



**HAL**  
open science

# Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels

Mickaël Bozlar

► **To cite this version:**

Mickaël Bozlar. Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels. Autre. Ecole Centrale Paris, 2009. Français. NNT : 2009ECAP0043 . tel-00458677

**HAL Id: tel-00458677**

**<https://theses.hal.science/tel-00458677>**

Submitted on 22 Feb 2010

**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.



ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »



ÉCOLE NORMALE  
SUPÉRIEURE de CACHAN

## THÈSE

présentée par

**Michael BOZLAR**

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

Spécialité :

**Science des Matériaux (Physique-Chimie)**

Laboratoires d'accueils :

**Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux**

**Laboratoire de Photophysique, Photochimie Supramoléculaires et  
Macromoléculaires**

# **Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels**

Soutenue le 7 décembre 2009 devant le jury composé de :

**Marie-Christine LAFARIE**  
**Cécile ZAKRI**  
**Gérard BIDAN**  
**Jacques DELAIRE**  
**Hachmi BEN DHIA**  
**Jinbo BAI**  
**Fabien MIOMANDRE**

Professeur, Université de Poitiers  
Professeur, Université de Bordeaux  
Directeur de Recherche, CEA Grenoble  
Professeur, ENS Cachan  
Professeur, Ecole Centrale Paris  
Directeur de Recherche, Ecole Centrale Paris  
Maître de Conférences HDR, ENS Cachan

**Présidente**  
**Rapportrice**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Directeur de thèse**  
**Directeur de thèse**

**2009ECAP0043**



## ***Remerciements***

Nombreuses sont les personnes que j'aimerais remercier pour m'avoir aidé et soutenu tout au long de ces trois années passées à l'Ecole Centrale Paris et à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan.

Tout d'abord, je remercie mes deux directeurs de thèse, M. Fabien Miomandre et M. Jinbo Bai pour avoir accepté de diriger ma thèse au sein des laboratoires PPSM et MSSMAT.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Fabien qui tout au long de mon doctorat, a été présent pour me guider et m'apporter son expérience personnelle. Ce fut vraiment un plaisir de travailler sous ta direction !

L'aboutissement de ma thèse fut le 7 décembre 2009 devant le jury présidé par Mme Marie-Christine Lafarie. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de diriger ma soutenance. Les remarques et les commentaires pertinents qu'elle a apportés sont d'une grande valeur.

J'exprime ma profonde gratitude envers Mme Cécile Zakri, rapportrice de mon mémoire. Vos propositions, vos commentaires, vos questions et enfin votre jugement m'ont permis d'avancer vers de nouveaux horizons. Merci !

J'aimerais également remercier M. Gérard Bidan, pour l'intégralité de son travail minutieux en tant que rapporteur de ma thèse. Votre évaluation constructive et vos critiques judicieuses m'ont éclairé au sujet de la démarche scientifique à avoir.

Je tiens aussi à souligner le travail important des examinateurs lors de ma soutenance. D'une part, je dis merci à M. Jacques Delaire, pour ses remarques et suggestions importantes. D'autre part, je souhaite remercier M. Hachmi Ben Dhia pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Je leur suis aussi reconnaissant pour leur sympathie et leur disponibilité durant ma thèse dans les deux laboratoires.

Au cours de ma thèse, j'ai eu le plaisir de rencontrer et de travailler avec plusieurs collaborateurs issus de différents horizons. Je les remercie beaucoup ! Sebastian Volz est le premier d'entre eux. Avec toi Sebastian, on fait de la recherche au plus haut niveau ! Et puis tes idées stimulent l'envie de faire de la recherche, même si tu es aussi loin que Tokyo...

Je dis un grand merci à Pierre Audebert, responsable de notre groupe au PPSM pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses précieux conseils. C'est toujours agréable de discuter et de débattre avec toi de sciences, de la vie, etc... Parmi les autres collaborateurs que j'ai connus, je pense entre autre à Pascal Perriat (INSA Lyon), Natalio Mingo (CEA Grenoble), Zhi-Min Dang (Univ. Beijing),... Merci !

