



**HAL**  
open science

## Exemple de structuration de matériaux par des fluides complexes : dispersions et fibres de carbone

Cécile Zakri

► **To cite this version:**

Cécile Zakri. Exemple de structuration de matériaux par des fluides complexes : dispersions et fibres de nanotubes de carbone. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. tel-00279887

**HAL Id: tel-00279887**

**<https://theses.hal.science/tel-00279887>**

Submitted on 15 May 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Habilitation à diriger des recherches

Septembre 2006

Cécile ZAKRI

Centre de Recherche Paul Pascal –CNRS

Université Bordeaux 1



La première partie de ce rapport est un CV condensé. Il est suivi, partie B, de la description de mes activités de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal. La partie C, que précède la liste de publications et de communications orales, concerne mes activités d'encadrement et d'enseignement. Enfin, quelques articles sont joints à la fin du rapport dans la partie E. Ils permettent au lecteur intéressé d'avoir plus de détails et donnent une bibliographie plus complète des travaux décrits.

## Sommaire

<b>Partie A : CV</b>	<b>p.3</b>
<b>Partie B : Description de l'activité scientifique</b>	<b>p.7</b>
<b>Partie C : Liste de publications, communications et brevets</b>	<b>p. 59</b>
<b>Partie D : Encadrement et enseignement</b>	<b>p.71</b>
<b>Remerciements</b>	<b>p.77</b>
<b>Partie E : Copies d'articles</b>	<b>p.79</b>



# Partie A

CV



# Cécile ZAKRI

Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1

36 ans, mariée, deux enfants.

Chercheur au Centre de Recherche Paul Pascal, UPR 8641, Avenue du Docteur Schweitzer,  
33600 Pessac.

tél: (33) 5-5684-5660, Courrier électronique: [zakri@crpp.u-bordeaux.fr](mailto:zakri@crpp.u-bordeaux.fr)

**Domaines de recherche** : fluides complexes, colloïdes, nanomatériaux, matériaux hybrides.

## FORMATION ET DIPLOMES

---

**Licence de Physique** à l'Université de Grenoble, juin 1992.

**Maîtrise de Physique** à l'Université de Grenoble, juin 1993.

**DEA de Physique**, "Science et Structure des Matériaux", Université de Grenoble, juin 1994.

**Doctorat de l'Université de Grenoble**, spécialité "Science et Structure des Matériaux", obtenu en juin 1997. Mention très honorable avec félicitations du jury. Direction : Bruno Berge et Anne Renault.

Titre de la thèse : "*Etude de la fusion-cristallisation de monocouches de 1-alcools à la surface de l'eau : mesures d'élasticité latérale par diffraction des rayons X et par une méthode mécanique*".

## PARCOURS SCIENTIFIQUE DEPUIS 1997

---

**1997-1999** : stage post-doctoral à l'EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Suisse), dans l'équipe du Pr F. Lévy).

*Etude des propriétés de capteur d'oxygène de couches minces de  $TiO_2$  et de  $Nb_2O_5$*  (Synthèse de couches minces par PVD, caractérisations électriques et par diffraction des rayons X).

**1999** : recrutement à l'Université de Bordeaux 1, 31<sup>ème</sup> section (chimie-physique, théorique et analytique).

### Thèmes de recherche :

- Diagrammes de phases de tensioactifs, suspensions colloïdales et systèmes mixtes.
- Dispersions et assemblages de nanotubes de carbone. Nanomatériaux fonctionnels.
- Matériaux hybrides organiques – inorganiques.

# Partie B

## Description des activités de recherche



# Table des Matières

<b>I- Dispersion et mise en forme de nanotubes de carbone .....</b>	<b>13</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
<b>I.1 – Diagrammes de phases de dispersions de nanotubes de carbone.....</b>	<b>15</b>
I.1.a- Observations à basse concentration en CNT.....	17
I.1.b- Observations à haute concentration en CNT : phases concentrées en nanotubes .	18
<b>I.2- Caractérisation des suspensions de nanotubes de carbone par diffusion dynamique de la lumière.....</b>	<b>21</b>
I.2.a- Présentation rapide de la mesure.....	22
I.2.b- Effet des ultrasons sur les dimensions de faisceaux de nanotubes.....	25
<b>I.3- Fibres de nanotubes de carbone : corrélation structure/propriétés .....</b>	<b>29</b>
I.3.a- Introduction.....	29
I.3.b- Etirements à chaud et fibres à très haute ténacité.....	32
I.3.c- Autres fonctionnalités des fibres de nanotubes de carbone.....	37
<b>II- Caractérisation de la croissance d'hybrides organostanniques par diffusion dynamique de la lumière .....</b>	<b>42</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>42</b>
<b>II.1- Quelques mots sur les hybrides organostanniques.....</b>	<b>43</b>
<b>II.2- Suivi du processus de gélification des trois hybrides distanniques par diffusion dynamique de la lumière.....</b>	<b>45</b>
<b>II.3- Tentative d'interprétation du mécanisme de croissance des trois hybrides distanniques : mesures par spectroscopie IR.....</b>	<b>48</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>49</b>
<b>III. Perspectives de recherche.....</b>	<b>51</b>
<b>III.1 Nanotubes de carbone.....</b>	<b>51</b>
III.1.a – Fibres de nanotubes de carbone : vers le transfert technologique .....	51
III.1.b – Formulation et caractérisation des suspensions de nanotubes : suite .....	53
<b>III.2 Inclusion de nanoparticules dans des mésophases .....</b>	<b>55</b>

*Note : Les numéros de références entre crochets dans le texte qui suit correspondent aux articles de la liste de publications (partie C). Les références indiquées par des lettres sont des références à des travaux d'autres auteurs et sont données en bas de page.*

*Cependant, nous précisons que ce rapport ne recense pas de façon exhaustive la littérature des sujets étudiés. Une bibliographie plus complète est disponible dans les listes de références des articles joints à ce résumé d'activités (partie E).*

Durant ma thèse (1994-97) à l'Université Joseph Fourier (Grenoble), j'ai étudié l'élasticité de monocouches d'alcools à la surface de l'eau, en utilisant principalement deux méthodes de caractérisation : la diffraction des rayons X sous incidence rasante (avec de nombreuses expériences sur synchrotron), et la rhéologie de surface. Après mon doctorat, j'ai passé 1 an et demi à l'EPFL (Suisse), où mon travail s'est orienté vers les propriétés de capteurs d'oxygène de couches minces de TiO<sub>2</sub>. Cette période (thèse et post-doctorat) est très marquée par la caractérisation physique des matériaux étudiés, que ce soit à travers la diffraction des rayons X, la rhéologie de surface, les mesures de conductivité électrique, etc.

J'ai obtenu en 1999 un poste de maître de conférences à l'Université de Bordeaux 1 (en 31<sup>ème</sup> section), rattaché pour la recherche au CRPP. Le projet de recherche s'inscrivait dans le cadre de l'utilisation des fluides complexes, des milieux dispersés, pour la mise en forme et la structuration de la matière. Ce poste a constitué pour moi l'occasion d'une mobilité thématique, dans la mesure où, physicienne de formation, je n'avais pas d'expérience en physico-chimie des colloïdes (phases de tensioactifs ou de polymères en solution, suspensions, gels, mousses...), qui est une des forces du CRPP. De 1999 à 2001, j'ai d'abord travaillé sur l'étude de suspensions diluées de rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et sur la possibilité de structurer des matériaux hybrides à base de tensioactifs et de pentoxyde de vanadium en collaboration avec C. Coulon. Ce travail a notamment permis d'établir le premier diagramme de phase de ces systèmes dans les régimes dilués [13]. Il a aussi été sur un plan personnel l'occasion d'acquérir de nouvelles compétences en physico-chimie des colloïdes.

A partir de 2001, j'ai décidé d'orienter mes recherches vers les nanotubes de carbone et leur formulation pour la réalisation de nouveaux matériaux multi-fonctionnels. Il s'agissait à l'époque d'une activité émergente au laboratoire. L'intérêt de plusieurs personnes et le besoin de compétences variées, nous ont conduit à constituer une jeune équipe multidisciplinaire sur la thématique des nanotubes. Cette équipe aujourd'hui rassemble 6 permanents : A. Derré, M. Maugey, A. Pénicaud, P. Poulin, O. Roubeau et moi-même. Ce sujet occupe la principale partie de mon activité de recherche actuelle. J'y contribue comme expliqué par la suite en

apportant mes compétences en physique et en développant des approches de caractérisations pour fabriquer de nouveaux matériaux multifonctionnels, comprendre leur comportement et accroître de façon significative leurs performances. Je me suis particulièrement investie sur la caractérisation des dispersions de nanotubes ainsi que sur la corrélation entre les propriétés structurales et mécaniques des fibres de nanotubes.

En parallèle, j'ai également commencé à m'intéresser aux matériaux hybrides à base de silice, tout d'abord au CRPP, à travers la fabrication de coques de silices mésoporeuses [11]. Les chimistes inorganiciens, qui développent de nouveaux précurseurs, se heurtent à des difficultés pour structurer ces minéraux sous forme d'hydrides et atteindre de nouvelles fonctions. Cela souligne bien les limites des approches empiriques et la nécessité de maîtriser les phénomènes de croissance. Dans le but de mieux comprendre ces phénomènes, depuis début 2004, j'ai entamé une collaboration avec une équipe du LCOO, et l'un des objectifs réside dans le contrôle des mécanismes de croissance et de structuration d'hybrides organostanniques.

Les principaux aspects de ces travaux sont décrits dans les pages qui suivent. Cette description sera suivie d'une présentation de mes perspectives dans ces domaines mais aussi vers d'autres sujets concernant la structuration de systèmes colloïdaux dans des fluides complexes.

# I- Dispersion et mise en forme de nanotubes de carbone

---

Collaborations CRPP : A. Derré, M. Maugey, P. Poulin.

Thèses en co-direction : S. Badaire, P. Miaudet et A. Lucas.

Post-docs : L. Dos-Santos, V. Carrier, V. Aboutanos.

Principales collaborations extérieures : P. Launois (LPS Orsay), J. E. Fischer (U-Penn, Philadelphie, US), M. Pasquali ( Rice Univ., Houston, US), G. Wallace (Wollongong Univ., Australia).

## Introduction

Les nanotubes de carbone (CNT), découverts en 1991, sont des macromolécules aux propriétés exceptionnelles. Ces feuillets graphitiques repliés sous forme d'un tube de 1nm de diamètre et de plusieurs microns de longueur sont, entre autre chose, à la fois très résistants mécaniquement, très bons conducteurs électriques et thermiques, et présentent aussi des propriétés électromécaniques attrayantes. Leur densité, de l'ordre de 1 g/cm<sup>3</sup>, est de plus très réduite.

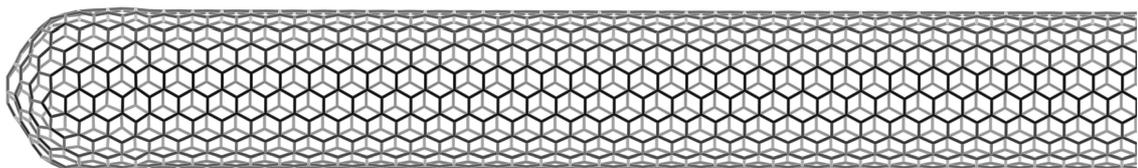


Figure 1 : représentation schématique d'un nanotube de carbone

Ces propriétés font actuellement des CNT l'un des matériaux le plus prometteur pour de nombreuses applications<sup>a</sup> : renfort mécanique dans des composites, matériaux antistatiques, actionneurs, capteurs ultra-sensibles, microélectrodes... Mais la mise en œuvre de ces

---

<sup>a</sup> R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998)

applications bute souvent sur un problème : en effet, les nanotubes bruts, après synthèse en masse, se présentent sous la forme d'une suie peu dense et extrêmement désordonnée, contenant souvent des impuretés catalytiques. Sous cette forme, les nanotubes ne sont pas directement utilisables. Il est nécessaire de les assembler sous des formes d'usage pratique, macroscopique, dans laquelle on va contrôler au mieux l'assemblage et l'alignement des tubes. Très souvent, il va s'agir de disperser les CNT dans des solvants ou dans des matrices, de les fonctionnaliser, de les purifier et les trier, toutes ces étapes s'appuyant sur des compétences de chimistes ou de physico-chimistes, qui ont donc un rôle essentiel à jouer dans la mise en forme des nanotubes.

Compte tenu de l'activité très riche dans ce domaine sur le plan national et international, j'ai accepté avec honneur et grand plaisir, en janvier 2004, l'invitation d'A. Loiseau et de P. Bernier pour coordonner le thème « Chimie » (littéralement « chemical functionalization and dispersability of nanotubes ») du GDR-E « Nano-E », numéro 2756. Dans le cadre de ce GDR-E, nous avons fait en 2004 un premier bilan sur l'importance et le développement de la thématique reliant la chimie aux nanotubes ; le développement de ce thème est notamment lié à des productions en masse de nanotubes croissantes et un intérêt industriel plus marqué ces dernières années. J'ai ensuite pu compléter ce bilan auprès d'industriels (Journée Recherche – Industrie, novembre 2004), de mes collègues du CRPP et d'autres laboratoires universitaires. Il m'a conduit à proposer et prendre en charge l'organisation d'une conférence internationale sur la chimie, la transformation et la manipulation des nanotubes. Cette conférence intitulée « ChemOnTubes 2006 » a eu lieu en avril 2006 à Arcachon. Je remercie au passage la collaboration intensive de mes collègues du CRPP, le laboratoire pour son engagement, ainsi que le GDR-E pour son soutien scientifique et logistique.

« ChemOnTubes 2006 » a été reconnue par les participants comme bienvenue et semblait très attendue par la communauté des chimistes des nanotubes, car peu de conférences existent encore sur la thématique. Les retours très positifs des participants m'ont d'ailleurs encouragée à m'engager pour réorganiser une seconde édition en 2008 qui permettra de cerner l'évolution

et les dernières avancées du domaine. Le succès de ChemOnTubes fut, bien entendu une satisfaction personnelle, mais d'un point de vue plus stratégique et scientifique, il m'a aussi confortée sur les orientations à donner dans mes activités de recherche actuelles et futures.



*Photographie d'une poudre de nanotubes de carbone (multiparois produits par Arkema).*

Mes travaux de recherche liés à cette problématique sont centrés sur trois principaux aspects qui sont décrits plus bas : les diagrammes de phase de dispersions de nanotubes, les caractérisations de nanotubes en dispersion et enfin la réalisation et la caractérisation de fibres de nanotubes.

## **I.1 – Diagrammes de phases de dispersions de nanotubes de carbone**

La dispersion est un thème majeur de la recherche sur les nanotubes de carbone. De nombreux groupes travaillent à l'optimisation de dispersions dans différents solvants. Pour cela, les nanotubes sont le plus souvent fonctionnalisés de façon covalente ou non covalente via l'adsorption de molécules amphiphiles, telles que des tensioactifs ou certains polymères. La connaissance du comportement thermodynamique de ces dispersions est essentielle pour une utilisation ultérieure, dans le but de réaliser des matériaux à base de nanotubes.

Je travaille sur ce thème en étudiant des dispersions stabilisées soit par des tensioactifs, soit par des polymères. Je ne décrirai pas ici les dispersions réalisées avec des copolymères à blocs (il s'agit d'une collaboration avec S. Lecommandoux et J.-F. Lemeins du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques). J'ai choisi de décrire dans ce rapport les principaux résultats concernant les **dispersions concentrées de nanotubes** après un bref rappel de résultats originaux obtenus sur des phénomènes de percolation dans des systèmes stabilisés par des tensioactifs ioniques.

Les tensioactifs en solution forment des micelles qui peuvent induire des interactions attractives dites de déplétion entre des particules colloïdales<sup>b</sup>. Nous avons montré que ces interactions faibles peuvent entraîner la formation d'agrégats jusqu'à un seuil de percolation. Ce travail nous a permis la première quantification expérimentale de l'impact d'interactions attractives sur un phénomène de percolation d'objets anisotropes [7]. Sans entrer dans le détail (on pourra se référer à la référence précédente jointe à ce manuscrit), je dirai qu'à l'aide de ces expériences et d'un modèle simple proposé par C. Coulon, il a été possible de montrer qu'une variation du potentiel d'interaction entre nanotubes de seulement  $10^{-2}kT$  pouvait faire chuter le seuil de percolation de 300%. Cette découverte est non seulement d'intérêt fondamental mais particulièrement importante sur le plan appliqué, dans la mesure où les phénomènes de percolation de nanotubes sont utilisés pour la réalisation de matériaux antistatiques ou le blindage électromagnétique. C'est un des principaux marchés qui tirent aujourd'hui le développement industriel des nanotubes de carbone.

Pour réussir à obtenir des phases concentrées en nanotubes, à cause de ces phénomènes de percolation en suspension, il est difficile d'utiliser un tensioactif. D'autres voies pour obtenir des phases concentrées en nanotubes ont été explorées. Parmi elles, l'utilisation de super-acides (mélange concentré d'acides) a permis de formuler des dispersions contenant

---

<sup>b</sup> J.M. Bonard *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 827 (1997).  
S. Asakura, F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **22**, 1255 (1954).  
H. Wang *et al.*, *Nanoletters* **4**, 1789 (2004).  
J. Bibette, *Journal of Colloid and Interface Science* **147**, 474 (1991).

jusqu'à 10%<sub>wt</sub> de nanotubes (stabilisés par la protonation par les acides)<sup>c</sup>. Nous avons choisi comme alternative d'utiliser d'un polymère adsorbant amphiphile. Parmi les polymères amphiphiles possibles, nous avons opté, dans le cadre de la thèse de S. Badaire et en collaboration avec le groupe de G. Wallace de l'Université de Wollongong en Australie, pour l'ADN dénaturé. Notons que ce polymère "naturel" avait déjà montré son efficacité pour stabiliser les CNT en milieu aqueux<sup>d</sup>.

