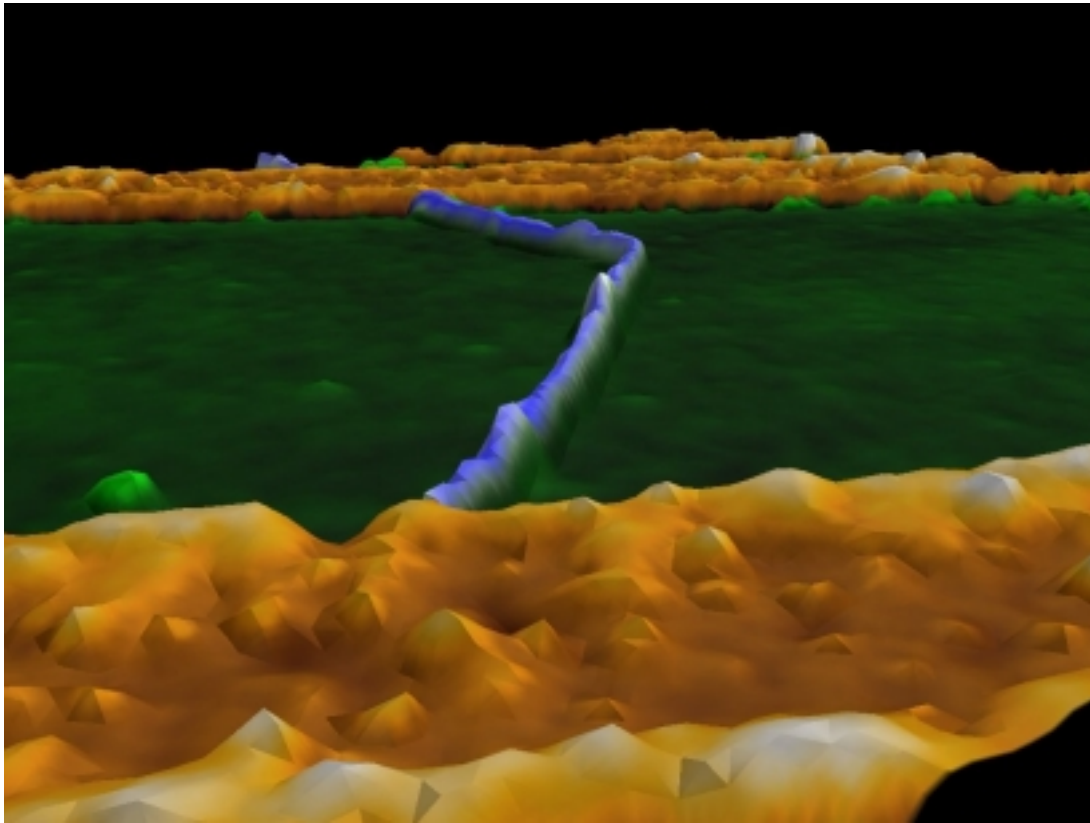
**(8,0)/(7,1)**

**métal-semiconducteur**

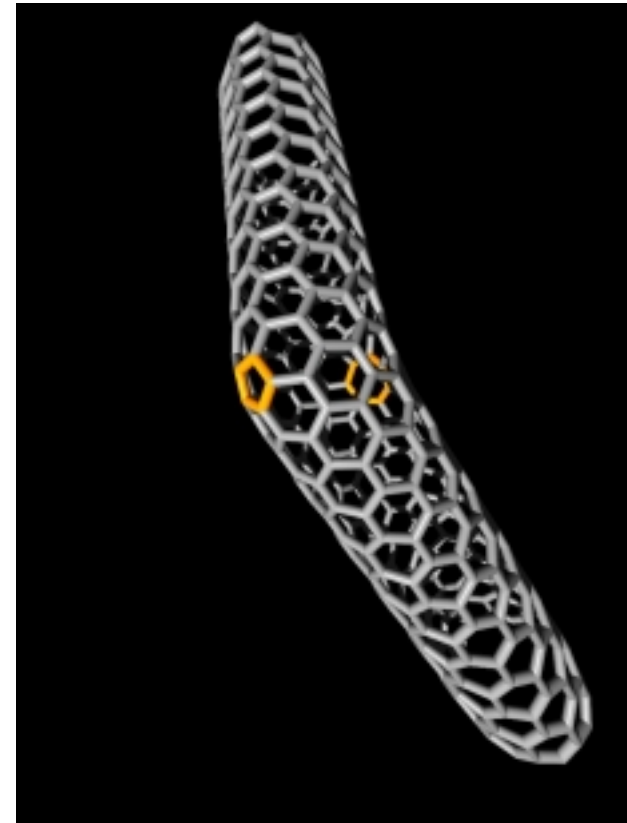
angle de courbure: 12°

L. Chico *et al.*,

Phys. Rev. Lett. 76, 971 (1996)



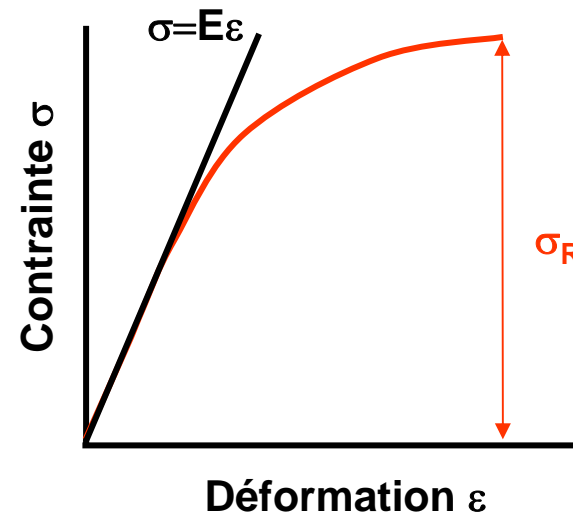
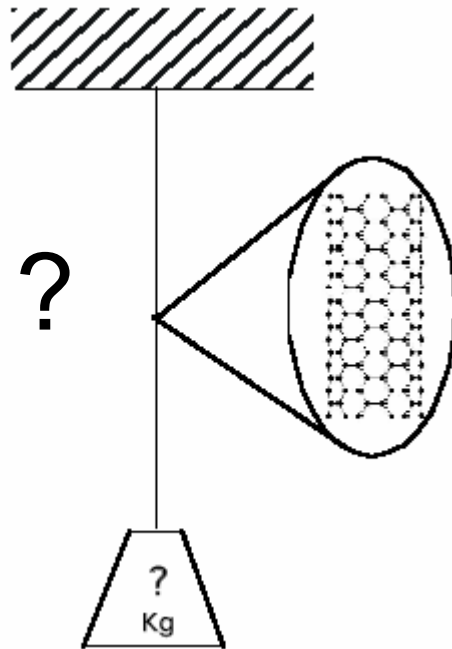
Diode



Semiconducteur-métal

Z. Yae, H.W. Ch. Postma, L. Balents and C. Dekker, Nature 402, 273 (1999)

## b. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

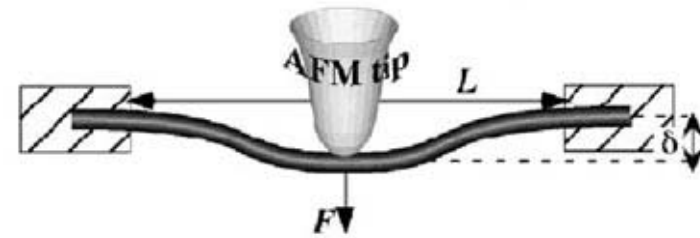
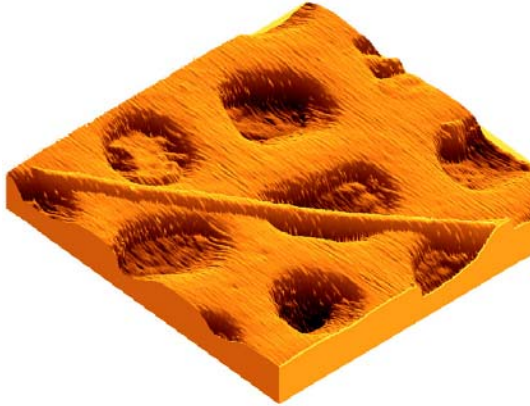


Module d'élasticité (d'Young) :  $E \geq 1 \text{ TPa}$  (liaison C-C : comme diamant ou graphène)

Contrainte à la rupture :  $\sigma_R \sim 45 \text{ GPa}$

# Mesure du module d'élasticité

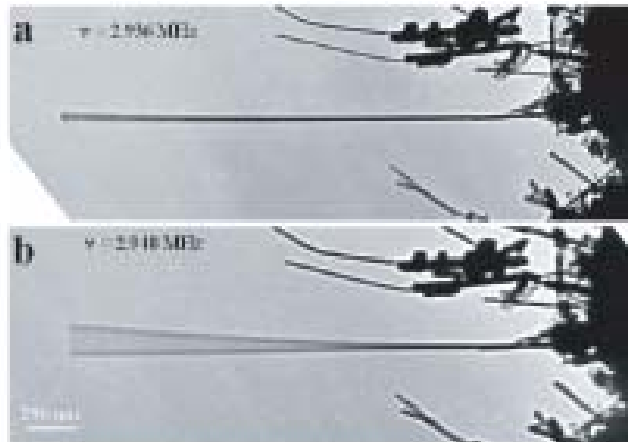
Avec un microscope à force atomique



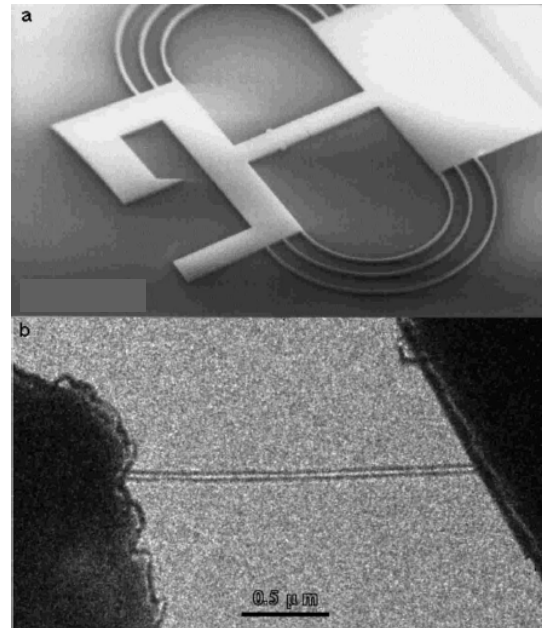
Salvetat *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1999)

+ micro-machine de traction

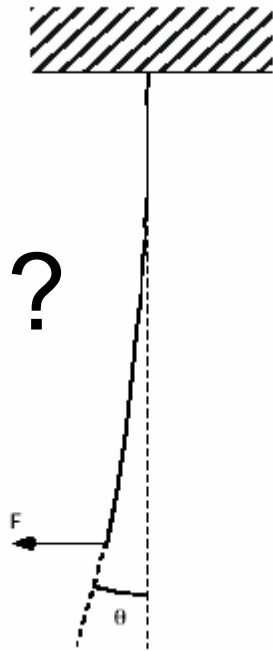
Avec un microscope électronique



Franck *et al.*, Science (1998)

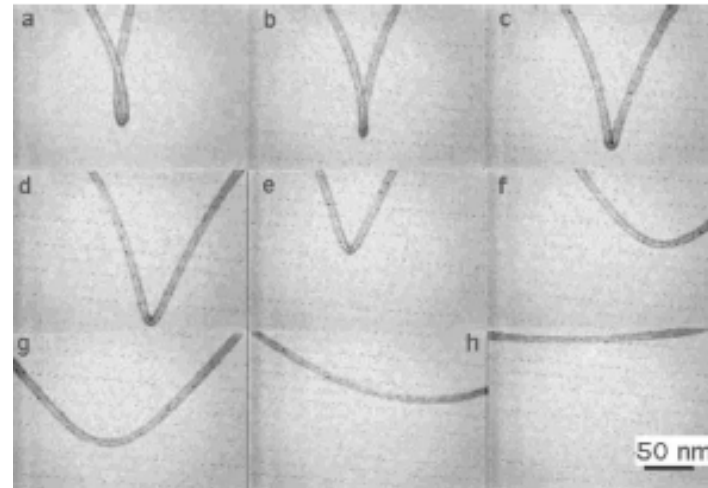


Demczyk *et al.*,  
Materials Science and Engineering (2002)