A l'ECP et à l'ENS, j'ai rencontré de nombreuses personnes remarquables qui ont participé de près ou de loin à l'avancement de ma thèse. Je voudrais tout d'abord remercier tous mes collègues doctorants avec qui j'ai partagé des moments importants. J'adresse une pensée particulière à mon collègue de bureau et ami, Delong. C'était un vrai plaisir de travailler et de partager des choses avec toi. J'espère que nous continuerons à travailler ensemble... Je dis merci aussi à Hassan pour sa gentillesse et sa disponibilité. Tu m'as beaucoup aidé à la fin de ma thèse et je te suis reconnaissant. Je remercie notamment Sylviane, pour son professionnalisme et surtout son amabilité. J'ai passé pas mal de temps à m'amuser et à observer des "nanos" au TEM avec l'aide de Paul. Merci pour ta générosité et ta patience. J'ai aussi apprécié la bienveillance de mes collègues et personnels du PPSM, et notamment : Arnaud, Gilles, Olivier, Rachel, Cécile, Valérie, Andrée, Christian, Laurent.

C'est avec beaucoup de considérations que je rends hommage à l'Ecole Doctorale de l'ECP dirigée par M. Jean-Hubert Schmitt. L'ED287 vit et rayonne sous l'impulsion de Géraldine et de Catherine. Vous avez toujours été là quand il le fallait, merci ! A cette même occasion, je présente mes plus sincères remerciements et amitiés à M. Pierre Becker pour son aide et son écoute.

Si je suis arrivé là aujourd'hui, c'est bien grâce au soutien sans faille de toute ma famille. Mes pensées vont tout particulièrement à mes parents qui ont toujours cru en moi ! Je remercie aussi tous mes amis à Paris, en Alsace, ailleurs en Europe et aux USA pour leur présence. Caroline ma dernière pensée est pour toi ! C'est toi qui m'as permis de surmonter les moments difficiles de cette thèse et de regarder vers d'autres horizons...

Enfin, « I am very thankful to Professor Ilhan A. Aksay from Princeton University, for sharing his vision of science and giving me the possibility to continue this adventure... »

# Sommaire



Acronymes.....	9
Symboles .....	10
Introduction générale .....	13

### Chapitre I : Les matériaux étudiés

1 Le carbone et ses structures cristallines .....	20
1.1 Le diamant .....	20
1.1.1 Structure cristalline .....	20
1.1.2 Structure électronique.....	21
1.1.3 Propriétés .....	21
1.2 Le graphite.....	22
1.2.1 Structure cristalline .....	22
1.2.2 Structure électronique.....	22
1.2.3 Propriétés .....	23
1.3 Le carbyne et l'hybridation sp .....	23
1.4 Les fullerènes .....	24
1.4.1 Structure cristalline et principales propriétés .....	25
1.5 Le graphène.....	26
1.5.1 Structure et propriétés .....	26
2 Les nanotubes de carbone.....	28
2.1 Structure .....	29
2.1.1 Hélicité.....	30
2.1.2 Structure électronique.....	31
2.2 Méthodes d'élaboration des CNTs.....	31
2.2.1 Décharge par arc électrique .....	32
2.2.2 Ablation laser.....	33
2.2.3 Technique CVD (dépôt chimique en phase vapeur) .....	34
2.2.3.1 Procédé utilisé au laboratoire .....	34
2.2.3.2 Spécificités de la croissance de CNTs par CVD.....	36
2.3 Propriétés intrinsèques des CNTs .....	37
2.3.1 Propriétés électriques .....	37
2.3.2 Propriétés thermiques.....	38
2.3.3 Propriétés mécaniques .....	39
2.4 Applications potentielles des CNTs.....	39
2.4.1 Matériaux pour l'électronique et la thermique .....	40
2.4.2 Applications optiques.....	41
2.4.3 Applications biologiques .....	41
3 Les structures hybrides alumine-CNT .....	43
3.1 Synthèse de renforts Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CNT par CVD .....	43
3.2 Intérêts des structures hybrides.....	44
4 Polymères conducteurs électroniques et thermodurcissables .....	45
4.1 Les polymères conducteurs électroniques.....	45
4.1.1 Techniques d'élaboration.....	46
4.1.1.1 Oxydation chimique .....	47
4.1.1.1.1 Exemple : synthèse chimique du Ppy.....	47
4.1.1.2 Electrochimie .....	48
4.1.1.2.1 Généralités .....	48
4.1.1.2.2 Transport de matière .....	49
4.1.1.2.3 Le dopage .....	49