Les conditions expérimentales (quantités, utilisation des ultrasons) sont très proches de celles utilisées avec des tensioactifs, ce qui prouve le caractère très fortement dispersant de l'ADN dénaturé. A basse concentration en nanotubes, nous pouvons réaliser des suspensions homogènes de nanotubes directement par l'application d'ultrasons. Au-delà de 1%<sub>wt</sub> en nanotubes, il n'est plus possible de réaliser le mélange à l'aide des ultrasons, qui ne sont plus efficaces car la suspension devient trop visqueuse. Nous avons donc opté pour une évaporation contrôlée du solvant à partir de solutions à 1%, sans apport supplémentaire d'énergie mécanique, et donc sans endommagement supplémentaire des nanotubes (comme expliqué plus loin nous avons quantifié l'impact des ultra-sons sur l'endommagement des nanotubes).

### **I.1.a- Observations à basse concentration en CNT**

Quelle que soit la concentration en nanotubes, nous avons pu observer qu'une proportion NT:ADN d'à peu près 1:1 était nécessaire pour obtenir des suspensions homogènes. Cette homogénéité a été observée par microscopie optique. A basse concentration en ADN, des agrégats de taille micrométrique peuvent encore être détectés après le passage aux ultrasons. A une fraction massique en ADN égale ou supérieure à celle en nanotubes, les suspensions sont homogènes. Aucun agrégat ne peut être décelé à la résolution du microscope optique. Par contre, à la différence des tensioactifs comme le sodium dodécyl sulfate (SDS), l'ADN

---

<sup>c</sup> V. Davis *et al.*, *Macromolecule*, **37**, 154 (2004).

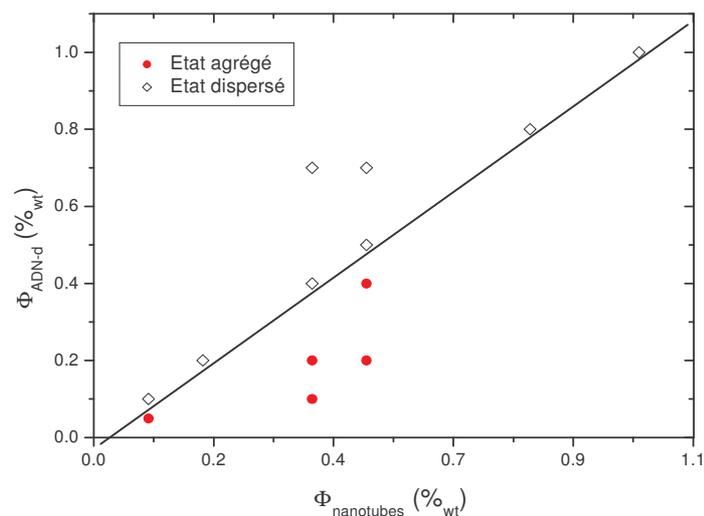
<sup>d</sup> M. Zheng *et al.*, *Nature Mat.*, **2**, 338 (2003).

peut être utilisé à haute concentration sans induire la formation d'agrégats de nanotubes. Du fait de leur caractère absorbant et de l'absence de formation de micelles ils n'induisent pas d'interactions de déplétion.

Les différentes formulations que nous avons réalisées, associées aux observations de microscopie optique, nous ont permis de tracer le diagramme de phases du système [Nanotubes monoparoi / ADN dénaturé / Eau], représenté à la figure 7.

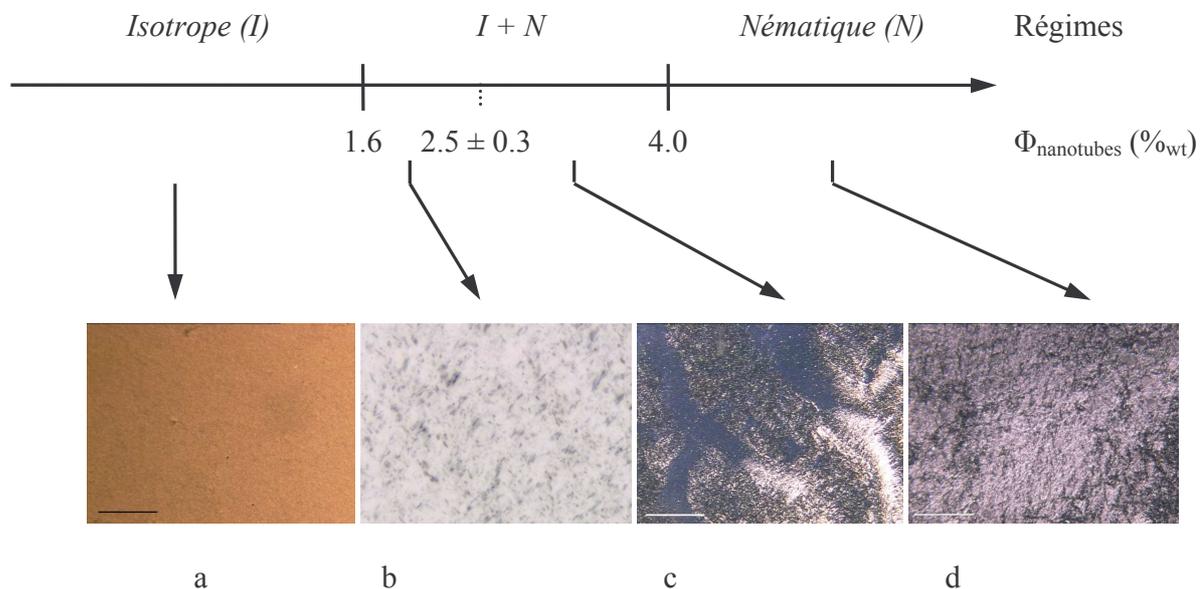
La topologie de ce diagramme, séparé en 2 domaines (état dispersé ou état agrégé) est complètement différente de celle obtenue avec un tensioactif. Ce comportement nouveau nous a donné l'opportunité de nous intéresser à des suspensions plus concentrées en nanotubes, au-delà de 1%<sub>wt</sub>.

Figure 7 : Diagramme de phases du système [Nanotubes monoparoi / ADN dénaturé (ADN-d) / Eau]. Les fractions représentées en ordonnées et abscisses sont massiques. La ligne est un guide pour l'œil séparant les 2 domaines correspondant à l'état agrégé ou à l'état dispersé des nanotubes.



### 1.1.b- Observations à haute concentration en CNT : phases concentrées en nanotubes

En éliminant par évaporation douce et sous contrôle l'eau dans une suspension à 0.7%<sub>wt</sub> en CNT et 0.8%<sub>wt</sub> d'ADN dénaturé, nous avons suivi dans le diagramme précédent une parallèle à la ligne de transition de phase qui sépare les domaines agrégé et dispersé. Nous avons suivi l'évolution des dispersions par microscopie optique entre polariseurs croisés, comme l'illustrent les photos de la figure 8.



*Figure 8 : Représentation schématique des différents régimes observés selon la concentration en nanotubes. Tant que la concentration est inférieure à 1.6 %wt, la dispersion est optiquement isotrope (a). A partir de 1.6 %wt, des agrégats biréfringents apparaissent au sein des dispersions (b). Leur nombre augmente jusqu'à  $2.5 \pm 0.3$  %wt, concentration à partir de laquelle ils s'assemblent en domaines d'orientation commune et en coexistence avec une phase isotrope contenant encore quelques petits domaines (photo en contraste négatif afin de mieux révéler les petits domaines de phase nématique) (c). Au-delà de 4 %wt, seule une phase optiquement anisotrope peut être observée (d).*

A environ 1.6 %wt, des clichés de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés révèlent la présence de petits agrégats optiquement anisotropes. Comme nous pouvons le voir sur la figure 8b, il semble en fait que ces agrégats de fagots de nanotubes soient des domaines de phase nématique : les fagots de nanotubes s'associent en petits domaines possédant une orientation privilégiée, décelables entre polariseurs croisés. Par la suite, plus la concentration augmente et plus le nombre et la taille de ces domaines augmentent. Ils sont en coexistence avec une phase isotrope plus diluée en nanotubes (figure 8c). Ce régime diphasique s'étend jusqu'à une concentration d'environ 4 %wt. A partir de cette concentration, la phase isotrope disparaît pour ne laisser place qu'à la seule phase ordonnée. Les clichés de microscopie optique entre polariseurs croisés présentés à la figure 8 montrent une texture caractéristique qui peut être attribuée à la présence d'une phase nématique.

Il s'agit, à notre connaissance, des premières phases nématiques de nanotubes de carbone non fonctionnalisés dans l'eau. Notons que contrairement au cas de nanotubes stabilisés avec un tensio-actif, ici les interactions entre les tubes sont de nature purement répulsive. D'après le modèle d'Onsager<sup>e</sup>, des objets fortement anisotropes, monodisperses de longueur  $L$  et de diamètre  $d$ , et soumis à des interactions cœur dur présentent une transition isotrope-nématique avec une plage de coexistence comprise entre deux fractions volumiques  $\Phi_1 = 3.34 d/L$  et  $\Phi_2 = 4.48 d/L$ . Dans notre cas, en considérant une densité de  $1.3 \text{ g.cm}^{-3}$  pour des fagots de nanotubes monoparoi, la séparation de phases débute à une fraction volumique  $\Phi_A = 1.2 \text{ \%vol}$  et se termine à  $\Phi_B = 3.1 \text{ \%vol}$  en laissant la place à la seule phase anisotrope. Le régime isotrope-nématique est plus étendu que ce que prédit Onsager. Différents auteurs, parmi lesquels notamment Flory et Lekkerkerker<sup>f</sup>, ont montré que la polydispersité des particules en suspension est source d'élargissement de ce régime. Nous pensons donc que nos dispersions développent une séparation de phases sur une plus large gamme à cause de la polydispersité des nanotubes au sein des dispersions.

A partir des expressions d'Onsager délimitant le domaine diphasique, nous pouvons déduire des informations concernant les rapports d'anisotropie des nanotubes en suspension. Il semblerait donc en première approximation que, dans le système que nous avons formulé, les rapports d'anisotropie des fagots de nanotubes soient compris entre 140 et 280. Ces valeurs s'accordent raisonnablement avec ce qui est couramment présenté dans la littérature et avec les résultats de diffusion dynamique de la lumière ou de rhéologie présentés plus loin.

Les études que je mène autour des dispersions de nanotubes, mais aussi la littérature importante dans ce domaine, démontrent une grande richesse de comportements, selon le dispersant utilisé, les concentrations en nanotubes et, même si cela n'est pas présenté ici, le type de nanotubes utilisé. Comme décrit dans la partie concernant mes perspectives de

---

<sup>e</sup> L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).

<sup>f</sup> P. Flory, A. Abe, *Macromol.*, **11** (6), 1119 (1978).

H. N. Lekkerkerker *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **80** (7), 3427 (1984).

recherche, il reste des questions importantes à éclaircir, et le transfert de ces dispersions vers des matériaux suscite actuellement un fort engouement pour le développement d'applications.

## **I.2- Caractérisation des suspensions de nanotubes de carbone par diffusion dynamique de la lumière**

La dispersion des nanotubes de carbone est, dans beaucoup de cas, le point de départ de leur mise en forme. Il est donc critique de pouvoir caractériser les nanotubes dans leur état dispersé. Hors, cette caractérisation n'est pas aisée. Les techniques de microscopie électronique et à champ proche ne donnent que des informations locales, et habituellement pour des échantillons séchés<sup>§</sup>. Les techniques de spectroscopie peuvent donner des informations précieuses sur le diamètre des nanotubes mais ne disent rien sur leur longueur. La microscopie optique ne permet que des caractérisations qualitatives et ne donnent pas d'information sur les nanotubes à l'échelle individuelle.

Pour qualifier les dispersions et surtout tenter d'estimer leurs longueurs en dispersion, j'ai proposé dans la thèse de S. Badaire d'utiliser la diffusion dynamique de lumière. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser des particules nanométriques en dispersion. Cependant, jusqu'à nos premiers travaux en 2003 son utilisation n'avait pas été rapportée pour la caractérisation des nanotubes. Ce retard à l'utilisation de la diffusion de lumière était due, selon moi, à deux principaux obstacles : les nanotubes sont longtemps restés des systèmes contenant beaucoup d'impuretés, ce qui est très gênant pour la diffusion de lumière, et sur un plan purement technique les nanotubes absorbent fortement dans le visible ce qui nécessite certaines précautions expérimentales pour obtenir des résultats fiables et reproductibles. Les premiers travaux de S. Badaire que j'ai encadrés sur ce thème, avec le précieux soutien technique de M. Maugey, ont permis d'établir des procédures de mesures qui

---

<sup>§</sup> J. Chen *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2525 (2001).

O. Regev *et al.*, *Adv. Mat.*, **16** (3), 248 (2004).

sont utilisés presque de façon routinière pour les différents sujets de l'équipe nanotubes.

Parmi les exemples les plus importants, nous l'utilisons notamment pour étudier :

- L'impact des ultrasons sur la longueur des nanotubes en dispersions
- La compréhension des diagrammes de dispersions de nanotubes
- L'optimisation de nanotubes pour la réalisation de composites et de fibres
- La compréhension de propriétés mécaniques et électriques de fibres de nanotubes.

L'utilisation de la diffusion de lumière pour les nanotubes est aussi une de nos contributions importantes dans plusieurs collaborations avec d'autres équipes (Univ. Wollongong, LCPO Bordeaux, Trinity College Dublin). Enfin, elle constitue une des techniques centrales des travaux que nous avons initiés avec la société Arkema sur les dispersions et les fibres de nanotubes. Sur un plan industriel, les techniques de caractérisation sont aujourd'hui critiques pour qualifier et standardiser les nanotubes. La diffusion de lumière est déjà utilisée pour la qualification industrielle d'autres particules colloïdales et nous espérons que nos efforts pour son adaptation aux nanotubes pourront éventuellement aider à son utilisation comme étape d'une procédure de qualification des nanotubes.

### **1.2.a- Présentation rapide de la mesure**

Le schéma de la figure 3 décrit le montage utilisé pour les expériences de diffusion dynamique de la lumière. Dans le cas des nanotubes de carbone, particules optiquement anisotropes, il peut être utile d'utiliser un polariseur dans le faisceau diffusé de vecteur d'onde  $\vec{k}_f$ , de telle sorte qu'il soit croisé par rapport à la polarisation verticale du faisceau incident. La polarisation du faisceau diffusé reçu au niveau du détecteur est ainsi horizontale. On parle alors de diffusion dynamique dépolarisée de la lumière (DDLDS).

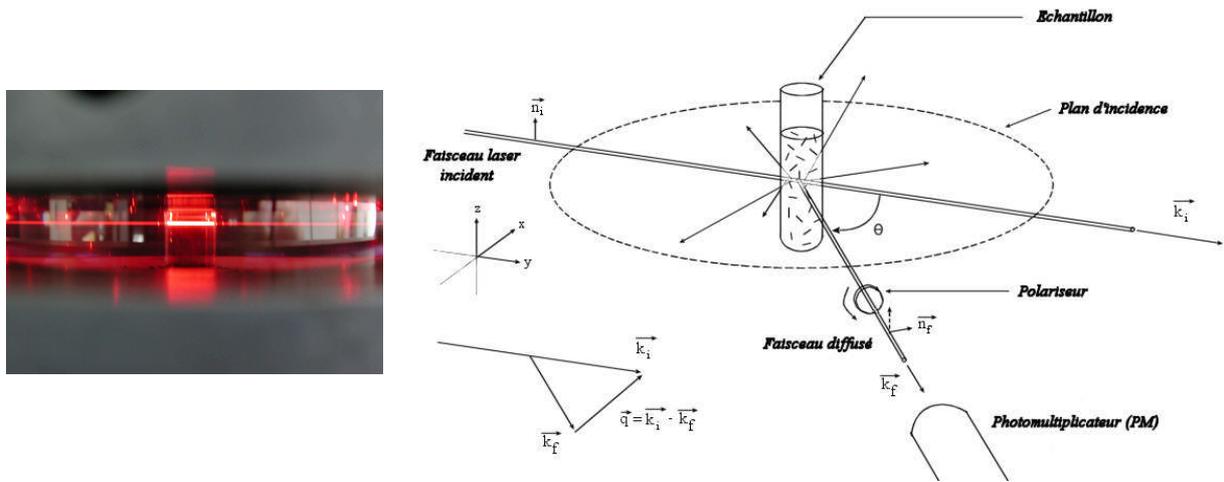


Figure 3 : Photo et représentation schématique du montage de diffusion de la lumière. La position du détecteur (PM) par rapport au faisceau incident définit un angle de diffusion  $\theta$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est défini par la géométrie :  $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ . Il a pour norme  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ , où  $n$  est l'indice de réfraction du solvant dans l'échantillon et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

Plusieurs études sur des particules de symétrie cylindrique, rigides et optiquement anisotropes ont été rapportées dans la littérature, mais, la plupart du temps, dans la limite de particules de faible taille ou de faible rapport d'aspect. Dans le cas des nanotubes de carbone, leur longueur  $L$  est supérieure à l'inverse  $q^{-1}$  du vecteur d'onde de diffusion. En conséquence, pour décrire ces macromolécules longues, rigides, et optiquement anisotropes, nous avons choisi d'utiliser le modèle développé par Maeda et Saitô<sup>h</sup> pour de tels systèmes. Dans ces publications, les auteurs s'intéressent à la distribution spectrale de l'intensité diffusée par les particules. En conséquence, dans le développement des équations établies par les auteurs, nous avons éliminé la transformée de Fourier qui leur permet de passer d'une analyse temporelle à une analyse spectrale. On pourra trouver l'équation que nous avons utilisée en « supporting online information » de notre publication dans Langmuir [9]. Grâce à ce modèle,

<sup>h</sup> Maeda H., Saitô N., *J. Phys. Soc. Japan*, **27** (4), 984 (1969).  
Maeda H., Saitô N., *Polymer J.*, **4** (3), 309 (1973)

nous avons pu analyser les fonctions d'autocorrélation de suspensions de CNT et en déduire les coefficients de diffusion translationnels et rotationnels (figure 4) de ces particules, et par suite leur longueur et leur diamètre.