*Bernholc et al. 1998*

**Extrêmement flexible!**

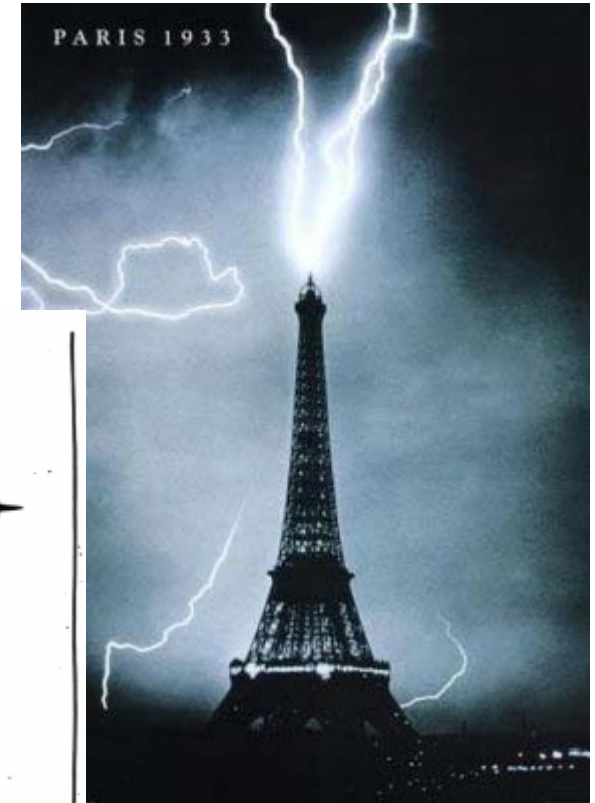


*Demczyk et al.,  
Materials Science and Engineering (2002)*

>> fibres de carbone

## C. PROPRIÉTÉS D'ÉMISSION DE CHAMP

Retour aux sources ...



ÉLECTRICITÉ 289

EXPÉRIENCES,  
OBSERVATIONS ET FAITS CONSTANS,

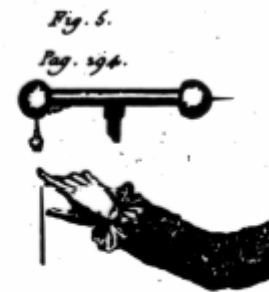
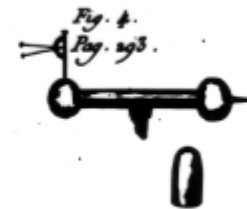
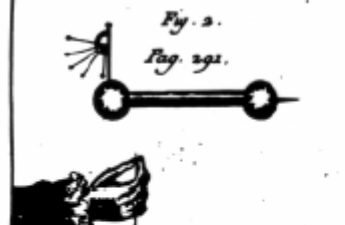
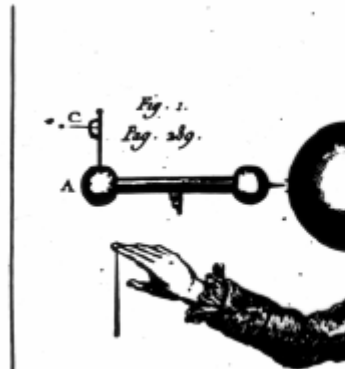
*Qui démontrent l'utilité des longues Verges pointues pour préserver les bâtimens d'être endommagés par des coups de tonnerre.*

Par B. FRANKLIN.

17 Août 1772.

### EXPÉRIENCE PREMIÈRE.

LE premier conducteur d'une machine électrique A, B, (Pl. IV, fig. 1<sup>o</sup>.) étant soutenu environ à 10 pouces  $\frac{1}{2}$  sur une table par un support de cire; & ayant placé au-dessous un fil d'archal pointu de 7 pouces  $\frac{1}{2}$  de haut & d'un cinquième de pouce d'épaisseur, qui se termine en pointe fine & qui communique avec la table: lorsque la pointe est tournée en dessus, si on la couvre avec le doigt, le conducteur peut être chargé en plein, & l'é-

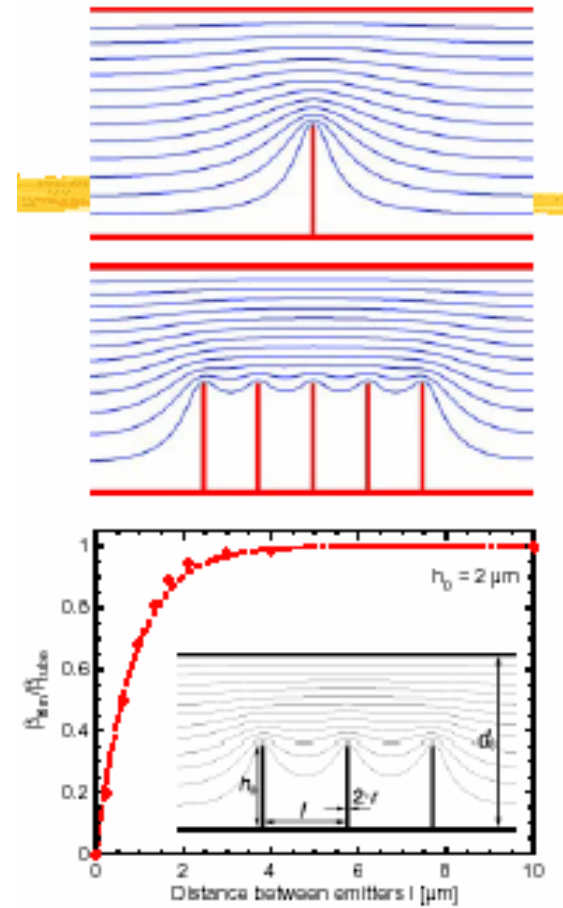
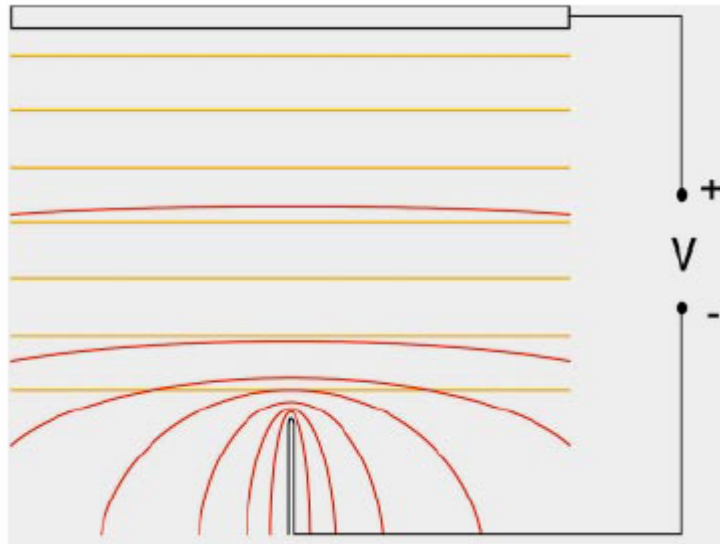


B. Franklin

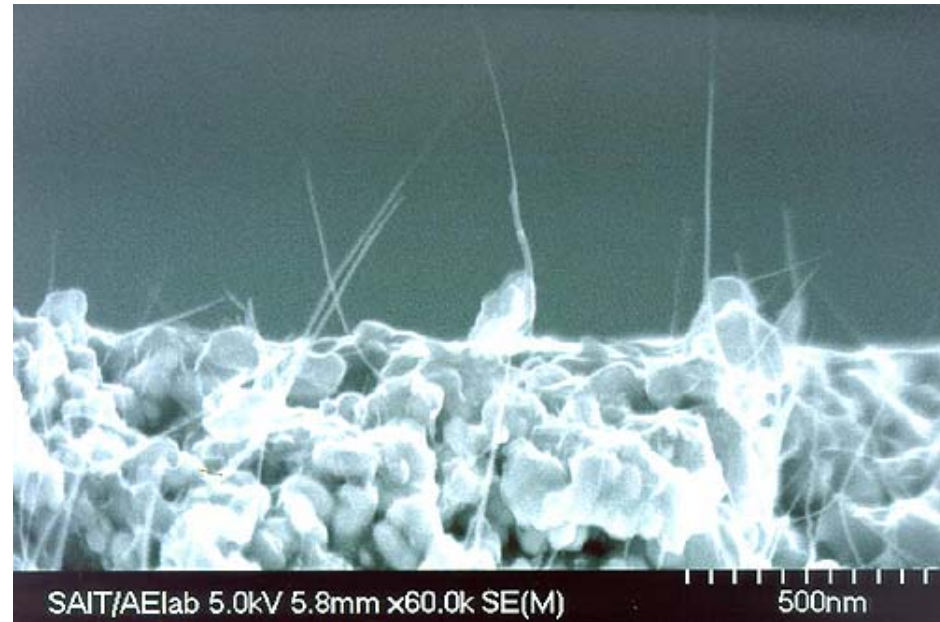
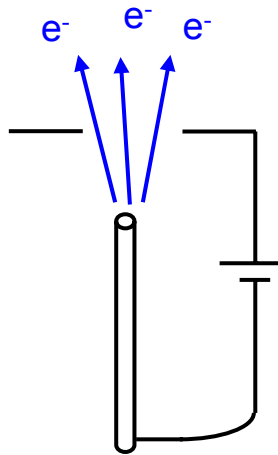


Attention aux effets d'écrantage!

Effet de pointe : amplification du champ



## Émission de champ



### Nanotubes de carbone

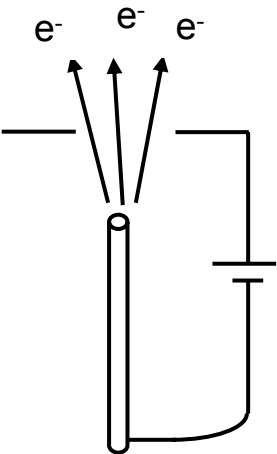
- tension seuil  $\sim 1V$  (distance  $\sim \mu m$ )
- courants d'émission élevés : qq.  $A/cm^2$
- stabilité de l'émission dans le temps
- vide  $\sim 10^{-8}$  Torr

### Pointes de Mo

- tension seuil 50-100V
- durées de vie limitées
- vide  $\sim 10^{-10}$  Torr

# BILAN

# Des propriétés exceptionnelles !

Propriétés	Nanotubes	Pour comparaison*
Taille, forme	• $\Phi \sim 1 \text{ nm}$	Cheveu : $\Phi \sim 100 \mu\text{m}$ Lithographie électronique : lignes 50nm de large et qq. nm d'épaisseur
→ Electrochimie → Nano-hybrides	• Surface spécifique très importante • Nanocontainer	
→ Émission de champ 	- tension seuil $\sim 1\text{V}$ - courants d'émission élevés : qq. $\text{A}/\text{cm}^2$ - stabilité de l'émission dans le temps - vide $\sim 10^{-8} \text{ Torr}$	Pointes de Mo: tension seuil 50-100V  durées de vie limitées vide $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$
DENSITÉ	1.3-1.4 $\text{g}/\text{cm}^3$	Aluminium : 2.7 $\text{g}/\text{cm}^3$ <sub>84</sub>

\*À partir de / mise à jour de: Collins & Avouris, « Les nanotubes en électronique », Pour la science (2001)