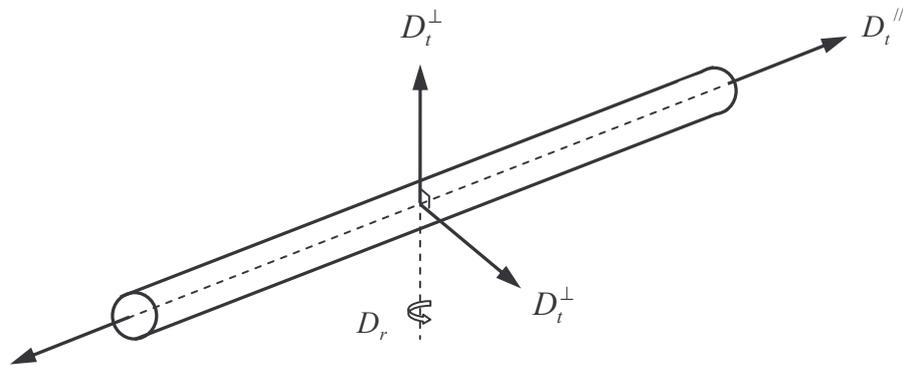


Figure 4 : Représentation schématique des différents mouvements de diffusion possibles d'un nanotube. Le modèle ne tient pas compte de la rotation selon l'axe principal du nanotube, uniquement de celle perpendiculaire à l'axe.

La figure 5 est la fonction d'autocorrélation obtenue pour une suspension ayant subi 30 minutes d'ultrasons à une puissance de 20 W. On constate que le modèle (ligne en rouge) s'adapte très bien aux données expérimentales.

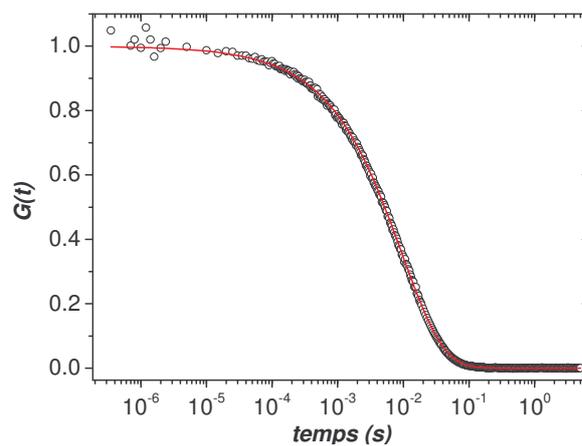


Figure 5 : Fonction d'autocorrélation obtenue à  $\theta = 30^\circ$  pour une dispersion homogénéisée pendant  $t_s = 30$  min à une puissance de  $P = 20$  W. La ligne solide et rouge représente l'adaptation des données expérimentales par le modèle théorique

Les premières études de mise au point furent les plus délicates car il s'agissait d'établir les conditions expérimentales optimales et le degré d'approximation possible pour l'analyse des données. Il a donc été dans un premier temps nécessaire de tester différentes formulations à différentes concentrations, pour diverses puissances d'intensité lumineuse du laser. Cette optimisation nous a permis de cerner les conditions qui nous permettent d'éviter les complications dues à la diffusion multiple, à la convection thermique due à l'absorption optique des nanotubes tout en préservant un bon rapport signal sur bruit. Enfin, l'utilisation du modèle de Maeda et Saito est le plus complet développé actuellement. Nous avons tenu compte des effets hydrodynamiques dits « des extrémités » et de l'anisotropie des coefficients de diffusion translationnels. Par la suite, nous avons pu remarquer que l'utilisation de modèles plus simples pouvait suffire pour l'analyse de nombreux échantillons car l'anisotropie des nanotubes en dispersion est souvent moins grande que celle des mêmes nanotubes après synthèse. Cela provient de leur endommagement par les ultrasons lors de la dispersion. D'ailleurs, comme exposé plus bas, la diffusion de lumière nous a permis de quantifier ce phénomène. De plus, lorsque le diamètre des nanotubes est connu et relativement uniforme, comme c'est le cas pour certains échantillons de nanotubes multiparois, il n'est pas nécessaire de travailler en mode dépolarisé. Cela permet un gain de temps appréciable expérimentalement pour l'acquisition des signaux et une simplification dans le traitement des données.

### **I.2.b- Effet des ultrasons sur les dimensions de faisceaux de nanotubes**

Afin de désenchevêtrer les nanotubes très fortement liés entre eux par des interactions de Van der Waals, la préparation d'une dispersion nécessite couramment l'utilisation d'ultrasons. Pour obtenir une dispersion homogène, le temps de passage aux ultrasons est variable, selon le type de nanotubes et la concentration. Les ondes de chocs provoquées par les ultrasons dans la suspension induisent localement des températures et pressions énormes. On comprend aisément que ces conditions aient une action érosive sur des surfaces solides et

par extension sur celle des nanotubes. Des études réalisées sur des dispersions de nanotubes ont décrit l'endommagement que provoquent les ultrasons aux nanotubes<sup>i</sup>.

Nous avons alors étudié de façon approfondie ce phénomène à l'aide de la diffusion de lumière. A puissance donnée, l'effet de la durée d'ultrasons subie est très important, comme l'attestent les courbes de la figure 6, à la fois sur la longueur et sur le diamètre des fagots de CNT. On constate principalement une diminution du diamètre et de la longueur. De plus, les valeurs obtenues aux différents angles de diffusion semblent se resserrer lorsque l'on augmente la durée d'ultrasons. Exactement les mêmes constatations ont été faites en changeant la puissance des ultrasons de 20 à 40 W.

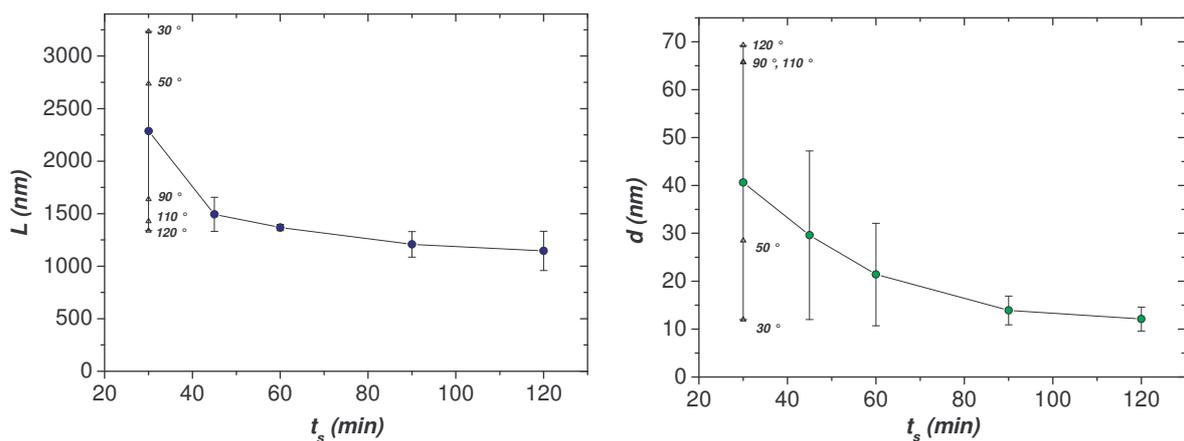


Figure 6 : Variation de la longueur  $L$  et du diamètre  $d$  des fagots de nanotubes en fonction de la durée d'application des ultrasons (à puissance constante,  $P = 20$  W). Les barres délimitent les résultats obtenus pour les angles de diffusion  $\theta$  allant de 30 à 120°. Par souci de clarté, seuls les points obtenus à  $t_s = 30$  min sont indiqués.

Les expériences de diffusion dépolariée de la lumière présentées ici sont réalisées à 20 °C sur des suspensions très diluées, à  $1.7 \cdot 10^{-3}$  %<sub>wt</sub>, en CNT (par dilution des suspensions originales), à l'aide d'un laser à 650 nm de longueur d'onde. A cette longueur d'onde, l'absorption de la suspension de nanotubes est limitée, et nous travaillons en plus à une faible puissance du laser (<100 mW). De fait, les expériences nécessitent de travailler avec des

<sup>i</sup> K. L. Lu *et al.* Carbon, **34**, 814 (1996).

suspensions très propres, exemptes de toute poussière. Les nanotubes utilisés pour cette étude étaient des nanotubes monoparois de type Hipco (Carbon Nanotech Inc., lot #R0217) que nous avons purifiés afin d'éliminer les particules catalytique de fer présentes<sup>j</sup>. Ces nanotubes, comme la plupart des nanotubes monoparois, ne sont pas individuels dans la poudre, mais assemblés entre eux sous forme de fagots de plus ou moins gros diamètre<sup>k</sup>.

Nous avons résumé les résultats obtenus dans le tableau 1 qui suit.

$t_s$ (min)	<i>Puissance appliquée</i>			
	20 W		40 W	
	Longueur (nm)	Diamètre (nm)	Longueur (nm)	Diamètre (nm)
15			1156 ± 192	37.9 ± 5.4
30	2286 ± 948	40.6 ± 28.6	926 ± 155	30.7 ± 6.5
45	1494 ± 163	29.6 ± 17.6		
60	1368 ± 30	21.4 ± 10.7	863 ± 38	9.7 ± 3.0
90	1208 ± 121	13.9 ± 3.0	895 ± 34	3.8 ± 1.1
120	1146 ± 187	12.1 ± 2.5	822 ± 83	2.9 ± 0.7

**Tableau 1 :** Influence de la durée d'application  $t_s$  des ultrasons et de leur puissance sur les dimensions de fagots de nanotubes de carbone en suspension.

Les variations de longueur et de diamètre à 20 W de puissance d'ultrasons (entre L=2,3 µm et d=40 nm pour 30 minutes d'ultrasons et L=1 µm et d=12 nm pour 2 heures d'ultrasons), s'accordent bien avec rapports d'aspect généralement décrits dans la littérature<sup>l</sup>. La diminution de la taille des faisceaux est plus rapide à plus haute puissance. On constate

<sup>j</sup> I. W. Chiang *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8297 (2001)

<sup>k</sup> A. Thess *et al.*, *Science* **273**, 483 (1996)

<sup>l</sup> M. Islam *et al.*, *Nanolett.* **3**, 269 (2003).

R. Saito *et al.*, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).

M. Cadek *et al.*, *Nanolett.*, **4**, 353 (2004).

J. Liu *et al.*, *Science* **280**, 1253 (1998).

qu'une longue durée d'application des ultrasons à faible puissance peut être suffisante pour couper les fagots en longueur tout en limitant leur division dans le sens du diamètre. Enfin, les mesures à différents angles nous ont permis de noter que la distribution de taille dans les dispersions s'affine lorsque l'on augmente la durée ou la puissance d'ultrasons.

Indiquons, pour finir, que pour tester la validité des mesures, nous avons étudié des échantillons de dispersions de nanotubes individuels monoparois préparées au LCVN dans l'équipe d'E. Anglaret. Cette équipe avait démontré par spectroscopie Raman l'individualisation des nanotubes. Les expériences de diffusion de lumière ont été en accord avec les études d'E. Anglaret *et al.*, ce qui nous a conforté sur l'efficacité et l'intérêt de cette technique.

A titre d'exemple, nous avons montré l'impact que peut avoir les dimensions des nanotubes sur les propriétés d'un matériau. Il s'agit de fibres que nous étudions au laboratoire. Nous avons réalisé des fibres avec des nanotubes, en passant des échantillons fabriqués avec des faisceaux les plus longs aux plus courts du tableau 1. La conductivité électrique pour des fibres préparées exactement dans les mêmes conditions varie de façon dramatique et plus précisément de presque trois ordres de grandeur. Pour des conditions d'homogénéisation sévères, et par conséquent pour des fagots courts et fins, la résistivité des fibres est de 310  $\Omega$ .cm. A l'opposé, des conditions plus douces conduisent à des fagots plus longs et plus gros, et à une résistivité de seulement 0.5  $\Omega$ .cm. Les fibres filées à partir de fagots longs et épais possèdent donc une bien plus basse résistivité électrique. Nous pensons que la conductivité dans les matériaux composites à base de nanotubes est limitée par les contacts entre fagots. En effet, nous pensons que des fagots longs et facettés induisent moins de contacts, qui sont par ailleurs moins résistifs, comparé aux fagots courts et fins. Ceci pourrait expliquer pourquoi des fibres à base de fagots de nanotubes longs et épais présentent une bien plus basse résistivité électrique (*thèse de S. Badaire et article de P. Miaudet et al. en cours de rédaction*).

Une des principales raisons de l'intérêt envers les nanotubes est leur potentiel pour la production de matériaux à hautes performances. Les résultats présentés ici illustrent l'importance critique du contrôle de la longueur et du diamètre des nanotubes pour les propriétés électriques des fibres. Néanmoins, d'autres propriétés comme les propriétés mécaniques, électromécaniques, ou électrochimiques des fibres, mais aussi plus généralement de films et composites devraient aussi être fortement influencées par de tels facteurs.

Nous constatons donc à travers cette étude que la diffusion dynamique de la lumière est une technique performante pour la mesure in-situ des dimensions des nanotubes dans un solvant. Elle pourrait par conséquent devenir une technique intéressante pour la standardisation des dispersions et le développement de futures applications à base de nanotubes. Cependant, la diffusion de lumière impose des conditions de travail un peu délicates, notamment des suspensions parfaitement propres, exemptes de poussière. Cette contrainte, qui pose parfois problème avec certaines dispersions, nous a poussé à mettre au point très récemment un autre moyen de caractérisation, qui est décrit dans la partie "perspectives" de ce manuscrit.

### **I.3- Fibres de nanotubes de carbone : corrélation structure/propriétés**

#### **I.3.a- Introduction**

Les propriétés mécaniques des nanotubes sont exceptionnelles<sup>m</sup>, avec des modules d'Young de l'ordre de 1 Tpa et une contrainte à la rupture de 50 Gpa, qui dépasse tous les matériaux connus à ce jour. En comparaison, les fibres commerciales les plus résistantes produites sont des fibres de carbone dont la contrainte à la rupture est de 6.4 GPa (Toray T1000G®). Mais les matériaux macroscopiques à base de nanotubes réalisés à ce jour sont loin

---

<sup>m</sup> M. J. Treacy *et al.*, *Nature*, **381**, 678 (1996)  
E. W. Wong *et al.*, *Science*, **277**, 1971 (1997)  
D. Walters *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (25), 3803 (1999)  
M.-F. Yu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (24), 5552 (2000).

des performances espérées. Une des raisons tient dans l'alignement seulement partiel des tubes dans ces matériaux. Plusieurs études expérimentales, dont celle de B. Vigolo *et al.* en collaboration avec P. Launois et son équipe du LPS à Orsay, ont montré que les propriétés mécaniques des matériaux à base de nanotubes augmentent avec l'alignement de ces derniers. Des prédictions théoriques de Liu et Kumar<sup>n</sup> (figure 8), avec lesquelles nos résultats s'accordent, laissent de plus envisager une grande marge de progression, pour peu que l'on puisse réduire l'orientation des nanotubes de quelques degrés supplémentaires.

De très nombreuses approches ont été proposées dans la littérature pour réaliser des matériaux fortement chargés en nanotubes orientés de façon préférentielle. Parmi ces approches et en analogie avec les fibres polymères traditionnelles, la réalisation de fibres de nanotubes est une des plus efficaces.

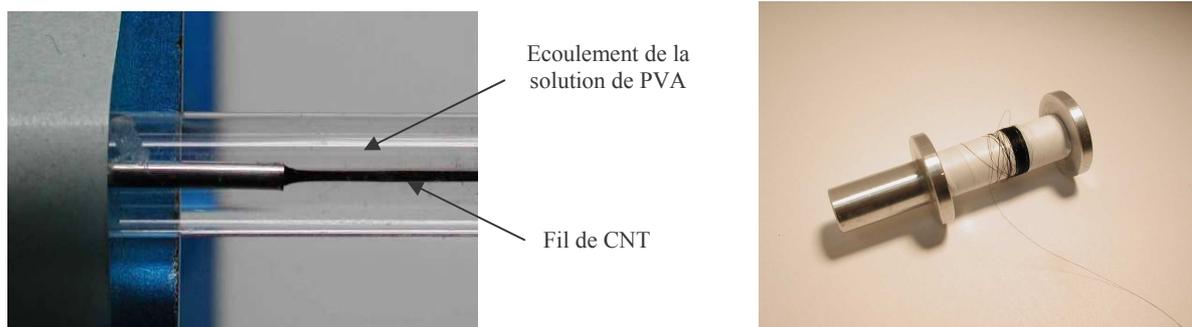
Au CRPP, P. Poulin et collaborateurs, dès 2000, ont proposé un moyen d'assembler les nanotubes sous forme d'une fibre macroscopique<sup>o</sup> pouvant contenir de 20 à 100% de nanotubes. Le procédé est particulièrement simple. Il s'agit de réaliser, tout d'abord, une suspension de nanotubes dans de l'eau : les nanotubes étant hydrophobes, l'emploi d'un agent amphiphile et d'ultrasons est nécessaire. Notons cependant que très récemment nous venons de réaliser, dans le cadre de la thèse de P. Miaudet, de toutes nouvelles fibres à partir de nanotubes oxydés et dispersés sans tensioactifs [3], voire encore des fibres à partir de solutions de sels de nanotubes développés par une méthode de dissolution inventée au laboratoire par A. Pénicaud<sup>p</sup>. Dans une deuxième étape, la dispersion est injectée dans l'écoulement d'une solution de polymère coagulant, l'alcool polyvinylique (ou PVA) qui vient s'adsorber sur et entre les tubes et provoque leur aggrégation.

---

<sup>n</sup> T. Liu *et al.*, *Nanolett.*, **3**, 647 (2003).

<sup>o</sup> B. Vigolo. *et al.*, *Science* **289**, 1331 (2000).

<sup>p</sup> A. Pénicaud, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8-9, (2005).



*Figure 7 : à gauche - injection d'une dispersion et formation de la fibre de CNT dans la solution de polymère. à droite- bobine d'une dizaine de mètres de fibre séchée (diamètre 30 $\mu$ m).*

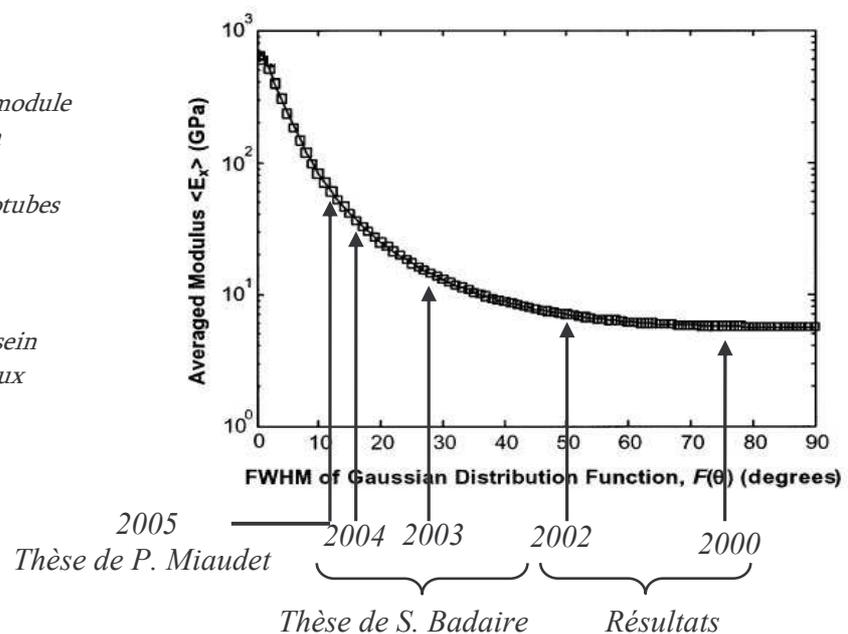
L'écoulement de la solution de polymère induit un cisaillement qui suffit à aligner les nanotubes sous forme d'un fil de taille macroscopique. Ce fil, une fois extrait du polymère et séché, donne une fibre faisant entre 10 et 100 microns de diamètre, aisément manipulable (figure 7).

Le procédé simple décrit ci-dessus permet donc de fabriquer un fil composite contenant des nanotubes de carbone et du PVA. Nous verrons dans la suite que ce fil possède des qualités mécaniques tout à fait intéressantes, qui ont notamment conduit la DGA à financer la thèse de P. Miaudet depuis octobre 2004. Les propriétés décrites plus loin sont le fruit de plusieurs années d'amélioration. Je présenterai par la suite mon apport spécifique dans ce travail, à travers le co-encadrement de 3 thèses consécutives sur le sujet, 2 étant encore en cours.

En filant la suspension de nanotubes dans l'écoulement d'une solution de polymère, sans autre forme de traitement, nous obtenons des fibres composites dans lesquelles l'alignement des nanotubes est assez mauvais. Nous avons donc cherché, que ce soit durant la thèse de S. Badaire, puis dans celle de P. Miaudet à développer des moyens d'améliorer cette orientation. Deux voies ont été explorées: la première voie a consisté à étirer la fibre en voie humide, c'est-à-dire dans en solution. J'ai choisi de ne pas insister sur cette méthode qui a permis une amélioration notable de l'orientation des nanotubes et des propriétés mécaniques, sans toutefois donner de résultats suffisants pour encore réaliser des fibres compétitives avec

les meilleures fibres hautes performances aujourd'hui disponibles. La deuxième voie, inspirée de technologies du textile et des fibres, a consisté à étirer la fibre composite à chaud. S. Badaire avait initié ce traitement à la fin de sa thèse, mais c'est P. Miaudet qui l'a développé et perfectionné depuis le début de la sienne. C'est cette dernière étude, qui a permis d'obtenir de meilleurs résultats, que nous allons décrire dans ce manuscrit, en insistant sur la corrélation entre les traitements, les performances mécaniques et la structure des fibres.

*Figure 8 : Evolution théorique du module d'Young de fibres de nanotubes en fonction de leur orientation (FWHM = 2 x orientation des nanotubes par rapport à l'axe de la fibre), selon Liu et Kumar. Les dates indiquent les évolutions sur l'orientation des nanotubes au sein des fibres depuis le début des travaux en 2000.*



### I.3.b- Etirements à chaud et fibres à très haute ténacité

Cette voie consiste à étirer une fibre de nanotubes de carbone dans un flux d'air chaud, entre la température de transition vitreuse et la température de fusion du PVA. D'après un travail très récent (stage de licence de F. Mondiot), il semble que la température optimale soit d'ailleurs plutôt proche de la température de fusion du polymère, en l'occurrence 180°C. Avec cette méthode, la fibre peut être étirée jusqu'à plus de 800%. Nous allons voir que ce traitement change complètement les propriétés des fibres.

Nous réalisons des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) afin de déterminer la structure des fibres, et parallèlement des mesures mécaniques. Comme cela avait déjà été montré dans des études précédentes, les rayons X permettent de déduire l'alignement des nanotubes et son amélioration avec un étirement humide ou à chaud. Cependant, les travaux récents de la thèse de P. Miaudet ont été principalement axés sur l'étirement à chaud pour améliorer d'autres facteurs structuraux à savoir l'alignement et la cristallinité du polymère qui lie les nanotubes. Les mesures mécaniques, réalisées en traction, permettent de déterminer le module d'Young, la contrainte et l'allongement à la rupture de la fibre, ainsi que sa ténacité, grandeur qui nous intéresse tout particulièrement. La ténacité  $T$  d'un matériau est l'énergie qu'il peut absorber à sa rupture : elle est égale à l'aire sous la courbe de traction divisée par la masse volumique du matériau (unité de  $T$  : J/g).

La figure 11 présente les résultats obtenus sur des fibres de nanotubes monoparois (Elicarb, Thomas Swan). La colonne de gauche montre les spectres de diffusion X enregistrés sur le détecteur bi-dimensionnel (montage Nanostar – Bruker). La colonne de droite montre les courbes de traction correspondantes. Ainsi, en (a) et (c), on observe la structure et les propriétés mécaniques d'une fibre "brute", c'est-à-dire non traitée. L'aire sous la courbe de traction est très grande et donne une ténacité record de 870 J/g. C'est, à ce jour, la valeur la plus élevée jamais obtenue pour un matériau, y compris si on la compare avec les fibres obtenues par l'équipe de R. Baughman avec le même procédé que celui développé à Bordeaux<sup>9</sup>. Par contre, une telle fibre s'allonge énormément sous contrainte, jusqu'à 430%. Ceci n'est pas souhaitable pour les applications en protection balistique, dans le cadre de la thèse financée par la DGA. Si on réalise un tracé de la distribution d'intensité au vecteur d'onde caractéristique des chaînes de PVA (en suivant l'anneau diffus sur la figure 12 (a)), un ajustement par une fonction gaussienne nous permet de déterminer que ces chaînes ne sont orientées que de  $\pm 27^\circ$  par rapport à l'axe de la fibre. Même s'il est difficile ici de mesurer le

---

<sup>9</sup> A. B. Dalton *et al.*, *Nature* **423**, 703 (2003).

signal des nanotubes (il est faible), nous savons, grâce à des études antérieures<sup>†</sup> que leur orientation est proche de celle du PVA, c'est-à-dire assez médiocre dans cette fibre pourtant très tenace.

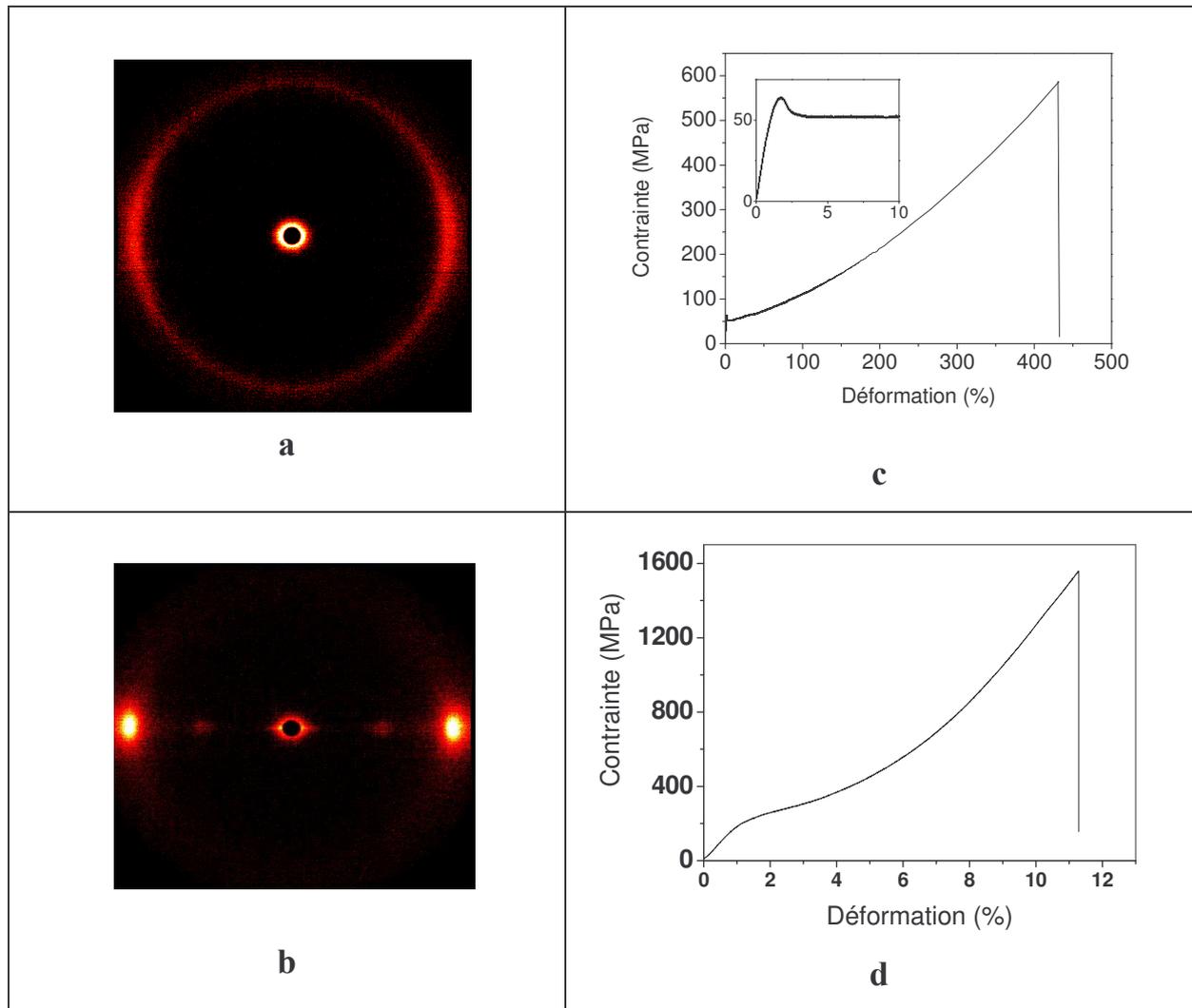


Figure 12 : **(a)** Spectre bi-dimensionnel aux rayons X d'une fibre "super-tenace". L'anneau de diffusion relativement large indique une orientation des chaînes de PVA de  $\pm 27^\circ$  **(b)** Similaire à **(a)**, mais pour une fibre étirée à chaud. Les deux spots reflètent une meilleure cristallinité et un meilleur alignement des chaînes de PVA:  $\pm 4.3^\circ$ . **(c)** Courbe de tension de la fibre "super tenace". La ténacité est de 870J/g et la contrainte à la rupture atteint 430%. Courbe zoomée : mêmes données à faible déformation. **(d)** Similaire à **(c)** mais pour la fibre étirée à chaud. La contrainte à la rupture est de 1.6GPa, la ténacité 55J/g. Elle est plus faible qu'en **(c)** mais l'énergie absorbée à faible déformation est beaucoup plus importante. Ces données sont obtenues avec des fibres filées à partir de nanotubes Elicarb.

<sup>†</sup> P. Launois *et al.*, *J. of Nanosci. and Nanotech.*, **1**, 125 (2001).

Après traitement thermique, tout est différent. On observe sur le spectre (c) deux spots correspondant au signal des chaînes de PVA, ce qui indique une bien meilleure cristallinité et une bien meilleure orientation de celles-ci. Nous avons déterminé une orientation à  $\pm 4,3^\circ$  du polymère. On voit également les deux spots correspondant au vecteur d'onde des nanotubes. Ceux-ci sont légèrement moins bien alignés, avec une orientation de  $\pm 9^\circ$ . La figure (d) montre un comportement mécanique complètement différent de (c) : une contrainte à la rupture beaucoup plus élevée (1600 Gpa, contre 700 pour la fibre "brute" en (c)), un module d'Young très augmenté (45 Gpa contre 9 Gpa en (c)), pour un seuil de rupture très diminué, puisqu'il est de 11%. Cette fibre traitée thermiquement présente une très bonne ténacité de 55 J/g associée à un faible allongement à la rupture.

Elle s'avère potentiellement intéressante maintenant pour les applications balistiques, puisqu'elle se compare aux caractéristiques des fibres polyaramide de Kevlar®, actuellement utilisée dans les gilets pare-balle. Cette fibre industrielle, développée depuis 40 ans, atteint une ténacité de 35 J/g pour une déformation n'excédant pas 3%. Notons simplement ici que sa structure est très différente de celle des fibres de nanotubes. La fibre Kevlar® est une fibre composée de 100% de chaînes polyaramide parfaitement cristallines et parfaitement alignées. La fibre de nanotubes décrite ici est une fibre composite, dont la structure s'apparenterait plus à celle de la soie d'araignée, autre matériau "super tenace" et naturel, produit de plus de 150 millions d'années d'évolution<sup>s</sup> (figure 13).

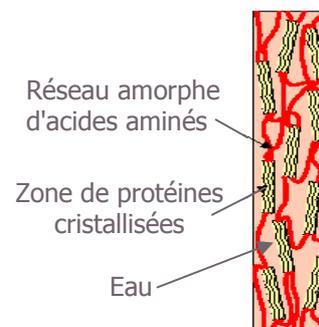


Figure 13 : schéma de la structure de la soie d'araignée

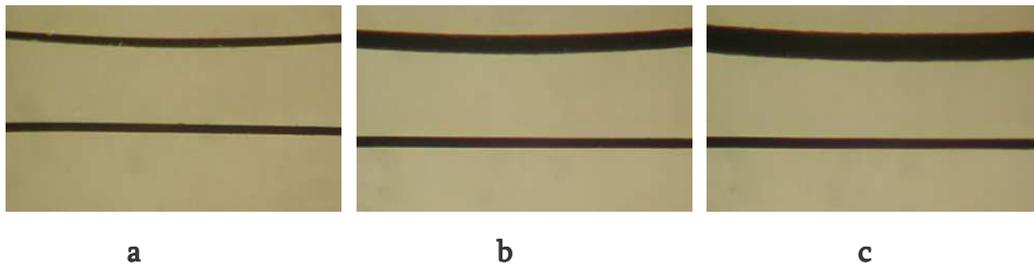
<sup>s</sup> C. Craig and C. Riekkel, *Comparative Biochemistry and Physiology* **133**, 493 (2002).  
 C. Riekkel *et al.*, *Macrom.* **32**, 4464 (1999).  
 C. Riekkel *et al.*, *Biomacrom.* **1**, 622, (2000).  
 Y. Termonia, *Macrom.* **27**, 7378 (1994).

Notons que ces résultats très encourageants ont pu être reproduits avec des nanotubes multiparois (MWNT Arkema). Dans la perspective d'applications qui nécessiteront de grandes quantités de nanotubes, nous pensons que c'est très important. Du moins à court terme, il semble que la production en masse de ces nanotubes soit plus accessible (voir paragraphe "perspectives").

Ainsi, durant la thèse de P. Miaudet, nous avons cherché à corréler les propriétés mécaniques exceptionnelles obtenues sur des fibres de nanotubes grâce à un traitement thermique et aux modifications structurales engendrées par ce traitement. Le résultat le plus marquant est que les fibres produites après traitement thermique présentent une ***excellente ténacité à basse déformation***. Nous avons compris qu'en étirant à chaud les fibres, nous jouons principalement sur l'alignement des chaînes de PVA et sur celui des nanotubes eux-même. Il est clair que ce traitement modifie également la cristallinité du polymère. Nous n'avons pas encore pu quantifier cela, mais poursuivons des expériences dans ce but, à la fois par diffraction des RX et par DSC (mesure enthalpique différentielle). Nous pensons que les modifications structurales améliorent le transfert de contrainte entre le PVA et les nanotubes, ce qui a pour conséquence directe une amélioration du module d'Young et de la contrainte à la rupture de la fibre<sup>†</sup>. Notons enfin que les fibres deviennent imperméables après traitement thermique (voir figure 14). Ce détail a son importance, non seulement en vue d'applications dans le domaine de la balistique, mais aussi parce cette résistance à l'humidité est une preuve indirecte de la cristallinité du PVA après traitement.