# Propriétés

# Nanotubes

# Pour comparaison

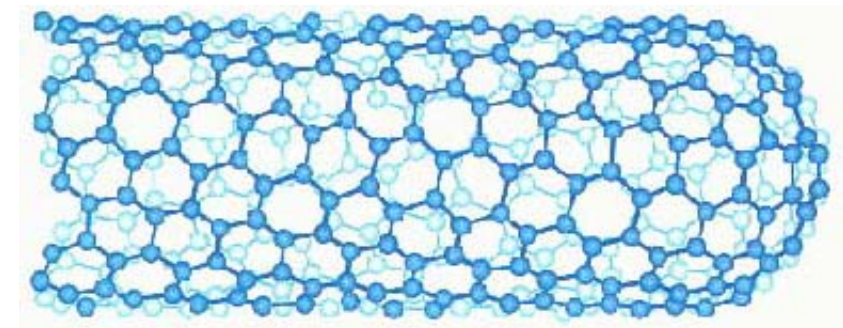
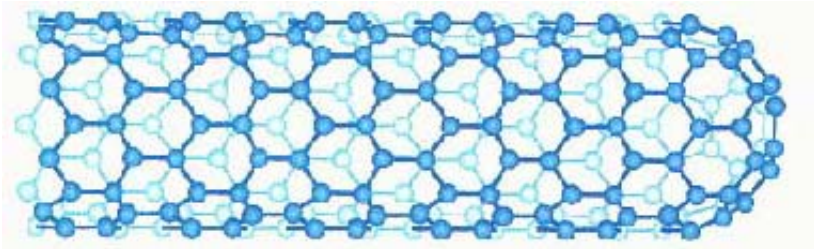
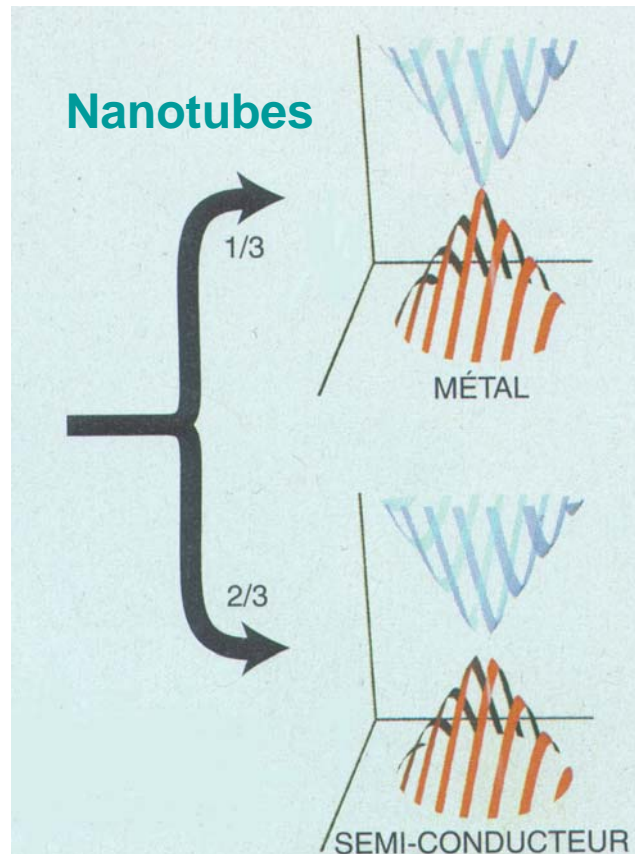
Ptés électroniques

Selon leur structure (diamètre et hélicité), les nanotubes sont métalliques (1/3) ou semi-conducteurs (2/3)

Unique

Métalliques:  $I \sim 10^9 \text{ A/cm}^2$

Fils de cuivre grillent à  $10^6 \text{ A/cm}^2$



« gap » en eV  $\sim 0.75 / \Phi \text{ (nm)}$

## Propriétés

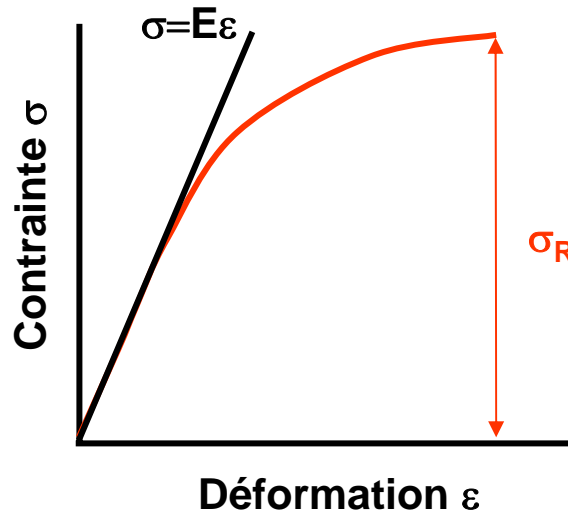
## Nanotubes

## Pour comparaison

Pptés  
MÉCANIQUES

Module d'Young (rigidité)  
 $E \geq 1 \text{ TPa}$

Dix fois celui de l'acier



Contrainte à la rupture  
 $\sigma_R \sim 45 \text{ GPa}$

Acier : 2 GPa  
Kevlar : 3.5 GPa

Très flexible

Transmission  
de la chaleur

$>3000 \text{ W/m/K}$  à T ambiante

Diamant , graphène :  
 $\sim 2000 \text{ W/m/K}$

Stabilité  
thermique

stables jusque  $2800^\circ\text{C}$  sous vide,  
 $750^\circ\text{C}$  à l'air

Les fils métalliques des  
microprocesseurs fondent  
entre  $600$  et  $1000^\circ\text{C}$

Coût

100-2000 € / g (selon pureté)

1 g d'or <sup>86</sup>  $\sim 10 \text{ €}$

# PLAN DU COURS

I. Carbone : historique → nanotubes de carbone

II. Structure et caractérisation

III. Méthodes et mécanismes de synthèse

IV. Leurs propriétés

V. Les applications

VI. Un domaine en plein développement...

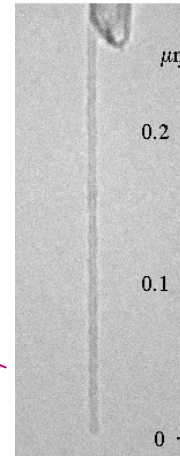
# V. APPLICATIONS



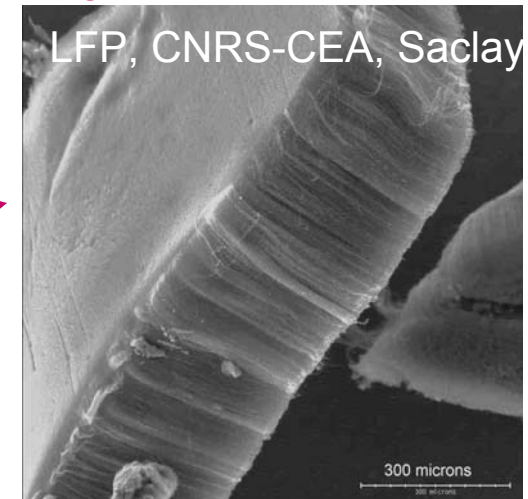
## Applications

- Utilisant des nanotubes individuels
- Utilisant des nanotubes assemblés

## Pointes de microscope



Stockage magnétique  
haute densité :  
nanofils ferromagnétiques  
dans nanotubes  
organisés en brosses



● Déjà existantes

● Envisagées à court terme

● Envisagées à long terme

Domaine médical

émission de rayons X, vecteur de médicaments ...

Matériaux

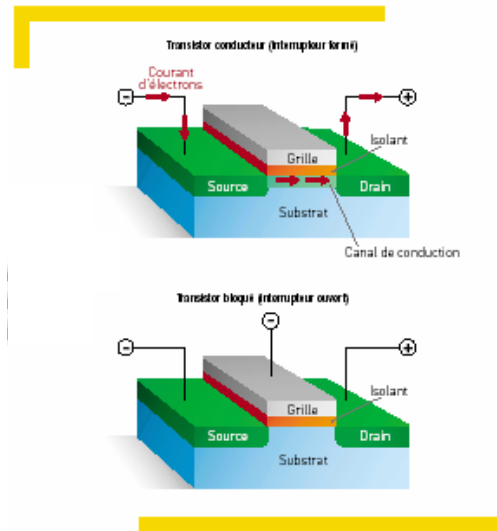
Nanoélectronique

Écrans plats

**Nanoélectronique à base de nanotubes :**  
**l'après-silicium ???**

# Microélectronique

## Transistor



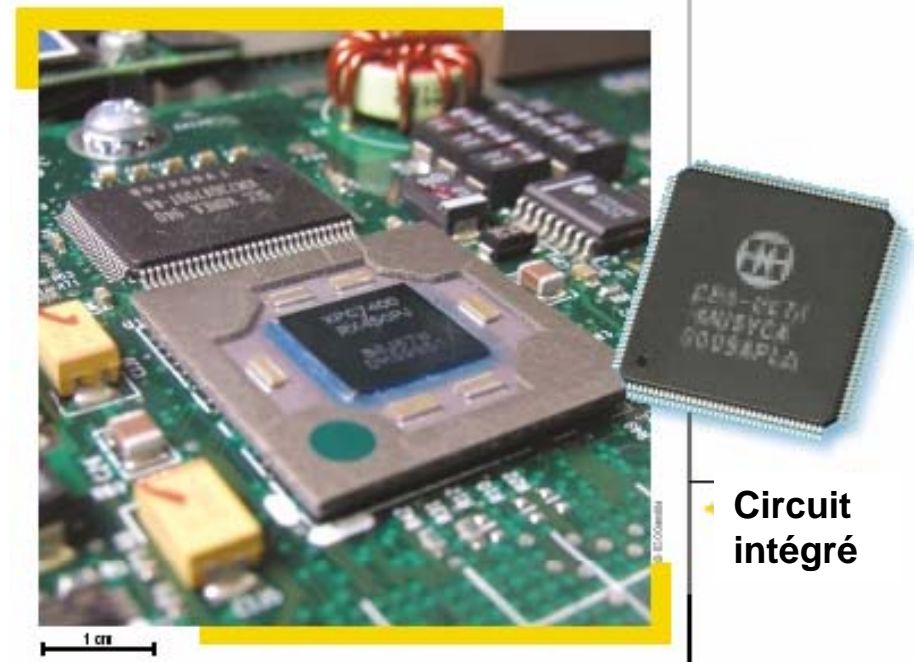
Source, drain, grille

Sans tension électrique sur la grille :  
le courant passe

Avec une tension négative : ne passe plus

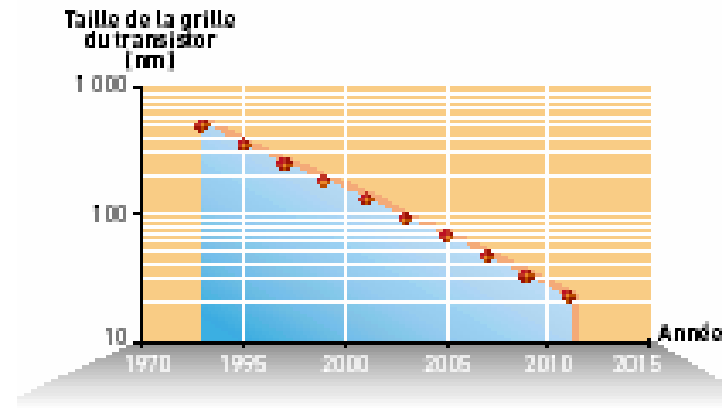
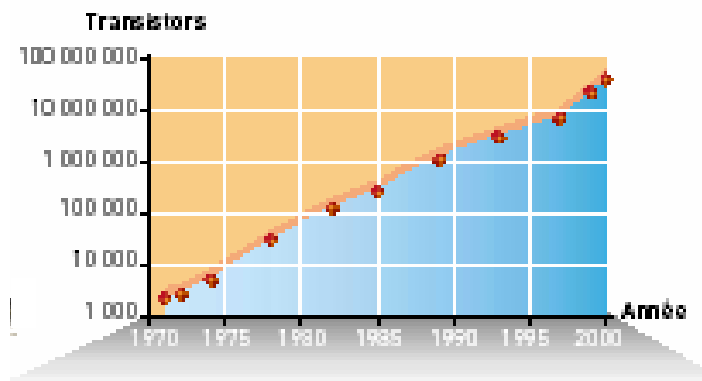
Le composant à la base de l'électronique