---

<sup>†</sup> M. Cadek *et al.*, *Nano Lett.* **4**, 353-356 (2004).



*Figure 14 : Comparaison du comportement d'une fibre non traitée (en haut) et d'une fibre traitée thermiquement (bas) dans l'eau. (a) fibres en l'absence d'eau : leur diamètre est d'environ 30  $\mu\text{m}$ . (b) 10 secondes après immersion dans de l'eau distillée. On remarque un gonflement de la fibre non traitée. (c) 40 secondes après immersion. La fibre étirée à chaud n'a pas bougé.*

Notons que ces résultats, déjà très encourageants, ont été obtenus avec un traitement thermique encore très rudimentaire et empirique. Nous travaillons actuellement sur une amélioration de ce traitement et sur la compréhension profonde de tous les paramètres qui relient la structure de la fibre et ses performances mécaniques. Nous venons également de demander du temps sur la ligne ID13 à l'ESRF afin de réaliser des mesures de diffraction tout en étirant la fibre. Quelques secondes d'exposition aux RX suffisent pour obtenir le signal des nanotubes. Cela nous permettrait notamment de suivre la dynamique de réorganisation des nanotubes et du PVA lors de l'étirement.

### **I.3.c- Autres fonctionnalités des fibres de nanotubes de carbone**

Pour terminer cette partie consacrée aux fibres de nanotubes de carbone et à leurs propriétés, je souhaiterais rapidement faire un point sur des propriétés récemment mises en évidence par P. Miaudet durant sa thèse. Ces propriétés montrent que les fibres de nanotubes présentent un fort intérêt pour le développement de matériaux fonctionnels, notamment des actionneurs à partir d'effets à mémoire de forme ou des capteurs dont le principe pourrait s'appuyer sur des phénomènes de piézo-résistivité.

### ***Effets à mémoire de forme***

Une propriété étonnante est que les fibres possèdent un effet à mémoire de forme après étirement à chaud. Les chaînes de PVA, qui lors du traitement thermique de la fibre ont été étirées très fortement sous contrainte, tendent à retrouver leur configuration initiale si on chauffe à nouveau la fibre. Cet effet est bien connu dans le cas de matériaux polymères<sup>u</sup>, mais ici, l'originalité vient de nouveau de la structure composite de ces fibres et de la présence des CNT. Cette structure engendre une contrainte très importante, qui est 2 ordres de grandeur supérieure à celle mesurée dans les matériaux polymères. En effet, nous obtenons des valeurs allant jusqu'à 160 MPa à 120°C (elles ne sont que de quelques MPa dans le cas de polymères habituellement utilisés pour ces applications). En fait, cette valeur est proche de celles obtenues avec des alliages métalliques à mémoire de forme<sup>v</sup>. Mais ce qui diffère dans le cas des fibres, c'est la valeur de la déformation lors de l'effet à mémoire de forme. Nous obtenons des déformations de 30% en dessous de la température de fusion du PVA, et de plus de 200% au-delà de 230°C (Figure 15). Ces valeurs sont très supérieures à celles obtenue avec des alliages métalliques. La combinaison de fortes contraintes et de déplacements importants fait que l'effet à mémoire de forme des fibres de nanotubes permet de générer un travail très élevé. Si on ajoute à cela que les fibres de nanotubes sont cinq à six fois plus légères que les alliages métalliques à mémoire de forme, nous pouvons estimer d'après nos premiers résultats que la densité d'énergie générée par les fibres de nanotubes est comparable voire supérieure à celle des meilleurs matériaux connus à ce jour.

Ces résultats sont encore préliminaires mais ils sont très encourageants et nécessitent des mesures supplémentaires. Avec l'aide d'A. Derré et de la cellule d'instrumentation du laboratoire, P. Miaudet a développé un nouveau four s'adaptant sur la machine de traction et de nouvelles procédures de mesure afin de compléter ces résultats. Nous espérons que ces études couplées à des caractérisations structurales permettront d'éclaircir le comportement exceptionnel des fibres de nanotubes. Il sera notamment important de vérifier si la présence

---

<sup>u</sup> A. Lendlein, S. Kelch, *Angew. Chem. Int.* **41**, 2034-2057 (2002).

<sup>v</sup> J. V. Humbeeck, *Advanced Engineering Materials* **3**, 837-850 (2001).

des nanotubes permet de stocker davantage de contraintes en favorisant la formation de cristaux lors de l'étirement à chaud. Ces cristaux peuvent bloquer le système, et permettre le stockage de contraintes mécaniques lors du refroidissement. L'énergie associée à ces contraintes serait ensuite restituée lors d'une remontée en température.

Notons que les effets à mémoire de forme sont l'objet d'une recherche intensive depuis plus de 30 ans, car ils trouvent de nombreuses applications, allant de dispositifs en médecine aux gaines électriques thermorétractables, en passant par des structures d'avion, des microsystèmes, etc. En conséquence, après la caractérisation de l'effet à mémoire de forme des nanotubes, il serait particulièrement intéressant de s'interroger sur ses applications potentielles.

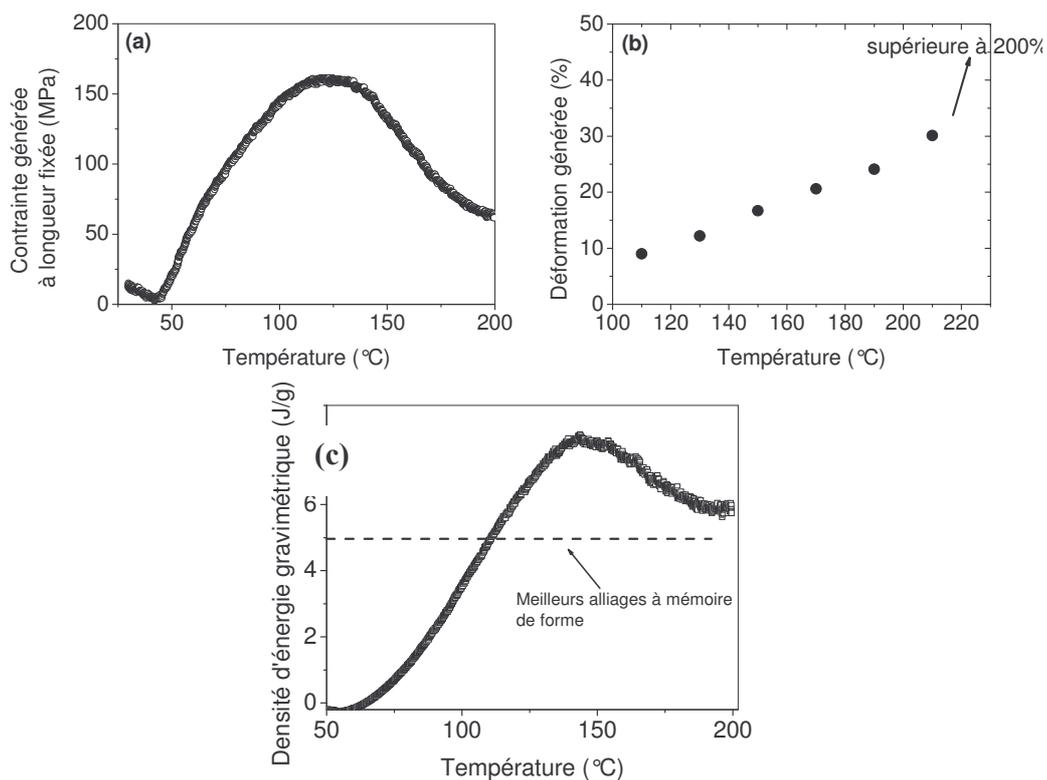


Figure 15 : Comportement thermomécanique d'une fibre composite PVA-nanotubes chauffée de la température ambiante jusqu'à 200°C à 5°C/min. Le diamètre de la fibre testée est de 40 μm (a) Contrainte générée par l'effet à mémoire de forme à longueur fixée. (b) Déformation de la fibre (sans contrainte). Au-delà de 210°C, la déformation augmente très fortement et atteint 200% à 230°C. (c) Densité d'énergie gravimétrique. La ligne pointillée indique la valeur estimée pour les meilleurs alliages à mémoire de forme.

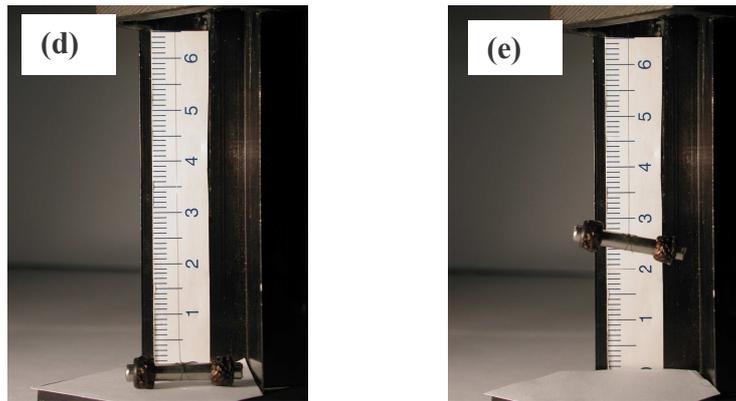
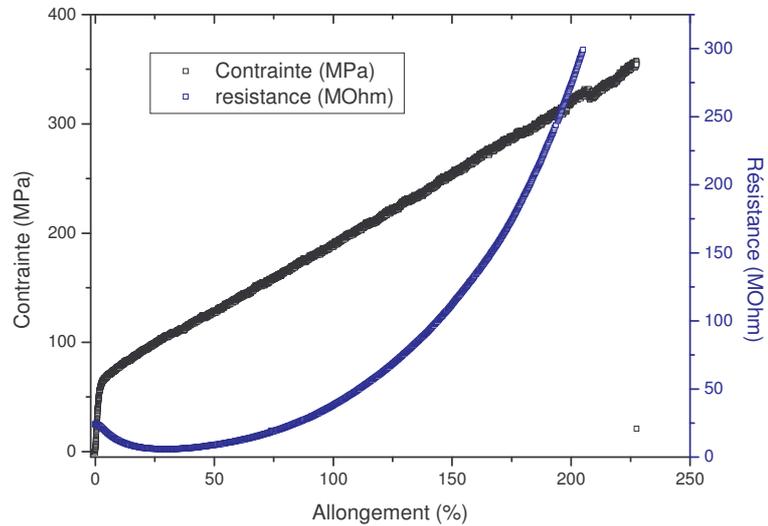


Figure 15 (suite) : illustration de l'effet à mémoire de forme. (d) Fibre PVA-nanotubes à laquelle on a accroché une masse de 2g à température ambiante. (e) Lorsque la fibre est chauffée, elle se contracte et soulève la masse.

### ***Piézo-résistivité des fibres de nanotubes***

Une autre propriété intéressante mise en évidence est la piézo-résistivité des fibres de CNT. Ce terme signifie simplement que la résistance électrique des fibres varie fortement lorsque celles-ci se déforment, ce qui laisse envisager, par exemple, leur utilisation comme capteurs de déformation. La figure 16 est une mesure combinée de la résistance d'une fibre brute et de ses propriétés mécaniques lors de sa déformation sous traction. On constate que la résistivité et la contrainte sont fortement corrélées. Durant ce qui correspond au régime élastique, la résistance de la fibre diminue, puis elle augmente très fortement durant le régime plastique. Même si ces résultats sont encore difficiles à interpréter, nous pensons qu'une première explication pourrait consister à dire que durant le régime élastique, le nombre de contacts entre CNT (qui sont seul conducteurs, le PVA étant totalement isolant) reste constant et que la traction engendre une pression suffisante au sein de la fibre pour améliorer la surface de ces contacts, ce qui fait globalement diminuer la résistance. Par la suite, lorsque la traction augmente encore, il se peut que l'on perde petit à petit ces contacts, par glissement des nanotubes les uns par rapport aux autres et par l'amélioration de leur alignement

respectif. Ceci reste très intuitif, mais nous tentons actuellement de modéliser cette description afin de mieux décrire les données expérimentales.



*Figure 16 : courbe donnant résistance et contrainte d'une fibre PVA-nanotubes en fonction de son allongement au cours d'une expérience de traction*

Notons aussi que ces résultats sont exploités dans le cadre du projet Européen NOESIS pour le développement de composites intelligents. L'objectif est d'incorporer des fibres de nanotubes dans des composites et de sonder les déformations du composites par des mesures de conductivité des fibres.

## II- Caractérisation de la croissance d'hybrides organostanniques par diffusion dynamique de la lumière

---

Collaboration CRPP : M. Maugey.

Sujet en collaboration avec B. Jousseume, T. Toupance et H. Elhamzaoui (LCOO, Bordeaux).

### Introduction

En parallèle de mon activité principale sur les nanotubes de carbone, je suis aussi impliquée, depuis 2001, dans une activité de recherche concernant l'étude de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques font l'objet actuellement d'un très grand intérêt de la part des chimistes et des physiciens, cet engouement provenant des propriétés physiques et chimiques remarquables de ces nouveaux matériaux<sup>w</sup>. Mais s'il est clair que l'obtention de niveaux hiérarchiques d'organisation dans des oxydes ou des hybrides par des voies "molles" a fait l'objet de nombreuses recherches, le plus souvent celles-ci étaient empiriques.

Au CRPP, nous avons développé des coques de silice mésoporeuses en utilisant un procédé original de mise en forme à l'aide d'une émulsion inverse. Ce système permet de contrôler finement la condensation de précurseurs inorganiques et de suivre in-situ la croissance des hybrides, ce qui amène des informations clés sur les mécanismes de formation et ouvre des voies pour des synthèses plus rationnelles. Ce travail a conduit à une publication dans *Advanced Materials* en 2004 [11] et je ne le décrirai pas plus dans ce manuscrit.

---

<sup>w</sup> P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (2003) ; Y. Aoki *et al.*, *Macromolecules* **36**, 9935 (2003) ; C. Boissière *et al.*, *Chem. Mater.*, **13**, 3580 (2001) ; G. De *et al.*, *J. Mater. Chem.***10**, 2289 (2000) ; Y. Xu *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2503 (2005) ; C. Lesaint *et al.*, *Langmuir* **21**, 8923 (2005) ; T. Norisuye *et al.*, *Macromolecules* **32**, 1528 (1999).

J'ai également, depuis 1 an et demi, une activité en collaboration avec des chercheurs spécialistes de la chimie organostannique au LCOO. L'équipe de B. Jousseume et T. Toupance travaille depuis plusieurs années à la conception de précurseurs très originaux à base d'étain (trialcynylorganoétains), dont la polycondensation conduit à des matériaux poreux par réaction sol-gel. Cette collaboration s'est engagée sur l'idée de combiner le savoir-faire de l'équipe du LCOO en chimie organométallique avec mes connaissances en physico-chimie de la matière molle pour, d'une part, essayer de structurer ces matériaux à différentes échelles (la matrice colloïdale étant utilisée comme gabarit), mais aussi pour mieux comprendre leurs mécanismes de croissance. Cette collaboration a déjà permis des avancées sur ces deux aspects : tout d'abord, le rôle du précurseur organique sur la structure finale de l'hybride est mieux contrôlé, grâce à des mesures de diffraction des rayons X [5] ; d'autre part, nous avons approfondi la compréhension des mécanismes de croissance (notamment en étant capables de séparer les phases d'hydrolyse et de condensation), grâce à des études basées sur la diffusion de la lumière en microémulsion. Nous sommes convaincus que l'utilisation des fluides complexes est un atout dans la maîtrise du développement de ces composés originaux. Nous bénéficions depuis 2 ans d'un soutien du programme Matériaux du CNRS (2004) pour développer cette thématique.

## II.1- Quelques mots sur les hybrides organostanniques

Les matériaux hybrides organostanniques que nous décrivons ici sont des matériaux de classe II dans lesquels les composantes organiques et inorganiques sont liées entre elles par des interactions fortes : dans le cas présent des liaisons covalentes. Ils sont obtenus à partir de précurseurs qui contiennent à la fois la partie minérale, l'étain, et la partie organique.

L'étain est un des rares métaux dont des dérivés organiques et inorganiques montrent des propriétés intéressantes, par exemple comme catalyseurs, stabilisants, conducteurs électriques transparents ou détecteurs spécifiques. Formant des liaisons fortes avec le carbone,

certain organostanniques peuvent être à la base de nouveaux hybrides formés de deux réseaux, organique et inorganique, régulièrement distribués au sein du matériau. L'équipe de B. Jousseume au LCOO a récemment mis au point une nouvelle classe de précurseurs totalement originale, des trialcynylorganoétains, à la place des alkoxydes habituellement utilisés en chimie sol-gel<sup>x</sup>. Dans le cas où ils comportent deux atomes d'étain, nous avons récemment montré que les matériaux hybrides synthétisés présentent un degré d'organisation au niveau moléculaire obtenu par auto-assemblage [5] qui peut être modulé en fonction des conditions expérimentales et de la nature du groupement organique reliant les atomes métalliques entre eux. Le degré de cristallinité augmente avec la longueur de chaîne lorsque l'espaceur est de type arylalkylène mais au contraire diminue avec le nombre de groupes méthylène si l'espaceur est de type alkylène.

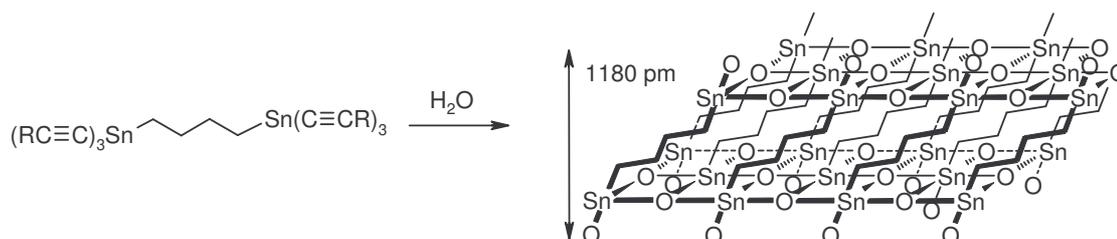


Figure 17 : modèle structural d'hybride obtenu à partir d'un précurseur (à gauche) avec une partie organique (schéma extrait de la thèse de H. Riague).

Cette cristallinité a été clairement mise en évidence par une augmentation régulière de la distance des plans d'oxyde d'étain avec la taille de l'espaceur et parfaitement corrélée avec les distances calculées. Ce phénomène est totalement spécifique à ces dérivés organostanniques et n'a pas son équivalent en chimie des organosiliciés. Pour obtenir des matériaux hiérarchiquement organisés, le projet est maintenant de doubler cette nano-organisation par une méso-organisation à plus grande distance qui pourra être obtenue soit, par un phénomène d'auto-organisation induit par la structure du précurseur, soit par l'hydrolyse en milieu organisé par des surfactants. Les deux voies sont actuellement

<sup>x</sup> P. Jaumier *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 402 (1999) ; B. Jousseume *et al.*, *Organometallics*, **21**, 4590 (2002).

expérimentées. La croissance d'hybrides en microémulsion a notamment conduit l'équipe du LCOO à mettre en évidence de bien meilleures surfaces spécifiques (jusqu'à 173 m<sup>2</sup>/gr) que dans des conditions normales (hydrolyse du précurseur en milieu homogène) [12]. Il est apparu souhaitable de comprendre les mécanismes de gélification de ces composés. Nous avons donc combiné la diffusion dynamique de la lumière au CRPP et des mesures de spectroscopie infrarouge au LCOO pour tenter d'y voir plus clair dans les mécanismes de croissance de trois précurseurs distanniques synthétisés par H. Elhamzaoui, ne différant l'un de l'autre que par la nature de l'espaceur organique (figure 18). Deux d'entre eux comportent un cycle central, soit rattaché directement à l'étain, soit via un groupement CH<sub>2</sub>. En quelque sorte, le précurseur **2** est une combinaison des deux autres précurseurs.

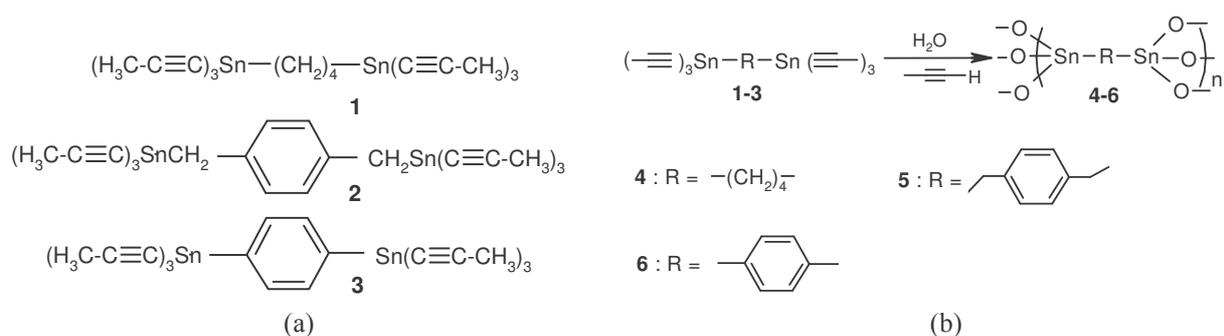


Figure 18: (a)- Structure des trois précurseurs de l'étude (**1-3**) ; (b) - hydrolyse des 3 précurseurs.

## II.2- Suivi du processus de gélification des trois hybrides distanniques par diffusion dynamique de la lumière

La microémulsion servant de "réacteur" d'hydrolyse au précurseur est une microémulsion directe d'une solution précurseur/toluène dans de l'eau, stabilisée à l'interface par un mélange de tensioactifs (dodecylbenzenesulfonate, Igepal® CO-520 et Igepal® CO-720)<sup>y</sup>. Dès sa production, la microémulsion a été immédiatement diluée et l'étude par diffusion dynamique de la lumière a commencé sans tarder, afin de ne pas manquer les premiers instants de l'hydrolyse. Ce travail nous a permis de remonter aux tailles

<sup>y</sup> C. Larpent et al., *React. Funct. Polym.* **33**, 49 (1997).

caractéristiques du système au cours du temps, en ajustant les fonctions d'autocorrélation avec une ou deux mono exponentielles étirées, selon la présence d'une ou de deux populations de particules. Les résultats pour les trois précurseurs sont présentés sur la figure 19.

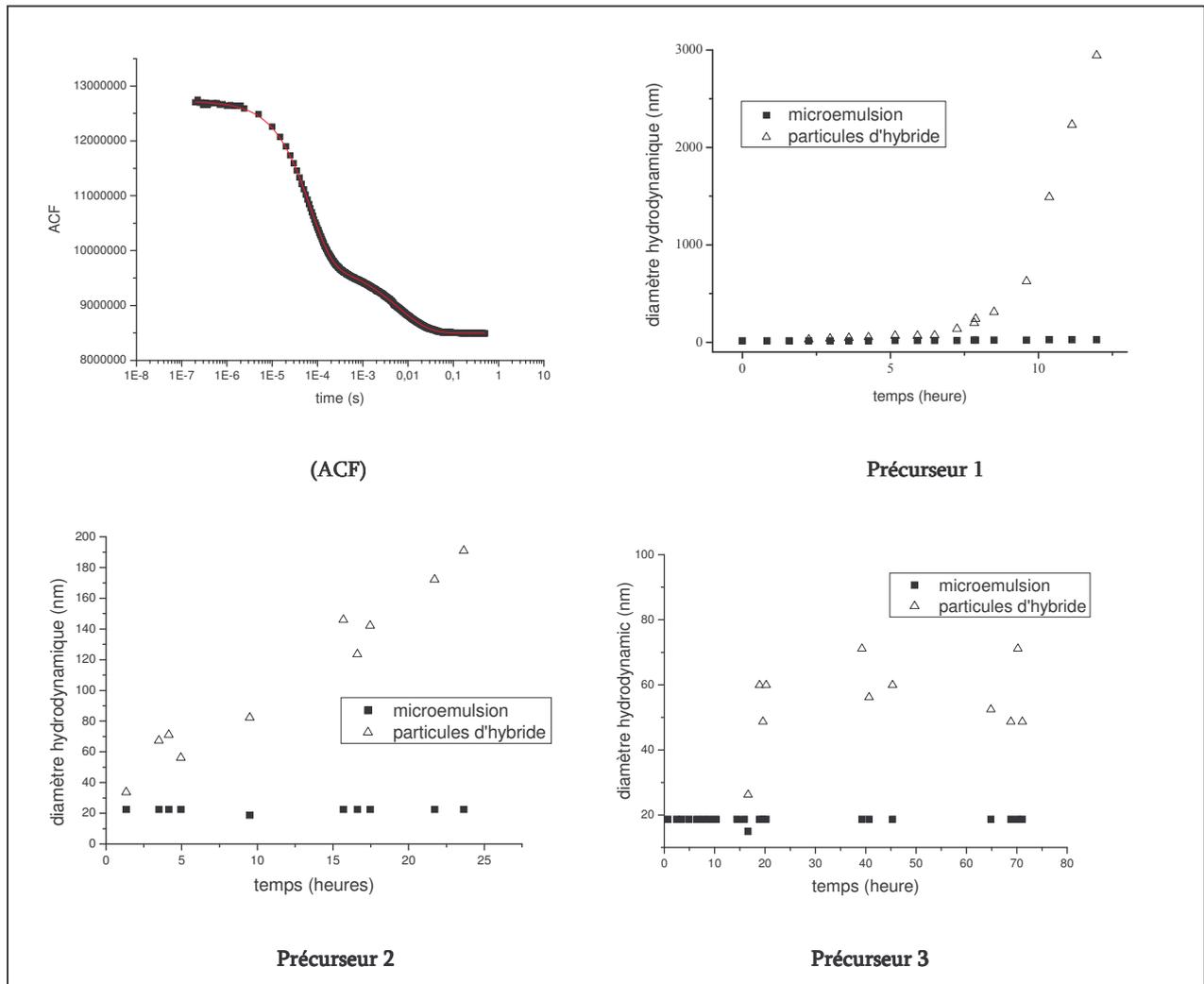


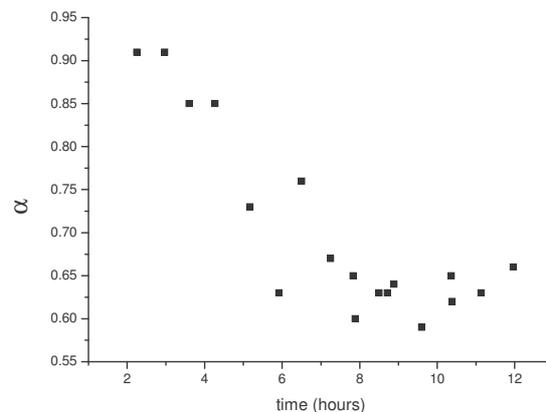
Figure 19 : (ACF) : fonction d'autocorrélation mesurée à  $90^\circ$  pour la microémulsion contenant le précurseur 1 après 11h à  $30^\circ\text{C}$ . On distingue très bien la présence de deux décroissances exponentielles, indiquant la présence de particules de deux tailles différentes dans le système. Les trois autres courbes sont les variations au cours du temps des tailles caractéristiques du système microémulsion+hybride organostannique, dans le cas des précurseurs 1, 2 et 3. Elles sont issues de l'analyse des ACF au cours du temps dans chaque cas.

Dans les trois cas, on observe une constante : la présence invariable durant toute la durée de la cinétique d'une petite taille caractéristique d'environ 18 nm de diamètre, qui correspond bien aux micelles gonflées de la microémulsion. Sachant que l'intensité diffusée est proportionnelle à la fraction volumique des objets diffusants, nous avons vérifié que la

fraction volumique de micelles ne varie pas durant toute la durée de la cinétique dans les trois cas.

Au bout d'un certain temps, les fonctions d'autocorrélation (ACF) font apparaître une deuxième population de particules de taille caractéristique plus importante, dont l'évolution au cours du temps est très différente selon le précurseur. Il s'agit des particules d'hybride.

L'hybride issu de **1** a une croissance assez rapide (comparativement aux deux autres). En 10 heures, la taille caractéristique dépasse 2 microns et à ce stade l'hybride précipite, empêchant les mesures de se poursuivre. La microémulsion est toujours présente à ce moment là. On constate clairement qu'il y a deux régimes de croissance, un lent jusqu'à 8 heures, suivi d'un régime rapide faisant penser à de l'agrégation de particules. Pendant le régime lent, on peut aussi constater que la polydispersité du système augmente (elle est indiquée par le paramètre d'étirement  $\alpha$  de l'exponentielle de l'ACF, figure 20).



*Figure 20 : valeurs du paramètre d'étirement de la décroissance exponentielle associée à la taille des particules d'hybride, durant l'hydrolyse du précurseur **1** (un paramètre  $\alpha$  égal à 1 indique une parfaite monodispersité du système).*

Nous pensons donc que l'hybride venant de **1** pourrait commencer à croître dans les micelles, cette croissance étant probablement alimentée par du précurseur partiellement hydrolysé venant des autres micelles (par échange dynamique). La taille finale des particules d'hybride n'est pas limitée par celle des micelles de la microémulsion. En ce sens, il semble qu'elles ne jouent ici pas le rôle de micro-réacteurs indépendants.

Dans le cas des hybrides provenant des précurseurs **2** et **3**, les cinétiques de croissance sont beaucoup plus lentes. La plus lente est celle de l'hybride issu de **3**, pour lequel les particules n'atteignent qu'une taille de 60 nm, même après plus de trois jours de croissance. Il semble aussi que cette croissance soit déjà complètement stoppée à cette taille après 20 heures de cinétique. Dans le cas de l'hybride préparé à partir de **2**, la croissance semble très linéaire mais lente, puisque après 25 heures de réaction, la taille atteinte n'est que de 200 nm. Les mécanismes de croissance des deux derniers hybrides semblent donc assez différents de ceux mis en jeu avec le premier. Nous avons également pu constater que la polydispersité est très faible dans ces deux cas et durant tout le processus de croissance, contrairement au premier cas.

### **II.3- Tentative d'interprétation du mécanisme de croissance des trois hybrides distanniques : mesures par spectroscopie IR**

Nous avons alors cherché à comprendre si les différences de croissance de ces trois hybrides étaient liées à des différences entre les vitesses d'hydrolyse ou de condensation. Pour déterminer si les précurseurs s'hydrolysaient à des vitesses différentes, des mesures de spectroscopie IR ont été réalisées au LCOO. L'idée était de suivre la disparition de la bande caractéristique de la vibration de la triple liaison Sn-C≡C (à 2166 cm<sup>-1</sup>), lors de l'hydrolyse de l'hybride dans les trois cas de précurseurs. Les résultats sont portés sur la figure 21.

Cette figure, malgré une incertitude assez large sur les mesures, montre cependant que la diminution d'intensité est plus importante pour les composés **2** et **3** que pour le **1**. Ainsi, il est clair que la vitesse d'hydrolyse de **1** est plus faible que celle de **2** et **3**, l'effet donneur d'électron du groupe alkyle diminuant probablement la facilité d'attaque nucléophile de l'eau sur le métal.

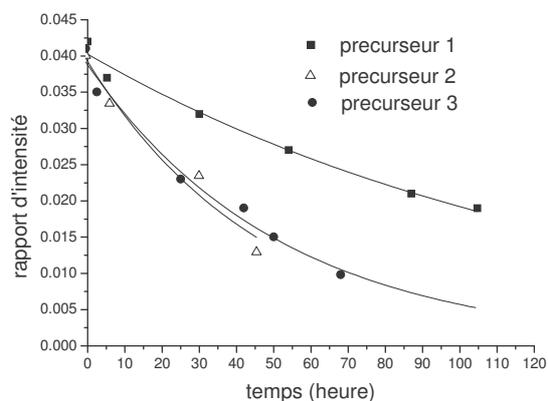


Figure 21 : Variation du rapport d'intensité entre la bande caractéristique de la liaison Sn-C=C et une bande de référence (la bande de la liaison C-C due à l'Igéal®)

La croissance plus rapide des particules venant de l'hybride **1** proviendrait donc d'une vitesse de condensation plus importante que pour les autres hybrides. Lors de cette condensation au contraire, l'effet accepteur d'électron des groupements benzyle et phényle rend les atomes d'oxygène liés à l'étain moins nucléophiles dans le cas de **2** et **3**, ce qui ralentit la condensation et la croissance des particules.

## Conclusion

Nous avons donc, au travers de cette étude combinant le savoir-faire des organiciens et les outils de la physico-chimie, apporté un certain éclairage sur le mécanisme sol-gel de formation d'hybrides organostanniques. Cette collaboration fructueuse entre LCOO et CRPP se poursuit puisque nous continuons également de tenter de structurer l'étain grâce à des matrices de fluides organisés.



## III. Perspectives de recherche

---

Je souhaiterais terminer ce manuscrit en donnant les perspectives de recherche sur lesquelles je souhaite m'investir dans les années à venir. Avant de parler plus spécifiquement des nanotubes de carbone, je souhaite préciser que la collaboration avec l'équipe du LCOO se poursuit en parallèle de mes activités principales, et que nous souhaitons continuer de tenter de structurer les organostanniques à l'aide des fluides complexes, même si cela s'avère très difficile.

### III.1 Nanotubes de carbone

#### III.1.a – Fibres de nanotubes de carbone : vers le transfert technologique

Nous avons commencé à nous investir, depuis quelques mois, sur la mise en place d'une nouvelle fileuse, qui est un premier démonstrateur industriel co-financé par la Région Aquitaine et le CNRS, et qui doit être capable de produire des fibres de façon continue (figure 22). Ce pilote, même mono-filament, nous permettra de progresser scientifiquement en produisant de plus grandes quantités fibres plus homogènes et plus reproductibles. Mais il constitue aussi un véritable outil pour des validations d'applications et de futurs transferts technologiques. Nous pensons notamment pouvoir encore améliorer l'alignement des CNT ainsi que les propriétés mécaniques. Nous avons la chance de bénéficier du partenariat de la société ARKEMA, qui s'associe à notre projet en garantissant des productions en masse de nanotubes de qualité et en finançant la thèse CIFRE de A. Lucas, qui a commencé en janvier 2006 et que je co-encadre avec P. Poulin. La recherche autour des fibres de nanotubes de carbone continuera donc au moins pendant les 3 années de cette thèse, mais avec de nouveaux aspects plus technologiques qu'auparavant. Un laboratoire commun Arkema-CRPP est également en train de voir le jour pour renforcer le partenariat recherche-industrie. Ce

laboratoire commun travaillera et sur le développement de fibres et sur la mise au point de dispersions de nanotubes.