Semiconducteur

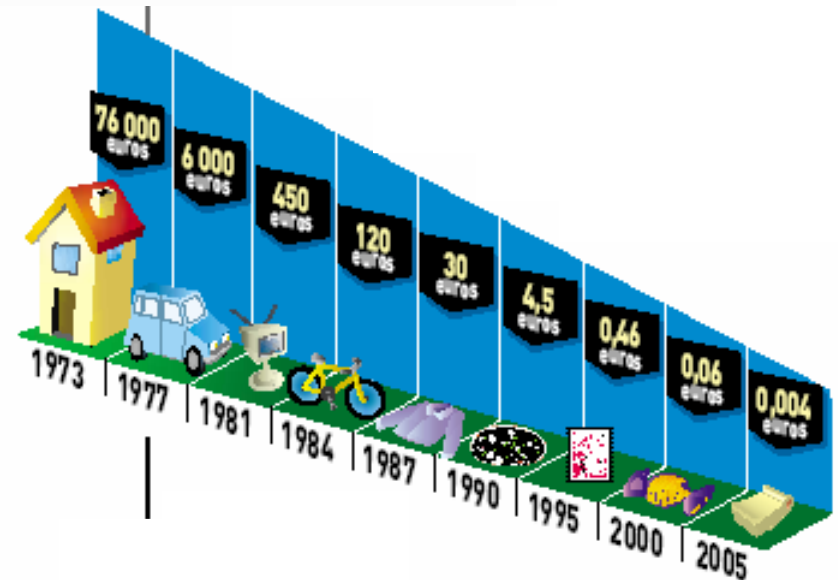


# Électronique à base de silicium

Evolution du nb. de transistors sur la surface d'une « puce », de la taille des grilles des transistors et de leur coût au fil des ans



<http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/>

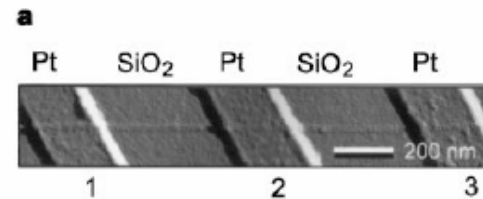


La miniaturisation des circuits intégrés à base de silicium va atteindre ses limites

- 1998 : 1er transistor (FED) à base de nanotubes

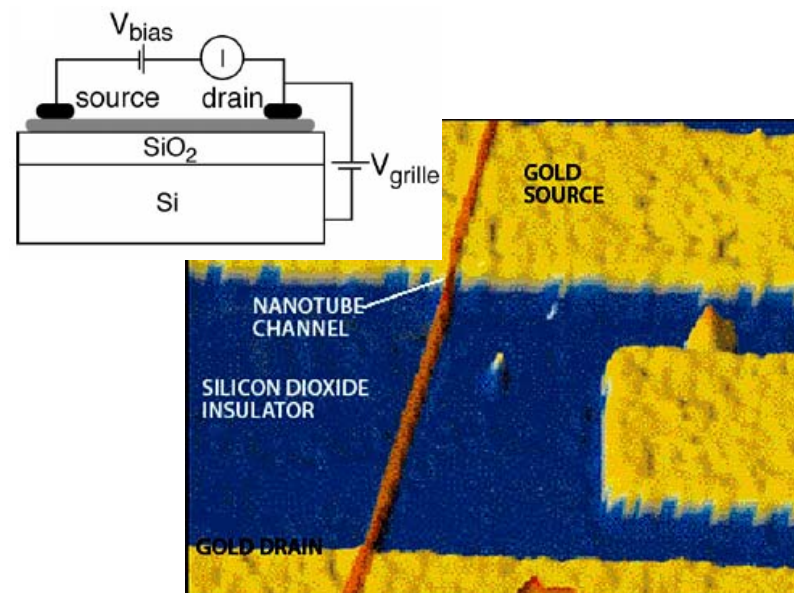
## Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube

Sander J. Tans, Alwin R. M. Verschueren & Cees Dekker  
 Department of Applied Physics and DIMES, Delft University of Technology,  
 Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft, The Netherlands



Nature (1998)

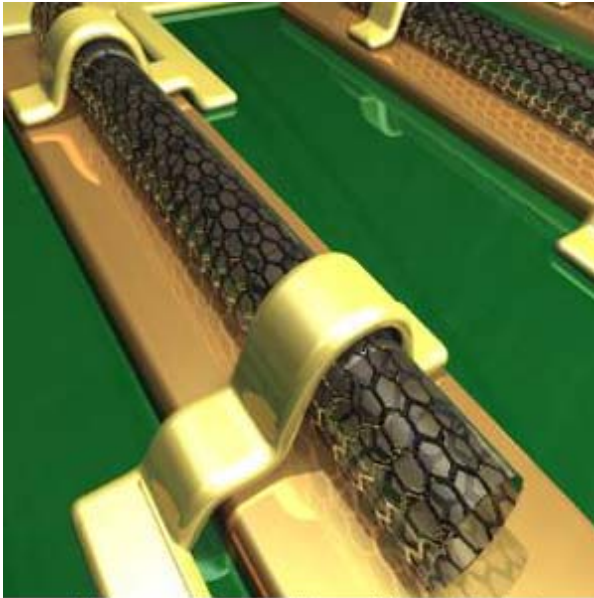
R. Martel *et al.*, Appl. Phys. Lett. (1998)



IBM

- 2002 : IBM, Stanford → performances = transistors silicium

## Vers électronique à base de nanotubes ??



Artist's conception of a gated nanotube transistor logic circuit. Bachtold et al., *Science* **294** (2001) 1317.

Transistors : nanotubes semi-conducteurs

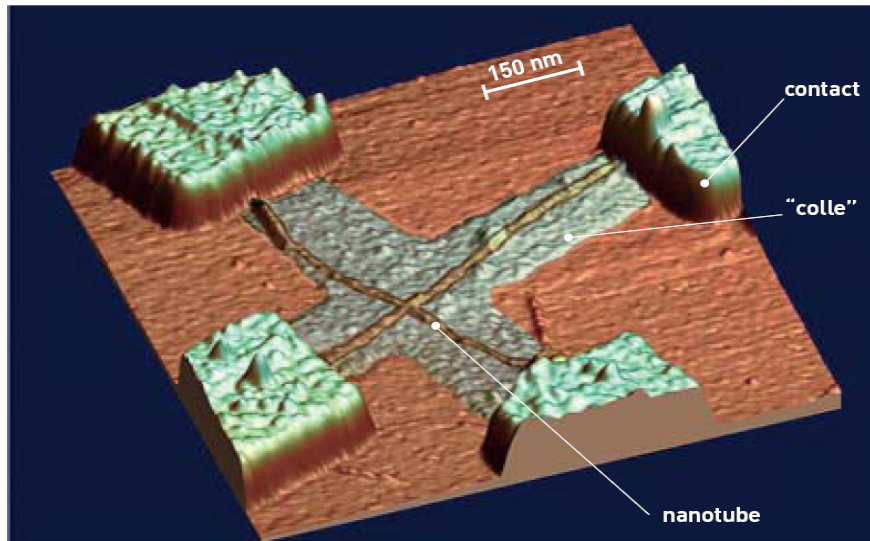
Contactés par nanotubes conducteurs

# Les défis à relever

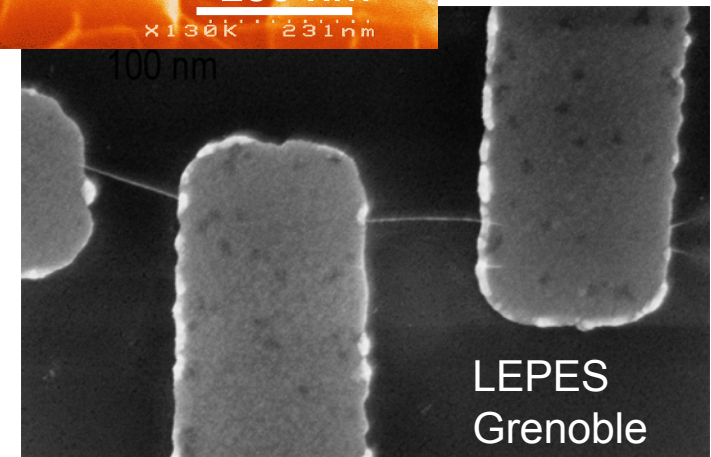
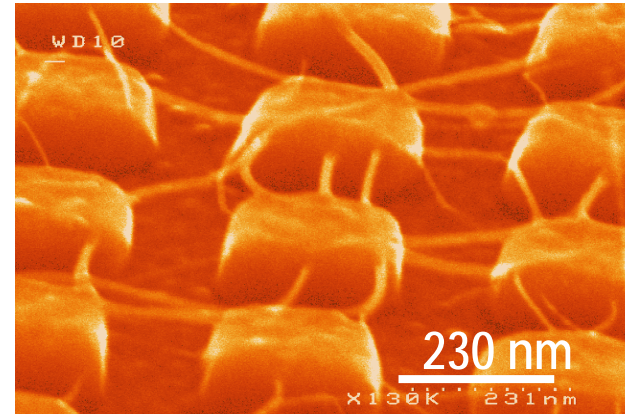
- Séparer nanotubes conducteurs et semiconducteurs
- Contrôler les connections
- Fabriquer des composants par millions...

Croisement de deux nanotubes de carbone déposés sur de la silice, illustrant la réalisation de circuits de nanotubes par auto-assemblage. Les bandes grises sont de l'adhésif moléculaire permettant aux nanotubes de se positionner