*Figure 22 : ligne développée par Fourné (Allemagne) et installée au CRPP depuis juin 2006, pour le filage pilote des nanotubes de carbone*

De nombreuses questions sont associées au fonctionnement de ce pilote : les paramètres physico-chimiques relatifs au filage, que nous n'avions jusqu'alors que peu explorés, deviennent cruciaux maintenant. Il s'agit, par exemple, de maîtriser parfaitement le cisaillement imposé aux nanotubes en sortie de filière : la rhéologie de la suspension de nanotubes devra être bien connue. Le temps durant lequel la fibre va résider dans la solution de PVA avant d'être extraite du bain est aussi un facteur essentiel au fonctionnement de la fileuse et à la qualité de la fibre. L'étirement à chaud, encore étudié par P. Miaudet dans sa thèse, devra être adapté au pilote dans une version en ligne, le but étant de produire en grande quantité des fibres à hautes performances mécaniques, donc les plus homogènes possibles. A titre d'exemple, s'il s'avère que les propriétés de nos fibres sont effectivement adaptées à la protection balistique, les premiers tests réels pour ces applications nécessitent au minimum des pièces textile de 10 cm par 10 cm et d'environ 100gr. Pour fabriquer une telle pièce, il faut filer environ 100 kilomètres de fibres mono-filament. Un défi, qui, nous l'espérons, sera rendu possible par le développement de la fileuse et le partenariat avec Arkema.

### III.1.b – Formulation et caractérisation des suspensions de nanotubes : suite

Dans le cadre du laboratoire commun avec Arkema, nous aurons également beaucoup à nous investir sur les dispersions de nanotubes, que ce soit par la recherche et l'étude de nouveaux dispersants, ou par la caractérisation des suspensions. J'ai rapidement évoqué les études menées sur des dispersions utilisant des copolymères à bloc. Cet aspect pourrait être développé plus avant dans le cadre de la collaboration avec le LCPO de Bordeaux.

Récemment, nous avons cherché approche complémentaire à la diffusion de la lumière pour caractériser la taille des nanotubes en suspension. En effet, pour certaines dispersions, la diffusion se révélait difficile à mettre en œuvre : avec certains lots de nanotubes par exemple, dont le signal de diffusion était très faible, ou dans des suspensions contenant des impuretés en plus grand nombre qui "polluaient" et brouillaient la fonction d'autocorrélation. Nous nous sommes alors orientés vers des caractérisations rhéologiques. Il s'agit de mesurer la viscosité d'une suspension de nanotubes en réponse à différents taux de cisaillements. Nous travaillons avec un rhéomètre en géométrie de Couette, la mieux adaptée à des fluides de faible viscosité, ce qui est le cas ici. De plus, nous bénéficions au laboratoire à la fois d'un savoir faire développé par plusieurs personnes dont A. Colin et S. Manneville, et d'une instrumentation adaptée, avec l'aide technique précieuse de E. Laurichesse.

En régime dilué, les suspensions étant à peine plus visqueuses que l'eau, nous avons décidé d'ajouter 50%<sub>wt</sub> de glycérol pour réaliser les expériences. La suspension de nanotubes n'est pas déstabilisée par cet ajout. Mais l'augmentation de viscosité permet des mesures plus fiables compte tenu de la sensibilité des rhéomètres utilisés, pourtant déjà très performants. Les résultats obtenus, sont encore partiels et préliminaires, mais cohérents. Sur la figure 23, on peut voir des courbes viscosité/contrainte pour différentes dispersions contenant 0.5%<sub>wt</sub> de nanotubes (il s'agit ici de nanotubes multiparois fournis par Arkema, mais l'étude a également été réalisée avec des nanotubes monoparois) et 0.6%<sub>wt</sub> de SDS. Le comportement est, dans

tous les cas, de type rhéofluidifiant, cohérent avec le comportement d'une solution diluée de bâtonnets<sup>z</sup>.

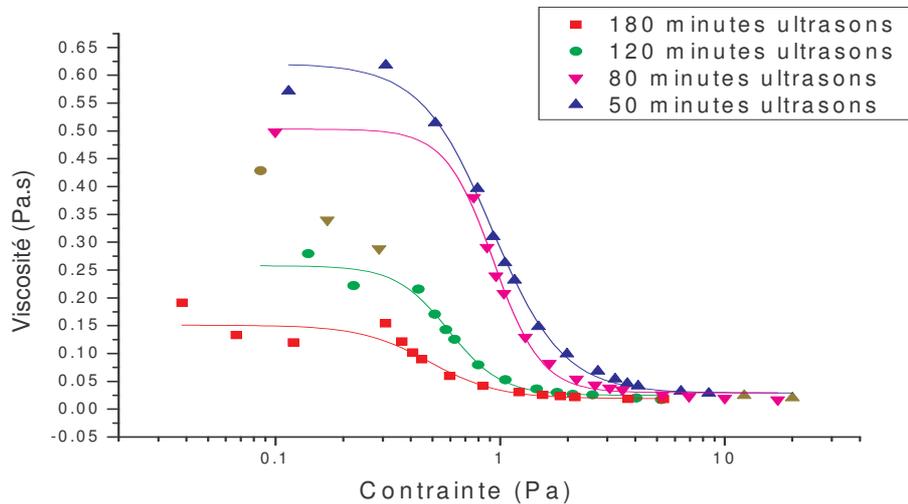


Figure 23 : courbes de viscosité en fonction de la contrainte de plusieurs suspensions de nanotubes multiparois (Arkema). Seul le temps que la suspension a passé aux ultrasons change d'une courbe à l'autre. La puissance (40 W), la quantité de nanotubes et de SDS (0,5%wt et 0,6%wt respectivement) sont identiques. Les lignes continues sont des ajustements des courbes à l'aide du modèle décrit dans le texte.

On remarque que même si l'allure générale des courbes est la même, les contraintes seuil entre les deux plateaux de viscosité sont très dépendantes du temps que la suspension a passé aux ultrasons, et donc, de la taille des nanotubes. Ces courbes nous ont donc permis, tout comme les courbes d'autocorrélation en diffusion de la lumière, d'estimer la longueur des nanotubes, via un modèle simple décrit dans la référence z, et qui donne la relation existant entre viscosité et contrainte dans le cas d'une suspension diluée de bâtonnets caractérisés par leur longueur L et leur diamètre d.

La détermination de la longueur des nanotubes donne la courbe figure 24, qui décrit une diminution très claire de L avec le temps de sonication. Ces résultats rejoignent très bien ceux de la diffusion dynamique de la lumière. L'avantage avec la rhéologie est de disposer d'une technique beaucoup moins sensible aux impuretés, ce qui nous permet d'obtenir des

<sup>z</sup> R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press (1999).

valeurs de longueur même lorsque la dispersion n'est pas parfaite (à de faibles temps de sonication par exemple). A. Lucas, qui commence une thèse financée par une bourse CIFRE avec Arkema, va continuer à développer cette technique pour mesurer la taille des nanotubes en solution. Ces mesures permettront de qualifier des lots et notamment de rechercher ceux les mieux adaptés à la réalisation de fibres hautes performances sur la ligne continue de filage décrite précédemment.

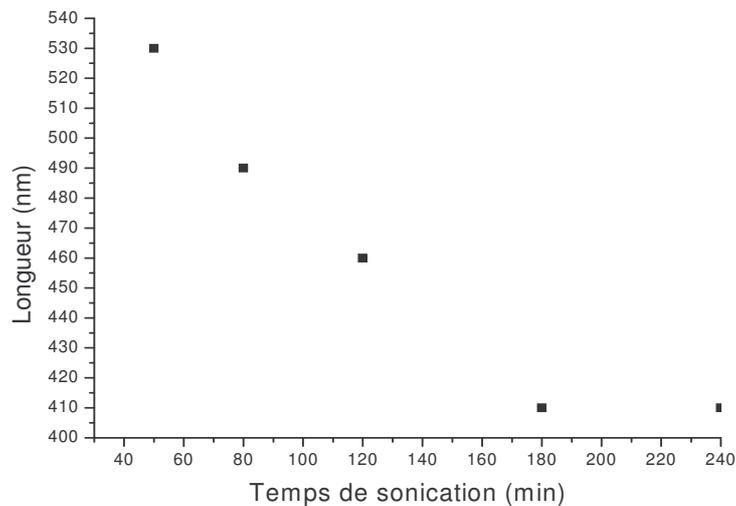


Figure 24 : longueur des nanotubes  $L$  en suspension en fonction du temps de sonication subi.  $L$  est déterminée via les mesures de viscosité décrites.

### III.2 Inclusion de nanoparticules dans des mésophases

D'un point de vue plus général, je compte m'investir sur de nouveaux sujets de recherche, autour des inclusions de nanoparticules dans des phases de cristaux liquides.

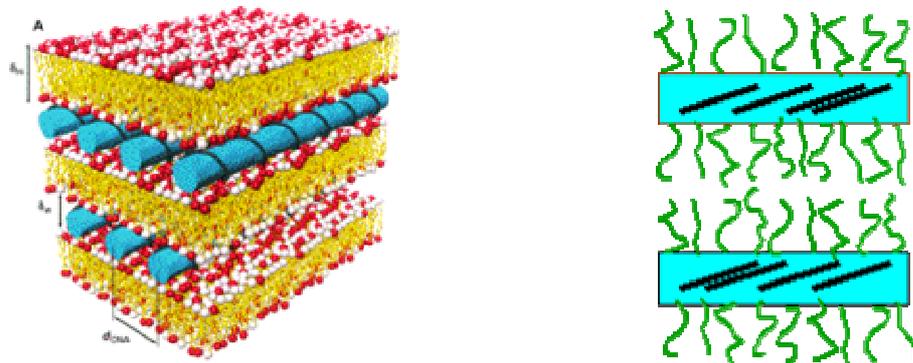
L'objectif de ce projet est la découverte de nouvelles structures supramoléculaires formées par la dispersion de nanoparticules dans différents types de phases cristal-liquide. Les nanoparticules utilisées présenteront différentes formes et tailles, allant des nanosphères

liquides et solides jusqu'aux nanotubes de carbone, en passant par des nanoellipsoïdes d'anisotropie contrôlée. Il est bien établi aujourd'hui que des microsphères peuvent s'auto-organiser en réponse au champ d'orientation d'une matrice cristal-liquide<sup>aa</sup>. Une grande richesse de comportement et de nouvelles structures sont théoriquement prévues en faisant varier d'une part la taille et la forme des particules et d'autre part le type de cristal-liquide. Par contre, très peu de résultats expérimentaux peuvent être confrontés à ces prédictions. Ce projet prévoit donc l'exploration de ces auto-assemblages, à travers l'inclusion de nanoparticules de différentes formes dans des cristaux liquides thermo- ou lyo- tropes. Le passage du monde micronique au monde nanométrique sera effectué en plusieurs étapes à l'aide de divers systèmes, permettant ainsi une compréhension progressive des phénomènes et nouvelles propriétés découvertes. Parmi les systèmes envisagés, on pense notamment à des mélanges cristaux liquides/nanoparticules d'or ou cristaux liquides/nanotubes.

Un autre système intéressant serait de réaliser des dispersions (ou inclusions) de nanotubes de carbone dans phases organisées de copolymères à blocs. Ce projet se ferait en collaboration avec V. Ponsinet, spécialiste de ces systèmes au laboratoire. Les copolymères forment en effet une variété intéressante de phases dans l'eau (hexagonales ou lamellaires). Nous pensons notamment fonctionnaliser les nanotubes (via, par exemple, des traitements acides) afin de les inclure dans la partie aqueuse des phases organisées de copolymères. Une autre alternative pourrait être de les fonctionnaliser différemment, afin qu'ils se dispersent au contraire dans la partie organique de ces systèmes.

---

<sup>aa</sup> E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **51**, 1330 (1995), S. Ramaswamy *et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **288**, 175 (1996), O. V. Kuksenok *et al., Phys. Rev. E* **54**, 5198 (1996), R. W. Ruhwandl and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **55**, 2958 (1997), R. W. Ruhwandl and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **56**, 5561 (1997), P. Poulin and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* **57**, 626 (1998), T. C. Lubensky *et al., Phys. Rev. E* **57**, 610 (1998), H. Stark, *Eur. Phys. J. B* **10**, 311 (1999), D. Andrienko *et al., Phys. Rev. E* **63**, 041701 (2001), H. Stark, *Physics Reports* **351**, 387 (2001), R. W. Ruhwandl and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **54**, 5204 (1996), H. Stark and D. Ventzki, *Phys. Rev. E* **64**, 031711 (2001), H. Stark and D. Ventzki, *Europhys. Lett.* **57**, 60 (2002). P. Poulin *et al., Science* **275**, 1770 (1997), Y. Gu and N. L. Abbott, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4719 (2000); D. Andrienko *et al., Phys. Rev. E* **65**, 041702 (2002); D. Andrienko *et al., Phys. Rev. E* **68**, 051702 (2003); O. Guzmán *et al., Phys. Rev. Lett.* **91**, 235507 (2003); E. B. Kim *et al., J. Chem. Phys.* **121**, 1949 (2004).



*Figure 25 : comparaison entre : des chaînes d'ADN confinées entre des bicouches de lipides (O. Rädler et al., Science 1997) (à gauche)- des nanotubes de carbone (en noir) confinés dans une phase lamellaire de copolymères diblocs (à droite).*

Outre l'intérêt fondamental de ces études, nous pensons également que cela peut nous conduire à la réalisation de nouveaux matériaux composites fonctionnels. Un exemple : la combinaison entre des phases organisées de copolymères à bloc et des nanotubes peut mener à des composites ayant des propriétés mécaniques intéressantes. Les phases de cristaux liquides incluant des nanoparticules peuvent également avoir des propriétés optiques particulières.

Afin de développer ces nouveaux sujets j'ai déposé en 2006 un projet à l'ANR (NanoLyCris). Ce projet fait intervenir plusieurs membres du laboratoire (J.-C. Loudet, P. Poulin, V. Ponsinet, O. Mondan-Monval principalement) et des chercheurs du LCVN à Montpellier (M. Nobili, C. Blanc et E. Anglaret).



# Partie C

Liste de publications, communications,  
brevets et contrats



## PUBLICATIONS DANS DES JOURNAUX AVEC COMITE DE REVISION

---

(Ordre chronologique décroissant)

- [1] C. Zakri, P. Poulin, *Phase behavior of nanotube suspensions : from attraction induced percolation to liquid crystalline phases*, sous presse, **Journal of Material Chemistry** (2006).
- [2] N. Sluzarenko, M. Maugey, C. Zakri, R. Borsali, P. Poulin, S. Lecommandoux, *Diblock copolymer stabilization and in-situ characterization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents*, sous presse, **Carbon** (2006).
- [3] W. Néri, M. Maugey, P. Miaudet, A. Derré, C. Zakri, P. Poulin, *Surfactant-Free Spinning of Composite Carbon Nanotube Fibers*, **Macromolecular Rapid Communications** (2006), 27(13), 1035-1038.
- [4] H. Elhamzaoui, T. Toupance, M. Maugey, C. Zakri, B. Jousseau, *Particle growth of hybrid materials followed by dynamic light scattering*, accepté dans **Langmuir** sous réserve de révisions (2006).
- [5] H. Elhamzaoui, B. Jousseau, T. Toupance, C. Zakri, M. Biesemans, R. Willem, H. Allouchi, *A doubly folded spacer in a self-assembled hybrid material*, **Chemical Communications** (2006), 12, 1304-1306.
- [6] P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, A. Derre, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin, C. Zakri, *Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment*, **Nano Letters** (2005), 5(11), 2212-2215.
- [7] B. Vigolo, C. Coulon, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, *An Experimental Approach to the Percolation of Sticky Nanotubes*, **Science** (2005), 309(5736), 920-923.
- [8] S. Badaire, C. Zakri, M. Maugey, A. Derré, J. N. Barisci, G. Wallace, P. Poulin, *Liquid crystal of DNA stabilized carbon nanotubes*, **Advanced Materials** (2005), 17(13), 1673-1676.

- [9] S. Badaire, P. Poulin, M. Maugey, C. Zakri, *In-Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering*, **Langmuir** (2004), 20(24), 10367-10370.
- [10] S. Badaire, V. Pichot, C. Zakri, P. Poulin, P. Launois, J. Vavro, C. Guthy, M. Chen, J. E. Fischer, *Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes*, **Journal of Applied Physics** (2004), 96(12), 7509-7513.
- [11] G. Fornasieri, S. Badaire, R. Backov, O. Mondain-Monval, C. Zakri, P. Poulin, *Mesoporous and homothetic silica capsules in reverse-emulsion microreactors*, **Advanced Materials** (2004), 16(13), 1094-1097.
- [12] H. Elhamzaoui, B. Jousseau, H. Riague, T. Toupance, P. Dieudonné, C. Zakri, M. Maugey, H. Allouchi, *Self-Assembled Tin-Based Bridged Hybrid Materials*, **Journal of the American Chemical Society** (2004), 126(26), 8130-8131.
- [13] B. Vigolo, C. Zakri, F. Nallet, J. Livage, C. Coulon, *Detailed Study of Diluted  $V_2O_5$  Suspensions*, **Langmuir** (2002), 18(24), 9121-9132.
- [14] P. Hones, C. Zakri, P. E. Schmid, F. Lévy, O. R. Shojaei, *Oxidation resistance of protective coatings studied by spectroscopic ellipsometry*, **Applied Physics Letters** 76-22 (2000) 3194 – 3196.
- [15] P. F. Lenne, B. Berge, A. Renault, C. Zakri, C. Vénien-Bryan, S. Courty, N. Boudet, O. Konovalov, J. F. Legrand, F. Balavoine, G. Grübel, W. Bergsma-Schutter and A. Brisson, *Synchrotron radiation diffraction from two-dimensional protein crystals at the air/water interface*, **Biophysical Journal** 79 (2000) 496-500.
- [16] Renault, P.F. Lenne, C. Zakri, C. Vénien-Bryan and F. Amblard, *Surface induced Polymerisation of Actin*, **Biophysical Journal** 76 (1999) 1580-1590.
- [17] C. Zakri, A. Renault and B. Berge, *Comparison between macroscopic and microscopic measurements of the shear elastic constant of alcohol monolayers at the air-water interface*, **Physica B, Condensed Matter** 248 (1998)208-210.

- [18] Renault, C. Alonso, F. Artzner, B. Berge, M. Goldmann and C. Zakri, *Thermodynamics and X-ray studies of 2-alcohol monolayers at the air water interface* **Eur. Phys. J. B**, 1 (1998) 189-196.
- [19] C. Vénien-Bryan, P.F. Lenne, C. Zakri, A. Renault, A. Brisson, J.F. Legrand and B. Berge, *Characterisation of the growth of 2D protein crystals on a lipid monolayer by ellipsometry and rigidity measurements coupled to electron microscopy*, **Bioph. J.** 74 (1998) 2649-2657.
- [20] C. Zakri, A. Renault, J.P. Rieu, M. Vallade, B. Berge, J.F. Legrand, G. Vignault and G. Grübel, *Determination of the in-plane elastic tensor of crystalline decanol monolayers on water by X-ray diffraction*, **Phys. Rev. B**, 55 (1997) 14163-14172.

#### **ACTES DE CONGRES AVEC COMITE DE REVISION**

---

- [21] G. Fornasieri, S. Badaire, R. Backov, P. Poulin, C. Zakri and O. Mondain-Monval, **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.** , 847, EE, 3.5.1-3.5.6, (2005).
- [22] P. Poulin, S. Badaire, C. Zakri, M. Maugey, P. Launois, 225th **ACS National Meeting**, New Orleans, LA, United States, March 23-27 (2003).
- [23] M. Lucas, B. Vigolo, S. Badaire, D. Le Bolloc'h, A. Marucci, D. Durand, M. Hamilton, C. Zakri, P. Poulin, P. Launois, **AIP Conference Proceedings** (2002), 633 (Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures), 579-582.
- [24] A. Renault, J.F. Legrand, C. Zakri, J.P. Rieu, F. Graner and B. Berge, *Short and long chains at interfaces*, **XXXth rencontres de Moriond**, edited by J. Daillant and al., Editions Frontières (1995) 219.

## ARTICLES SOUMIS RECEMMENT OU EN COURS DE REDACTION

---

- [1] P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, A. Derre, P. Poulin, C. Zakri, *Electrical properties of carbon nanotube fibers under tensile load*, en cours de rédaction.
- [2] V. Pichot, S. Badaire, P.A Albouy, C. Zakri, P. Poulin, P. Launois, *Structural and Mechanical properties of single-wall carbon nanotubes fibers*, soumis à **Journal of Applied Physics** (2006).
- [3] P. Miaudet, A. Derre, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, *Giant stress recovery of shape memory nanotube fibers*, article en cours de rédaction.

## BREVETS

---

- [1] S. Badaire, R. Backov, O. Mondain-Monval, C. Zakri, P. Poulin, *Capsules minérales mésoporeuses par un procédé de chimie sol-gel en émulsion inverse*, n° de dépôt FR0207505, déposé le 18 juin 2003.
- [2] S. Badaire, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, *Procédé d'obtention de fibres à haute teneur en particules colloïdales, et fibres composites obtenues*, n° de dépôt FR0305379, déposé le 30 avril 2003.

## COMMUNICATIONS INVITEES, ORALES ET AFFICHES

---

*Ne sont données ici que les communications que j'ai personnellement présentées.*

### ◆ Conférences invitées

- [1] Supra2 Workshop, Nucleic acid-based supramolecular assemblies, Bordeaux, Octobre 2006.

*"DNA-based carbon nanotube dispersions"*

- [2] Great Lakes Photonics Symposium, Dayton, USA, Juin 2006.  
*"Liquid crystal phases of carbon nanotube dispersions"*
- [3] Indo-French Symposium on Nanotechnology, Goa, Inde, Janvier 2006.  
*"Mechanical properties of carbon nanotube fibers"*
- [4] 3<sup>rd</sup> Light Weight Armour Group Workhop, November 2005.  
*"Carbon nanotube fibers for ballistic applications"*
- [5] ISAB 2005, Montréal, Canada.  
*"Characterisation of suspensions and fibers of carbon nanotubes"*
- [6] "Journée Recherche – Industrie sur les Nanotubes", Bordeaux, 2 novembre 2004.  
*"Dispersions et fibres de nanotubes de carbone"*

#### ◆ Communications orales et affiches

- 12 séminaires et communications orales

1) Séminaire invité à l'ICS, Strasbourg, (octobre 2006).

*"Dispersions et fibres de nanotubes de carbone"*

2) Séminaire invité au LRSM, Université de Pennsylvanie (USA) (juin 2002).

*"Carbon nanotubes fibers"*.

3) E-MRS Spring meeting, Strasbourg 2002.

*"Macroscopic fibers of carbon nanotubes"*.

4) et 5) GDR « Nanotubes », en 2002 et 2004.

*"Etude par diffusion de la lumière de suspensions de nanotubes de carbone"*

*"Propriétés électrochimiques et électromécaniques de fibres de nanotubes de carbone"*.

6) et 7) 2 communications orales lors de journées communes CRPP-Institut Curie et CRPP-ESPCI (2002).

*"Fibres de nanotubes de carbone"*

*"Mise en forme de nanotubes de carbone : un intérêt pour la biologie?"*

8) « *Etude de la fusion-cristallisation de monocouches de 1-alcools à la surface de l'eau...* », au cours du GDR

« *Films monomoléculaires* », Aix-les-Bains (22 oct. 1997).

9) « *Study of melting-crystallization of 1-alcohol monolayers at the air-water interface...* », ESRF user's meeting, Grenoble (30 sept. 1997).

10) « *Etude de la fusion-cristallisation de monocouches de 1-alcools à la surface de l'eau : mesures d'élasticité latérale par diffraction de rayons X et par une méthode mécanique* », au Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux (16 juin 1997).

11) « *Etude de la transition de fusion d'une monocouche de 1-décanol à l'interface air-eau* », communication orale à l'Ecole des Houches (12 sept. 1996).

12) « *Measurement of the lateral elastic tensor of alcohol monolayers on water by high resolution X-ray diffraction* », Laboratoire de Rhéologie, Grenoble (26 avril 1996).

- 5 communications par affiches lors de congrès.

1) 5th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Oxford, Angleterre (1997).

2) ESRF User's meeting, Grenoble (nov. 1996).

3) Journées des Polymères et Colloïdes, ILL, Grenoble (fév. 1996).

4) Langmuir-Blodgett 7, 7th International Conference on Organized Molecular Films, Ancone, Italie (sept. 1995).

5) Physique en Herbe, conférence annuelle, Nice, France (juill. 1995).

#### ◆ Conférences « grand-public »

[1] Conférence sur les « nanotubes de carbone » lors des journées sur la recherche, destinées aux professeurs de physique du secondaire de l'académie de Bordeaux (mars 2005).

[2] Interview dans l'émission scientifique de Radio Campus (1 heure, nov. 2005) : thème : les nanotechnologies.

[3] Suite au prix du journal « La Recherche », interview dans l'émission « Le monde change » (P. Chompré), Radio France International (20 minutes, déc. 2004).

[4] Plusieurs interventions en lycée et collège pour présenter les nanotechnologies et les nanotubes de carbone.

## PRIX

---

- **Prix 2004 du journal "La Recherche"**, mention ministère de la recherche, pour le travail d'équipe sur les fibres de nanotubes de carbone.

## ANIMATION SCIENTIFIQUE

---

- Coordinateur du thème « chimie et nanotubes » dans le **bureau du GDR européen 2756** « Nano-E » (depuis janvier 2004)
- **Organisatrice du Congrès international « ChemOnTubes »**, à Bordeaux, du 2 au 5 avril 2006, sur le thème de la chimie et des nanotubes.
- Co-organisatrice avec P. Poulin du «**4<sup>th</sup> LWAG Workshop**», à Bordeaux, le 8 septembre 2006.
- Co-organisatrice de l'école thématique du CNRS, Galerie « Matériaux hybrides organiques-inorganiques », à Carcans, septembre 2003.
- Co-éditeur d'une issue spéciale de proceedings du Journal of Nanoscience and Nanotechnology pour le congrès "ChemOnTubes 2006" (Editeurs : M. Pasquali, P. Poulin, C. Zakri).

## CONTRATS, PROJETS

---

### ◆ Passés

- Partenaire ACI 2000 Jeunes Chercheurs : *Organisation et croissance de particules inorganiques dans des fluides complexes* (coordination CRPP).
- Partenaire ACI 2001 Nanostructures : *Fibres de nanotubes de carbone* (coordination CRPP).
- Partenaire d'une ACI Nanosciences NABOCO 2002: *Nanotubes Nitrure de Bore* (coordination ONERA).
- Co-encadrement de post-doc 18 mois Rhodia (L. Dos-Santos) 2001-2003 : *Composites à base de nanotubes de carbone*.

### ◆ En cours

- Co-coordinatrice de la participation du CRPP Projet Européen Strep NOESIS 6<sup>ème</sup> PCRD (450 k€) () : *Nanotube hybrid composites for aerospace applications*.
- Coordinatrice pour le CRPP du Projet du programme Matériaux CNRS 2004, en collaboration avec le LCOO (100 k€) : *Matériaux hybrides organisés hiérarchiquement à l'échelle nano- et mésoscopique*.
- Partenaire Projet Région Aquitaine 2002-2003 : *Fibres de nanotubes de carbone* (2 ans - 200k€).
- Partenaire Programme Matériaux CNRS 2004 Matériaux hiérarchisés : *Nanotubes Peapods* (Coordination CEMES).
- Co-encadrement thèse CIFRE ARKEMA (A. Lucas) 2006-2009 : Filage pilote des nanotubes de carbone.
- Co-encadrement thèse DGA 2004-2007 (P. Miaudet) : Fibres de nanotubes à haute ténacité.

### ◆ **Futurs**

- NACOMAT : Projet sur les nanomatériaux dans le cadre du pôle de compétitivité Aéronautique et Systèmes Embarqués des régions Aquitaine et Midi-Pyrénées. Projet accepté par la DGE. Encadrement prévu de travaux sur les dispersions de nanotubes de carbone à partir de 2007.
- Laboratoire commun Arkema : début prévu automne 2006. Encadrement prévu de travaux sur des dispersions de nanotubes et sur fibres composites réalisées par voie fondue (Arkema) ou par coagulation (CRPP).
- Coordinatrice de l'ANR déposée NANOLYCRIS ; Organisation de colloïdes dans des cristaux liquides. En attente d'évaluation par l'ANR.



# Partie D

Encadrement, Enseignement et  
Responsabilités administratives



### ◆ Thèses

- **Antoine Lucas** (2005-), en cours, en co-direction avec P. Poulin : *Développement d'une ligne pilote de filage des nanotubes de carbone : caractérisations physico-chimiques* (financement CIFRE/Arkema)

- **Pierre Miaudet** (2004-), en cours, en co-direction avec P. Poulin : *Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone, application à la balistique* (cofinancée CNRS-DGA).

Publications : [3], [6], et deux en cours de rédaction.

- **Stéphane Badaire**, thèse soutenue le 6 janvier 2005, en co-direction avec P. Poulin : *Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone* (Bourse Ministère).

Publications : [6], [8], [9], [10], [11] et une soumise ; brevets [1] et [2].

Par ailleurs, j'ai participé à l'encadrement de travaux des thèses suivantes :

- **Brigitte Vigolo**, thèse soutenue le 22 octobre 2002 : *Rubans de  $V_2O_5$  et nanotubes de carbone : de l'étude des suspensions à leur mise en forme*. (dir. C. Coulon, P. Poulin)

Publications : [7] et [13].

- **Hicham Elhamzaoui**, thèse en cours (fin prévue octobre 2006) : *systèmes hybrides organostanniques* (dir. B. Jousseau, T. Toupance).

Publications : [4], [5], [12].

#### ◆ DEA-Mastère

- Lucie Viry (2004-2005) : *Etude des propriétés électrochimiques et électromécaniques de fibres de nanotubes de carbone.*
- Pierre Miaudet (2003-2004) : *Etude des propriétés mécaniques et électriques de fibres de nanotubes de carbone.*
- Stéphane Badaire (2000-2001) : *Fabrication de coques de silice mésoporeuses en émulsion inverse.*

#### ◆ Post-doctorants

- co-encadrement post-doc (Rhodia) Leo Dos-Santos (2001-2003) : *composites à base de nanotubes de carbone.*
- co-encadrement post-doc (ACI Jeunes chercheurs) Gulia Fornasieri : *coques mésoporeuses en émulsion inverse.*

#### ◆ Stages divers

- Frédéric Mondiot : stage de licence de SPC (mai-juillet 2005 et mai-juillet 2006).
- Anthony Yeun : stage de licence de Chimie (mai-juillet 2005).
- 4 stages de licence professionnelle en chimie industrielle (1 mois chacun) : Céline Derrips et Laurent Lafargue (2002), Karine Bertrand et Aurélie Mounicou (2003).
- 2 stages de DEUG de 5 mois (février-juin) : Benoit De Maillard (2001) et Mélissa Anderson (2002).
- 1 stage de 3<sup>ème</sup> année d'école d'ingénieur : Audrey Blut (2000).

## ACTIVITES COLLECTIVES ET ADMINISTRATIVES

---

### ◆ Mandats électifs

- Membre nommé du **Conseil National des Universités** (depuis 2005), 31<sup>ème</sup> section.
- Membre élu du **Conseil de l'UFR** de Chimie (depuis début 2004).
- Membre élu et secrétaire du **Conseil de Laboratoire** (depuis début 2002).
- Membre nommé de la **commission du personnel** du laboratoire (promotions des personnels ITA du laboratoire).
- Responsable des séminaires et secrétaire de l'activité "Matériaux Formulés" au laboratoire de 2002 à 2005.

### ◆ Responsabilités et activités liées à l'enseignement

J'effectue 192 HETD annuels d'enseignement, du semestre 2 de la licence jusqu'au master (répartis de façon assez égale entre cours, TD et TP). Je participe également à l'enseignement à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux. J'enseigne principalement la thermodynamique et la physico-chimie des colloïdes (tensioactifs en solution, colloïdes). En plus de mon service d'enseignement, je participe à la vie de l'université, à travers les activités suivantes :

- Responsable de la **Licence Professionnelle en Chimie Industrielle**, depuis 2000.
- Co-responsable du parcours "Physico-Chimie de la Matière" en **Licence de Science et Technologie, mention Chimie**, (2002-2005).
- Coordinateur du semestre 4 de la **Licence de Sciences Physiques et Chimiques**.
- Coordinateur du semestre 3 de la **Licence de Chimie**.
- Mise en place d'un cours + TD et de 4 Travaux Pratiques (thermodynamique et colloïdes), semestres 2 et 4 de la Licence de Science et Technologie, mention Chimie.

- Responsable avec V. Ravaine de la mise en place d'un module "Formulation" dans l'année spéciale "Polymères" de l'ENSCP (année bac+6).
- Membre de l'équipe mise en place par P. Cluzeau autour de la « **Chimie itinérante** », expériences de chimie dans les lycées autour de Bordeaux.

# Remerciements

*Pour terminer ce manuscrit, je souhaite exprimer ici toute ma reconnaissance à un certain nombre de personnes que j'ai plaisir à retrouver tous les matins en arrivant au laboratoire ou à l'université, et à celles qui m'ont aidée à mener à bien ces travaux depuis plusieurs années.*

*Tout d'abord, je remercie à travers Philippe Barois et Philippe Richetti, la direction du CRPP pour la confiance qu'elle m'accorde au quotidien dans mes travaux.*

*Je tiens également à remercier tous les membres du jury de cette H.D.R. d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Ma profonde gratitude va à mes proches collègues, l'équipe « nanotubes » du CRPP : commençons par ceux qui ont fait l'essentiel de ce travail, Stéphane Badaire et Pierre Miaudet, les docteurs ou doctorants, à qui je souhaite bonne chance dans la suite de leur vie de scientifique. Une mention spéciale à Maryse Maugey, qui est à mes cotés depuis mon arrivée en 1999 au laboratoire et m'a toujours aidée dans toutes les phases que j'ai pu traverser. Beaucoup de gratitude à Alain Derré, Sophie Grandet, Alain Pénicaud, Olivier Roubeau : avec eux, l'organisation d'un congrès s'est avérée une grande aventure ! Et surtout, une reconnaissance énorme à Philippe Poulin, avec qui la recherche est un plaisir immense et sans cesse renouvelé. Je veux vraiment ici le remercier encore pour sa confiance et son soutien depuis plusieurs années. C'est un scientifique hors pair et qui sait travailler en équipe ! Je remercie aussi mes collaborateurs du LCOO pour les échanges fructueux, malgré ma difficulté à me représenter une molécule...*

*Merci aussi à l'OMM, à Brigitte, à Philippe Cluzeau, pour leur soutien et les nombreuses fois où nous avons pu rire au laboratoire ou ailleurs (moins sur le parcours de santé, je dois dire...).*

*Il ne m'est pas possible de parler ici de toutes les personnes du CRPP ou à l'université qui me rendent le quotidien agréable, qu'elles me pardonnent de ne pas les citer nommément, elles sont nombreuses. J'espère qu'elles se reconnaîtront.*

*Enfin, je tiens à remercier mon époux Tarik : être « mari de chercheuse », ce n'est pas tous les jours facile, et il se retrouve bien souvent « papa tout seul ». Merci à lui pour toutes ces années et son soutien indéfectible.*



# Partie E

Copie d'articles