Deux voies



Chimie et auto-organisation



Croissance (CVD)<sup>95</sup>

# Composites

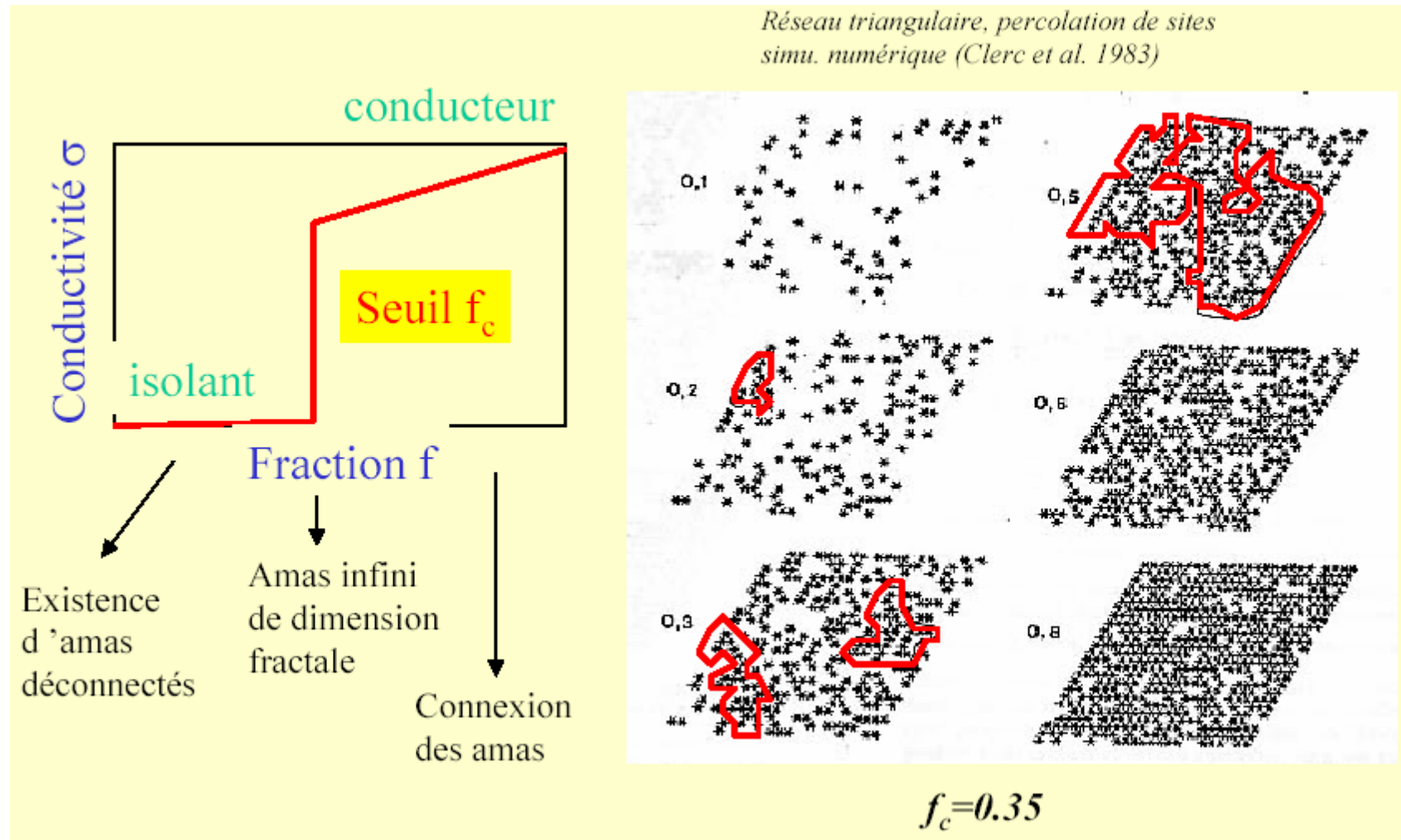
- faible taux de nanotubes

- fort taux de nanotubes

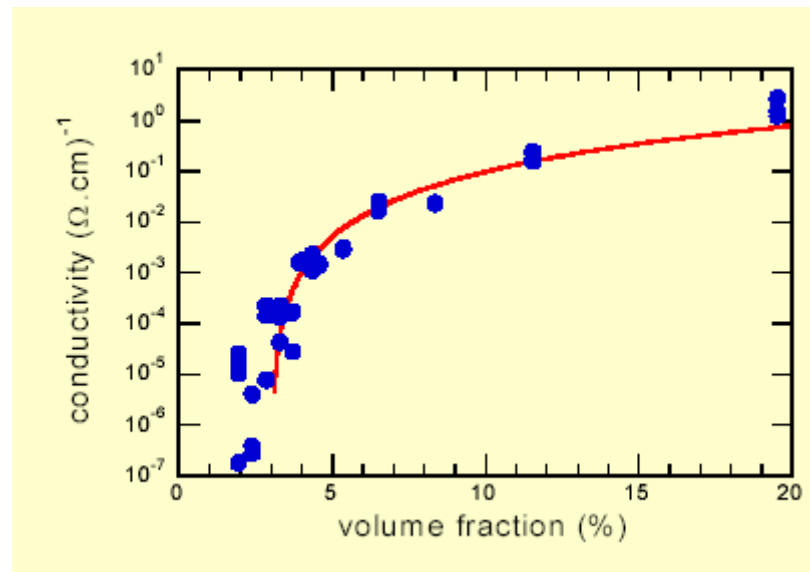


# Transport dans un milieu hétérogène

## Notion de seuil de percolation



## Composite MWNT/PMMA (polymère isolant)



*J.M. Benoit, 2003*

## Composites à « faible » teneur en nanotubes typiquement quelques %

Nanotubes multi-parois

comme composants conducteurs électriques dans polymères, plastiques :

**dissipation de la charge électrostatique**

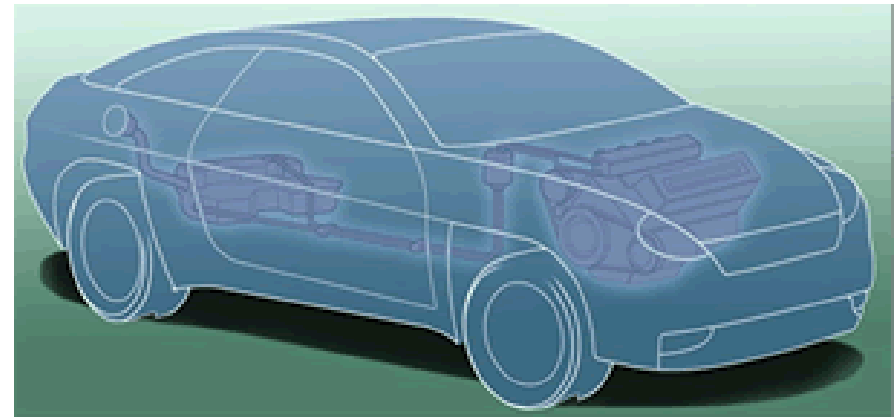
⇒ industrie automobile :

tuyaux et filtres essence, parties plastiques des automobiles (peinture)...

[www.hyperioncatalysis.com](http://www.hyperioncatalysis.com)

(Grands diamètres :

« proches » fibres de carbone)



Films conducteurs transparents

(nanotubes monoparois) :

**blindage électromagnétique**

des ordinateurs, téléphones...

[www.eikos.com](http://www.eikos.com)



## Renforcement mécanique et absorption d'énergie (?)



[BikeWorld.com](http://BikeWorld.com)



Tour de France 2005,  
Équipe Phonac

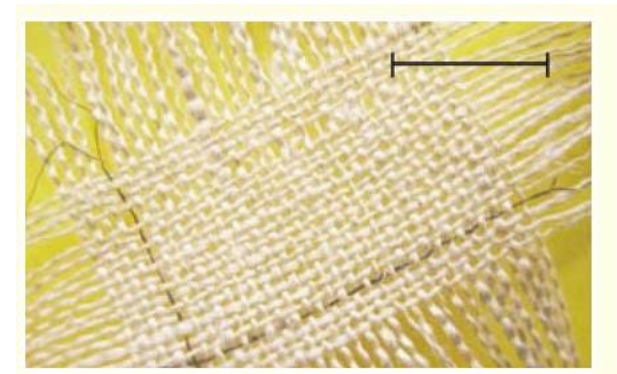
## Fibres à haute teneur ( >60% ) en nanotubes



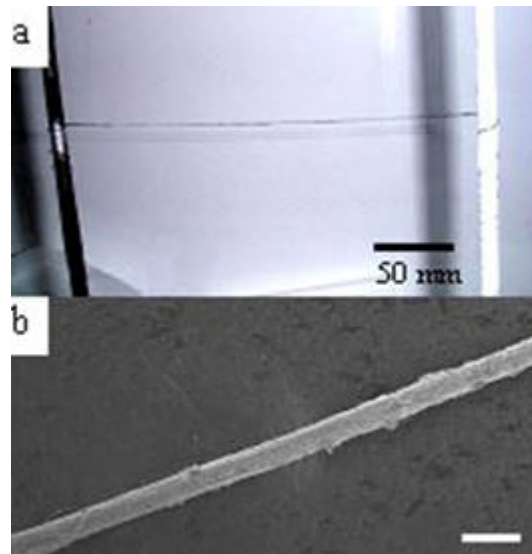
CRPP, CNRS, Bordeaux



Univ. of Texas, USA



USA

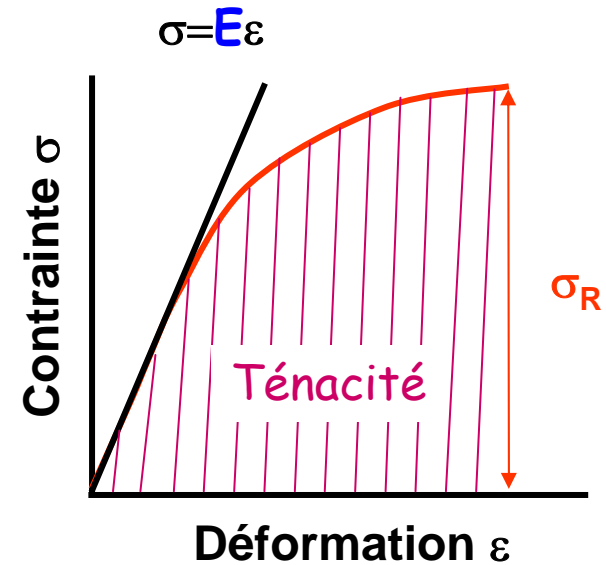


Cambridge, UK

L'orientation des nanotubes par rapport à l'axe de la fibre est très importante /propriétés mécaniques (LPS, CNRS-Université, Orsay & CRPP, Bordeaux)

## Ténacité RECORD

Dalton *et al.*, Nature (2003)  
Miaudet *et al.*, Nanolett. (2005)



### Absorption d'énergie

La fibre de nanotubes est plus tenace que le fil d'araignée, jusque récemment le matériau le plus tenace sur terre!  
 $570\text{Jg}^{-1} / 165\text{ Jg}^{-1}$



1kg de fil d'araignée peut arrêter un projectile de 400kg lancé à 100km/h

1kg de Kevlar arrête 120kg

1kg d'acier arrête 70kg

La fibre de nanotubes  
avec 570 J/gr arrête 1500 kg  
lancés à 100km/h



Il suffit de quelques grammes de fibres de nanotubes pour arrêter une balle de pistolet

«... make materials with unique properties. Nanotubes are the vanguard of this innovation, and are on the cusp of commercial exploitation as the multifunctional components of the next generation of composite materials. »

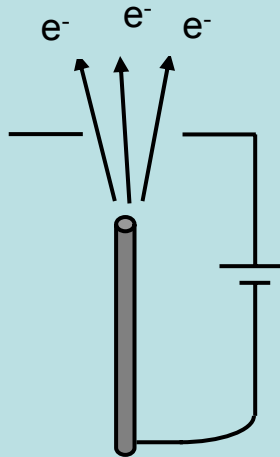
P. M. Ajayan and J. M. Tour,  
*MATERIALS SCIENCE: Nanotube composites*,  
Nature 447, 1066 (2007)



# Émission de champ

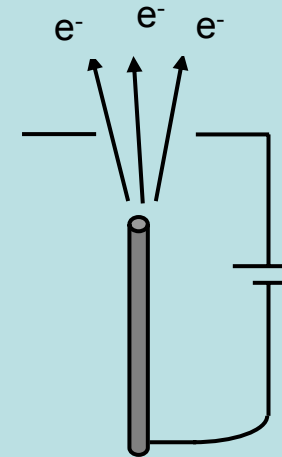
LUMIÈRE

 Phosphore



RAYONS X

 Métal



# Lampes

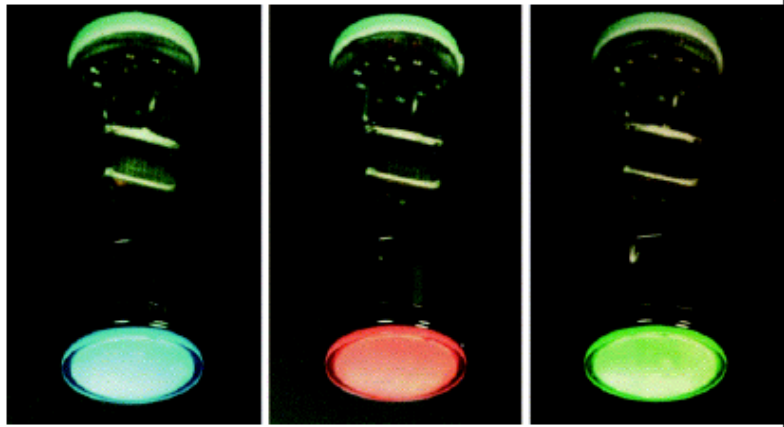
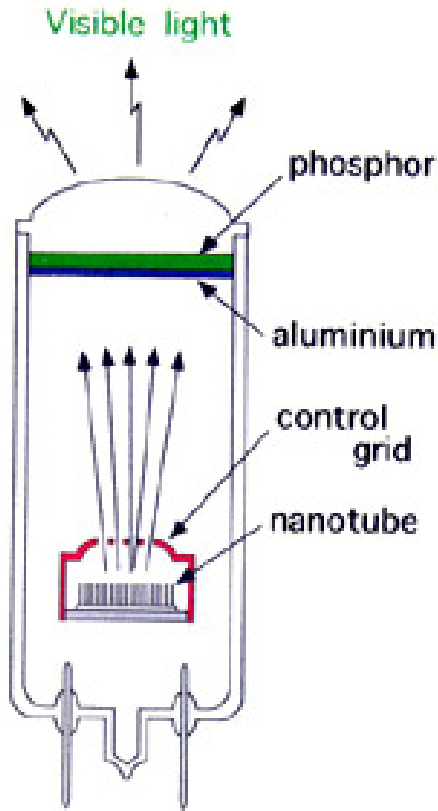
ISE Electronics Corp.

### Avantages :

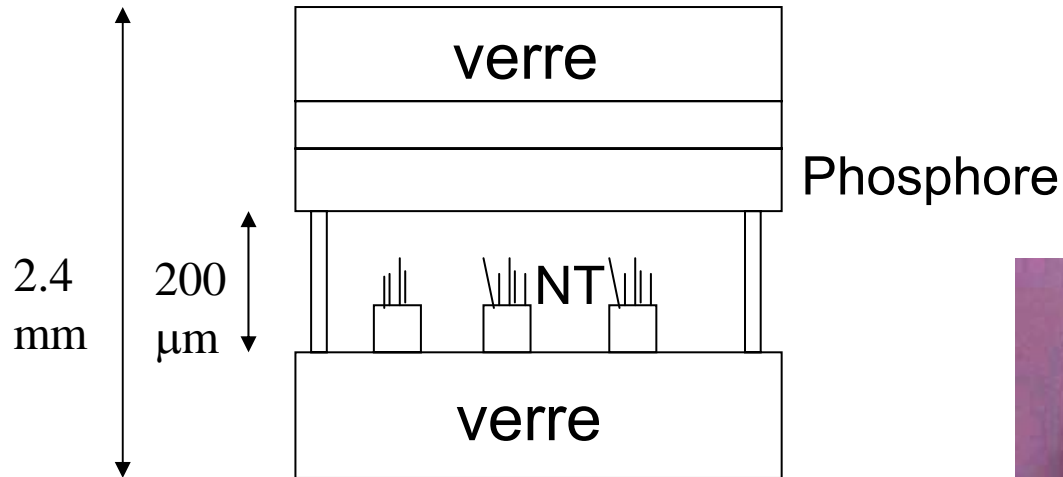
- Pas de mercure (/ lampes à fluorescence)
- Démarrage « instantané »
- Grande brillance

### Inconvénient :

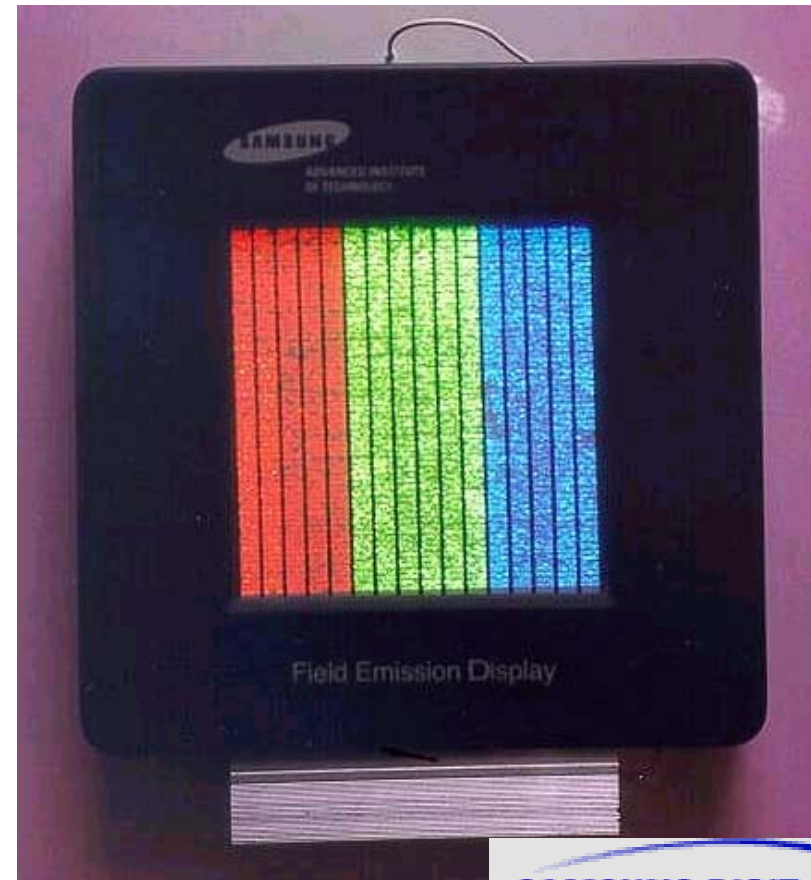
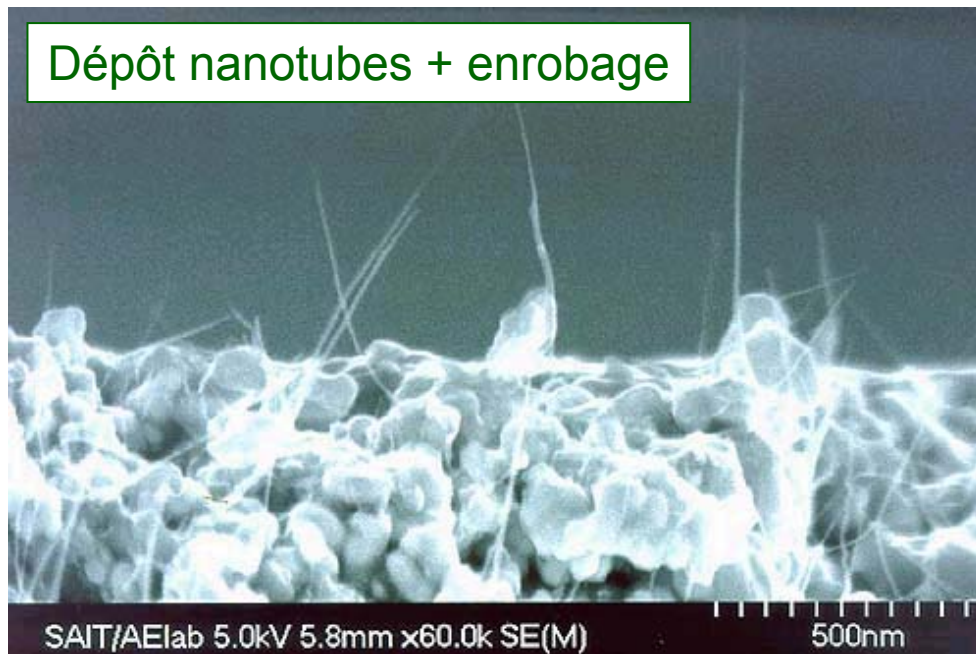
Consommation > celle des lampes à fluorescence



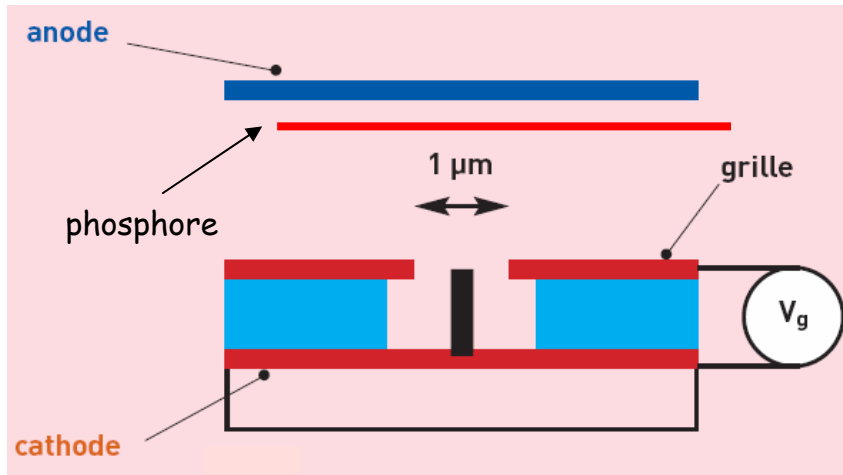
# Un premier dispositif d'écran plat à base de nanotubes (1999)



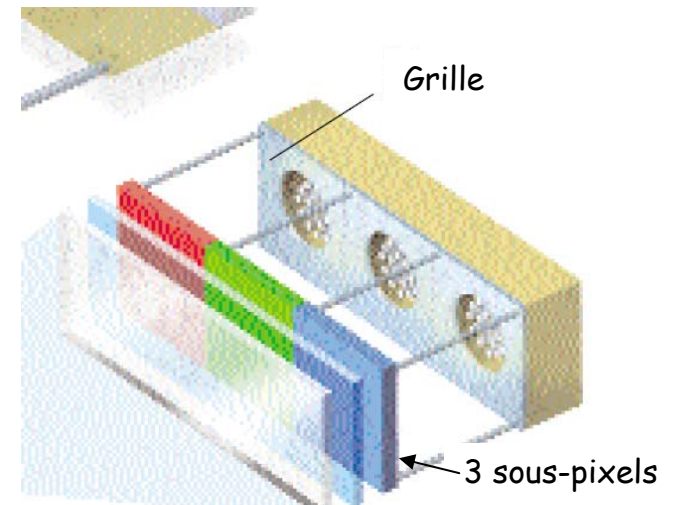
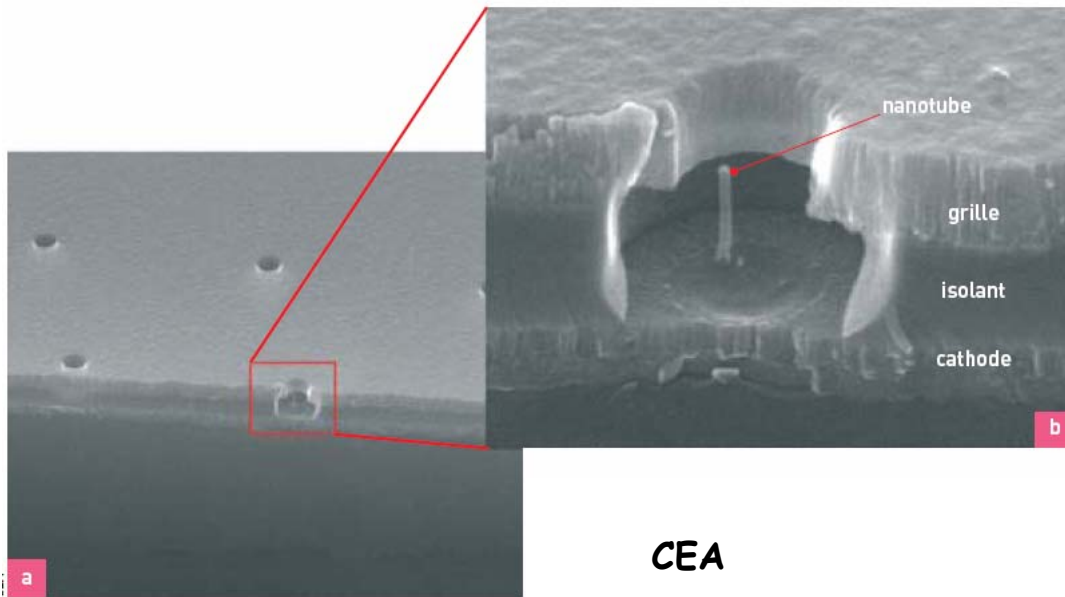
120 x 80 pixels  
3 couleurs  
4.5''







Croissance localisée CVD



## 6 inches monochrome video display performances



**6 inches video CNT FED  
CEA LETI 2005**

Definition	320*240
Pixel size	350 $\mu$ m
Anode voltage	2.5kV
Gate voltage	85V
Swing voltage	40V
Luminance	800Cd/m <sup>2</sup>
Peak current density	7mA/cm <sup>2</sup>
Uniformity	5%



The technology is easy to scale up



J. Dijon, LETI-CEA

## Ecrans plats à base de NTs

### Avantages :

- faible consommation
- haute brillance
- temps de réponse rapide
- A résoudre : coût

### Où en sommes-nous actuellement?

entre recherche et développement

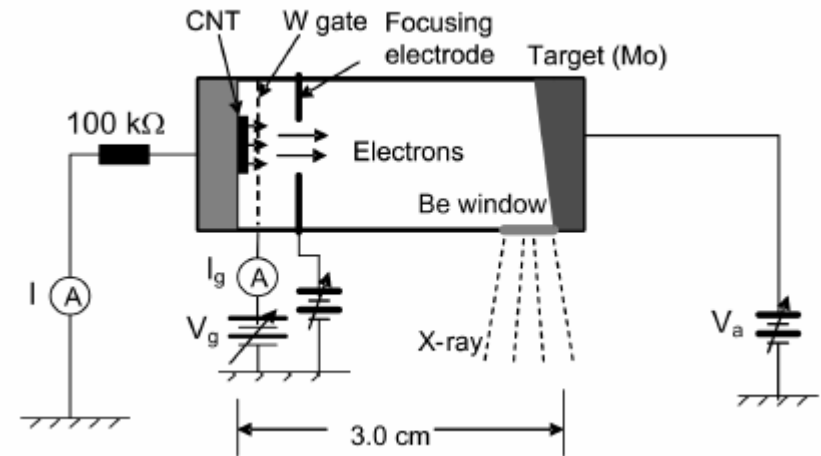
- Meilleure uniformité
- Plus faible température de croissance des NTs (400°) par CVD pour pouvoir utiliser des verres bas coût.

**Egs. *Building Upon Carbon Nanotube Technology, Motorola Prepares to Revolutionize the Flat Panel Display Industry ...*** May 2006.

**“According to industry sources”**, global FED market over \$20 billion by 2010, disrupting the plasma display niche. Among the different field-emission materials, carbon nanotubes represent a very interesting option.



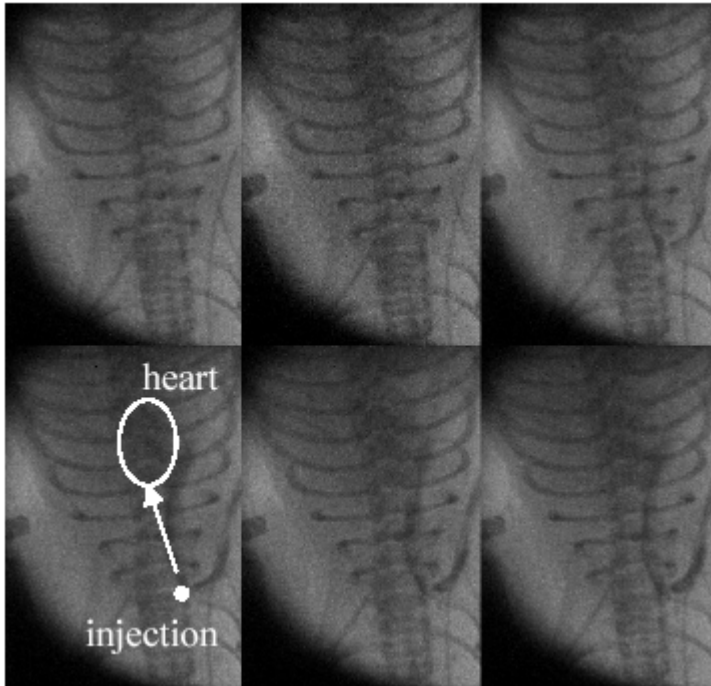
## Cathode froide – rayons X



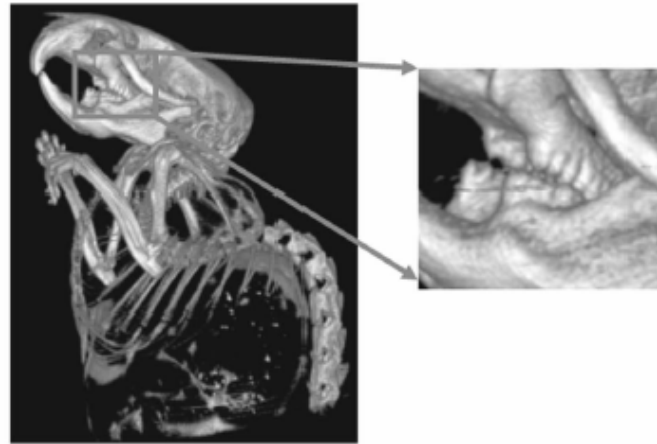
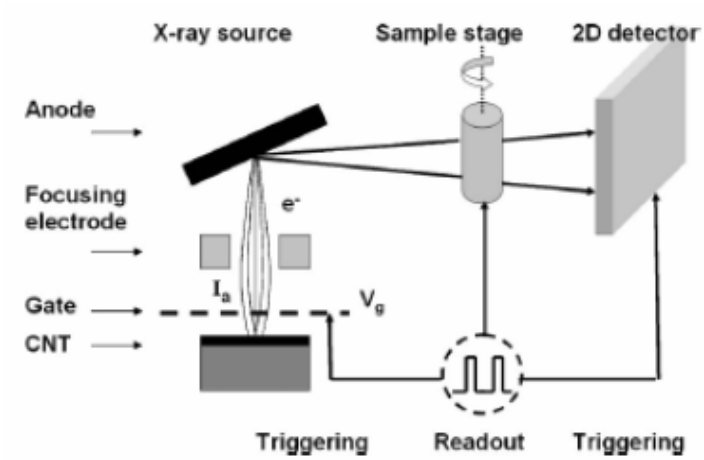
*Main –baguee- de la femme de  
Wilhelm Conrad Röntgen  
(découverte des rayons X, 1895)*



*Yue et al., APL (2002)<sub>3</sub>*



Groupe d'O. Zhou, USA  
 Angiographie rat (/10ms)



O. Zhou group. Recent article - A nanotube-based field emission x-ray source for microcomputed tomography, J. Zhang et al REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS 76, 094301 2005

**Avantages**/sources thermoioniques standard :

- Petite *taille*
- Faible consommation d'énergie
- Longue durée de vie
- Fort courant d'émission : *flux*
- Spot localisé : *résolution*
- Temps de réponse rapide : *dynamique*

→ Appareil de radiographie portable...



Oxford Instruments,  
spectromètre à fluorescence X portable  
⇒ détection du plomb...

# Nanomédecine

## • Destruction de cellules cancéreuses

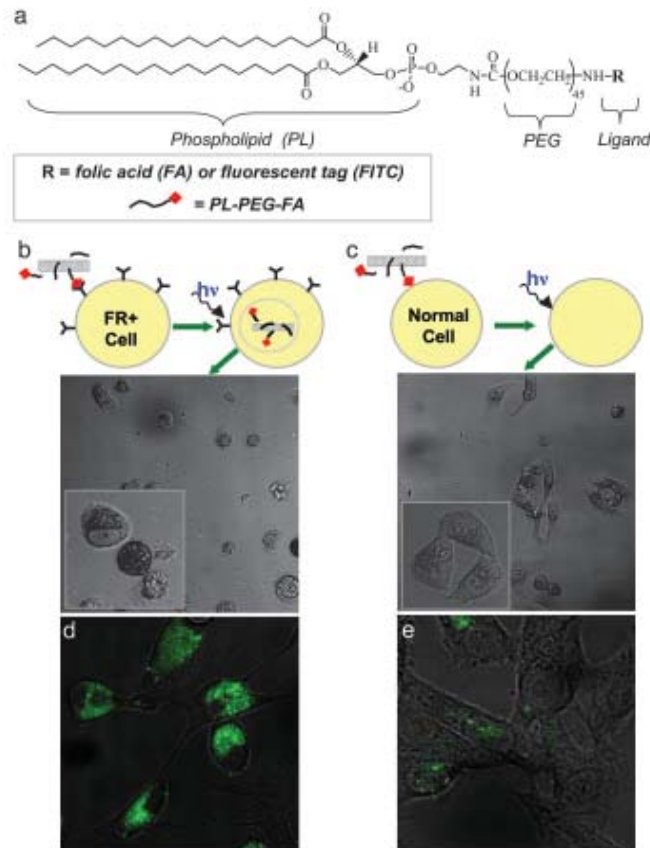


Fig. 5. Selective targeting and killing of cancer cells. (a) Chemical structure of PL-PEG-FA and PL-PEG-FITC synthesized by conjugating PL-PEG-NH<sub>2</sub> with FA or FITC, respectively, for solubilizing individual SWNTs. (b) (Upper) Schematic of selective internalization of PL-PEG-FA-SWNTs into folate-overexpressing (FR<sup>+</sup>) cells via receptor binding and then NIR 808-nm laser radiation. (Lower) Image showing death of FR<sup>+</sup> cells with rounded cell morphology after the process in Upper (808-nm laser radiation at 1.4 W/cm<sup>2</sup> for 2 min). (Inset) Higher-magnification image shows details of the killed cells. (c) (Upper) Schematic of no internalization of PL-PEG-FA-SWNTs into normal cells without available FRs. (Lower) Image showing normal cells with no internalized SWNTs are unharmed by the same laser radiation condition as in b. (Inset) Higher magnification image shows a live normal cell in stretched shape. (d) Confocal image of FR<sup>+</sup> cells after incubation in a solution of SWNTs with two cargoes (PL-PEG-FA and PL-PEG-FITC). The strong green FITC fluorescence inside cells confirms the SWNT uptake with FA and FITC cargoes. (e) The same as d for normal cells without abundant FRs on cell surfaces. There is little green fluorescence inside cells, confirming little uptake of SWNTs with FA and FITC cargoes. (Magnifications: ×20.)

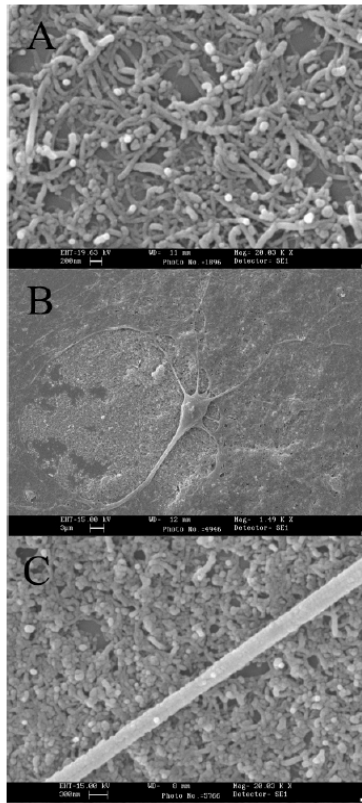
Équipe  
H. Dai,  
Stanford,  
USA

## • Vectorisation de médicaments

Vaccin – souris (équipe A. Bianco, France, 2003)

# • Régénération tissus

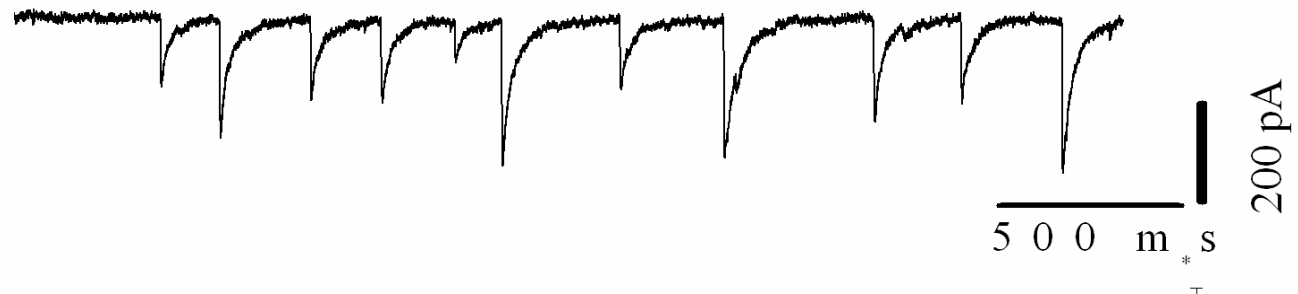
Croissance de neurones sur une plaquette recouverte de nanotubes



control



C N T s



Activité synaptique spontanée augmentée

Nanotubes de carbone correctement fonctionnalisés : pourraient jouer un rôle dans la reconstruction de tissus de neurones endommagés ?

# PLAN DU COURS

I. Carbone : historique → nanotubes de carbone

II. Structure et caractérisation

III. Méthodes et mécanismes de synthèse

IV. Leurs propriétés

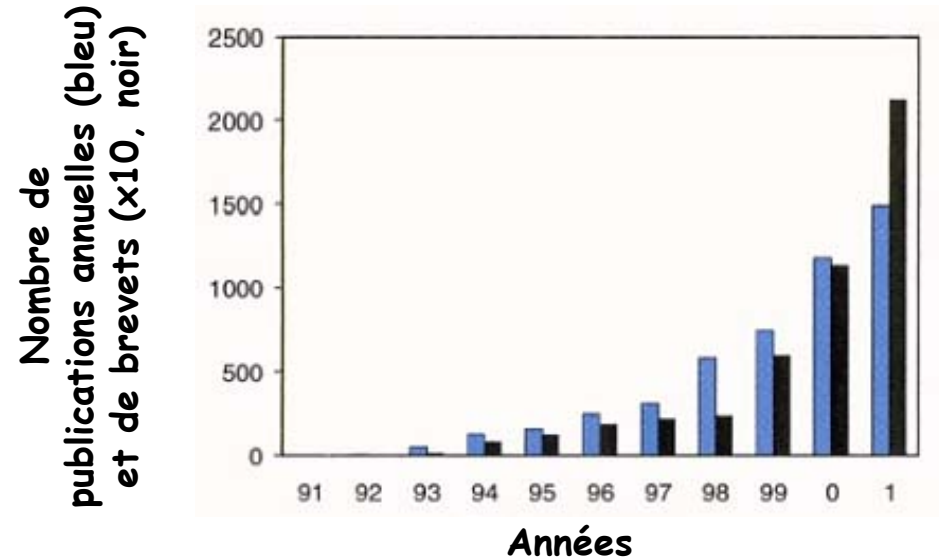
V. Les applications

VI. Un domaine en plein développement...

# VI. DOMAINE EN DEVELOPPEMENT

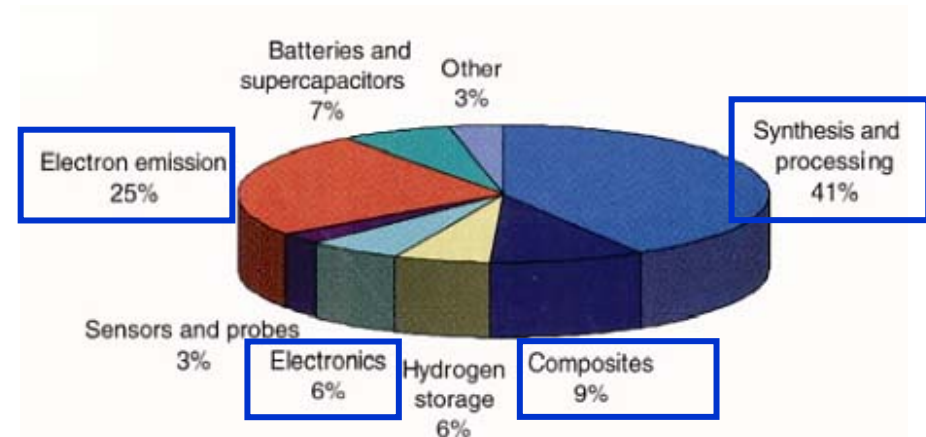
# Nanotubes : un domaine en fort développement

- Intérêt très fort- grandissant des universitaires et des industriels



- Un objet « modèle » pour les nanosciences
- Un objet d'études interdisciplinaires (physique, chimie, biologie, médecine)

- Applications potentielles importantes



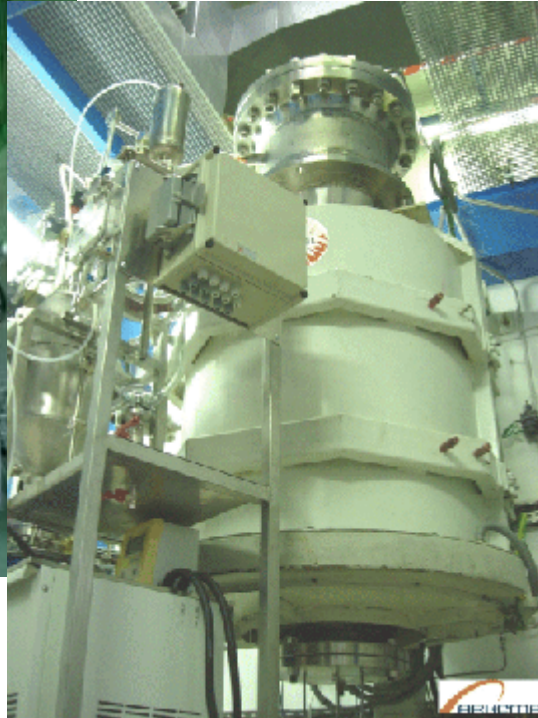
**Brevets par domaine**  
D'après R.H. Baughman, A.A. Zakhidov & W.A. de Heer, Science (2002)



Usine pilote pour la production de masse des NT multiparois 10g/jour (2001)



Usine pilote Arkema à Lacq, France : 10 T/an par an



Usine CNI, Houston, USA :

qq T/semaine

Production de nanotubes en 2004 : **250 T/an**, en augmentation depuis.<sup>121</sup>

# PLAN DU COURS

I. Carbone : historique → nanotubes de carbone

II. Structure et caractérisation

III. Méthodes et mécanismes de synthèse

IV. Propriétés

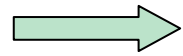
V. Les applications

VI. Un domaine en plein développement...

VII. Toxicité, environnement ?

# VI. TOXICITÉ, ENVIRONNEMENT ?

Augmentation de la production de nanotubes de carbone;  
nombreuses applications potentielles



Risques biologiques ou environnementaux ?

Production-stockage-transfert-mise en œuvre-fin de vie

- Études ont débuté/se développent.
- Problème complexe car multi-paramètres :
  - Taille (diamètre, longueur)
  - Aggrégation
  - Réactivité de surface (fonctionnalisation)
  - Impuretés (nanoparticules catalytiques...)

*In vivo* studies performed with CNT

	CNT	Amount	Model	Exposure conditions/ administration	Exposure duration	Toxicity	Mechanism of toxicity
Toxicology	CNT	Soot with high content of CNT	Human volunteers Albino rabbits	Patch test (filter paper saturated with water suspension of soot). Ocular instillation (Modified Draize rabbit eye test)	96 h 24, 48 and 72 h (0.2 ml of water suspension of soot).	No association with skin irritation or allergene risks	Dermatological trials have not shown signs of health hazard.
	Pristine Arc-CNT	25 mg	Male Dunkin Hartley guinea pigs	Intratracheal instillation (suspension in sterile saline with Tween)	4 weeks (single dose of 0.5 ml)	Not induce any abnormalities of pulmonary function or measurable inflammation	Working with CNT is unlikely to be associated with any health risks.
	Pristine-laser SWNT	1 and 5 mg/kg	Male Cr:CD <sup>®</sup> (SD)IGS BR Rats	Intratracheal instillation (suspension in PBS with 1% Tween 80)	24 h, 1 week, 1 and 3 months	Exposure to the high dose produced mortality within 24 h post-instillation. Pulmonary inflammation with non-dose-dependent granulomas.	Mechanical blockage of upper airways. Foreign tissue body reaction.
	Raw and purified HiPco CNT, Arc-CNT	0.1 and 0.5 mg/mouse	Male mice B6C3F <sub>1</sub>	Intratracheal instillation (dispersion in heat-inactivated mouse serum)	7 and 90 days (single bolus of 50 µl)	Induced dose-dependent epithelioid granulomas. Mortality was observed with the high dose.	Intrinsic toxicity (surface chemistry, fibrous structure). Biopersistence
	Pristine HiPco and laser-ablation-SWNT	Particles in the air (aerosol)	Human volunteers	Inhalation exposure (filter samples) Dermal exposure (cotton gloves)	30 min 11–16 h	Nanotube concentrations from 0.7 to 53 µg/m <sup>3</sup> (HiPco material produced visible large clumps on the filter) Deposition on individual gloves from 0.2 to 6 mg (visible contamination)	Propensity to unprocessed SWNT forms an aerosol during handling.
	Hat stacked carbon nanofibers	Not specified	Male Wistar rats	Clusters were implanted in the subcutaneous tissue (thoracic region)	1 and 4 weeks (2 bilateral implants/ rat)	Normal process of inflammation for foreign bodies, without severe inflammatory response was observed. No acute toxicity in the subcutaneous tissue. No inhibition of wound healing.	Water solubility and characteristic structure composed (were phagocytosed and delaminated)
	MWNT	0.5, 2 and 5 mg/rat	Female Sprague–Dawley rats	Intratracheal instillation (suspension in sterile 0.9% saline with 1% Tween 80)	1 and 2 months (single bolus of 500 µl/rat)	Not ground MWNT accumulate in the airways. Ground MWNT were cleared more rapidly. Both MWNT have induced inflammatory (more marked for ground MWNT) and fibrotic reactions. Also both have caused pulmonary lesions at 2 months.	Length appears to modulate clearance kinetics. Biopersistence. Intrinsically toxic to the lung.

	MWNTox (220 and 825 nm)	Clusters of 0.1 mg	Male Wistar rats	Clusters were implanted in the subcutaneous tissue (thoracic region)	1 and 4 weeks (2 bilateral implants/rat)	Granulomatous inflammation. Inflammatory response around 220 nm was slighter than 825 nm MWNTox.	Length: macrophage could envelop the 220 nm more readily than MWNTox. Amount implanted.
	Metal-free HiPco SWNT	0–40 µg/mouse	Female C57BL/6 mice	Pharyngeal aspiration (suspension in PBS)	1, 3, 7, 28 and 60 days (single bolus of 50 µl)	Rapid progressive fibrosis and granulomas. Dose-dependent increase in expiratory time. Increased pulmonary resistance.	Delivery and deposition of SWNT in aggregates or dispersed structures. Exposure to respirable SWNT particles can be a risk to developing some lung lesions.
	CVD-and Arc-MWNT from Huczko's lab and commercial sources	15 mg	Guinea pigs	Intratracheal instillation (suspension in sterile saline with SDS)	90 days (single bolus of 0.5 ml)	Organizing pneumonitis with focal non-specific desquamative interstitial pneumonia-like reaction. Increase of lung resistance. Pulmonary lesions.	Time of exposure and material characteristics.
	Purified open SWNT and MWNT	50 µg/ml	Wistar–Kyoto rats	Intravenous administration (suspension in 0.9% saline solution)	(single dose of 0.5 ml)	Accelerated time and the rate of development of carotid artery thrombosis.	Ability to activate platelets.
Pharmacology	<sup>125</sup> I-SWNT (OH)	1.5 µg/mouse	Male KM mice	Intraperitoneal injection, subcutaneous injection, stomach intubation and intravenous injection	Time points from 1 h up to 18 days (single dose of 100 µl)	Distribute in the entire body quickly except for the brain. Accumulate in the bone. Excreted via urine.	Biological behaviour attributed to their compact structure and good biocompatibility.
	[ <sup>111</sup> In] DTPA-CNT	60 and 400 µg/mouse	Female BALB/c mice	Intravenous administration (in PBS)	30 min, 3 and 24 h (single dose of 200 µl)	Not retained in any of the reticuloendothelial system organs. Rapidly cleared from systemic blood circulation via renal excretion. No accumulation was observed. Without any toxic side effects or mortality.	Water-soluble CNT. Biocompatibility. Improved toxicity profile compared with non-functionalised CNT. Low interaction with blood proteins.
Therapeutics	Mono-and bis-derivatized B cell epitope SWNT	Not specified	Female BALB/c mice	Intraperitoneal administration (in Freund's emulsion with ovalbumin)	2 weeks (single dose)	Elicited strong anti-peptide antibody responses with no detectable cross-reactivity to the CNT.	Suggest that CNT do not possess intrinsic immunogenicity.
	Open-ended CNT	5 mg/kg	Male Wistar rats	Intra-small intestinal administration	Time points from 1 to 6 h (single dose)	CNT gave maximum serum levels of erythropoietin. CNT improve bioavailability of erythropoietin.	Attributed to their size and structure (high adsorption area).

À suivre ...