4.1.1.2.3.1	Méthode de calcul du taux de dopage $\delta$ dans le cas d'une électropolymérisation.....	50
4.1.1.2.3.2	Epaisseur de la couche de polymère déposée sur électrode .....	50
4.1.1.2.4	Les principales techniques électrochimiques .....	51
4.1.1.2.4.1	Polymérisation potentiostatique .....	51
4.1.1.2.4.2	Polymérisation galvanostatique .....	52
4.1.1.2.4.3	Polymérisation potentiodynamique (Voltammétrie cyclique) .....	53
4.1.1.2.4.4	Polymérisation galvanodynamique .....	55
4.1.1.2.5	Mécanisme général d'électropolymérisation des ECPs....	56
4.1.2	Le polyacétylène.....	57
4.1.3	Le polypyrrole .....	58
4.1.3.1	Structure .....	59
4.2	Les polymères thermodurcissables .....	59
4.2.1	Généralités .....	60
4.2.2	La température de transition vitreuse Tg .....	60
4.2.3	L'epoxy .....	61
4.2.3.1	Elaboration .....	61
4.2.3.2	Propriétés générales .....	62
4.2.3.3	Caractéristiques électriques et thermiques.....	62
4.2.4	Elastomère de silicone.....	62
4.2.5	Le polyuréthane .....	63
5	Les nanocomposites .....	64
5.1	Présentation des matériaux composites .....	64
5.1.1	Matrice.....	64
5.1.2	Le renfort .....	65
5.2	Nanocomposites polymère-CNT.....	65
5.2.1	Propriétés électriques des nanocomposites polymère-CNT .....	66
5.2.2	Propriétés thermiques des nanocomposites polymère-CNT.....	66
5.2.3	Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère .....	67
6	Conclusion .....	68

## Chapitre II : Les nanocomposites polymère-nanotubes de carbone

1	Procédé de fabrication des nanocomposites à base de CNTs.....	72
1.1	Dispersion des renforts .....	72
1.1.1	Utilisation des ultrasons.....	72
1.1.1.1	Résultats.....	73
1.1.2	Dispersion mécanique par tricylindre.....	74
1.1.2.1	Principe de fonctionnement .....	75
1.2	Conception d'un moule .....	76
1.2.1	Moule en aluminium.....	77
1.2.1.1	Caractéristiques techniques .....	77
1.3	Nanocomposites obtenus .....	78
2	Transports électriques dans les nanocomposites renforcés par des CNTs ..	79
2.1	Etude en régime continu (Direct Current) .....	79
2.1.1	Résistivité électrique.....	79
2.1.2	Conductivité électrique .....	79

2.1.2.1	Dispositif expérimental .....	80
2.1.3	Conductivité électrique surfacique – Technique de van der Pauw.. .....	81
2.1.4	Résultats obtenus .....	82
2.1.4.1	Nanocomposites epoxy-CNT .....	82
2.1.4.2	Nanocomposites epoxy-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CNT .....	84
2.2	Etude en régime alternatif (AC) .....	85
2.2.1	Théorie .....	86
3	Propriétés diélectriques des nanocomposites à matrice élastomère .....	88
3.1	Introduction .....	88
3.2	Experimental procedures .....	90
3.3	Results and discussions .....	91
3.4	Conclusions .....	99
4	Elaboration de renforts hybrides Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CNT avec différentes morphologies .....	101
4.1	Introduction .....	102
4.2	Experimental .....	104
4.2.1	Sample preparation .....	104
4.2.2	Characterization.....	104
4.3	Results and discussion .....	104
4.3.1	Influence of the CNT length on the hybrid organization .....	106
4.3.2	Influence of the CNT diameter and area number density on the hybrid organization.....	108
4.3.3	Raman spectroscopy of the three hybrid structures.....	111
4.3.4	Influence of CNT growth time on the hybrid organization .....	112
4.3.5	Mechanism discussion for the formation of multiform MWCNTs- μAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hybrids.....	113
4.3.5.1	Micro alumina particles crystallography .....	113
4.3.5.2	CNT self-organization model .....	116
4.4	Conclusions .....	122
5	Transport thermique dans les nanocomposites à matrice polymère .....	127
5.1	Advanced Carbon Nanotube MicroArchitectures for Enhanced Thermal Conduction at Ultra-Low Mass Fraction in Polymer Composites .....	127
5.1.1	Experimental.....	136
5.1.1.1	Filler and composite preparation .....	136
5.1.1.2	Thermal analyses .....	136
5.1.1.3	SEM characterizations.....	137
5.1.1.4	Spectroscopy.....	137
5.1.2	Supporting Information .....	138
5.1.2.1	Table 1. Thermal properties and DSC measurements of Epoxy/CNT nanocomposites at 20 °C .....	138
5.1.2.2	Table 2. Thermal properties and DSC measurements of Epoxy/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CNT nanocomposites at 20 °C.....	139
5.1.2.3	Raman spectroscopy .....	140
5.1.2.4	SEM analyses.....	141
6	Conclusion .....	142

Chapitre III : Les nanohybrides nanotube de carbone-polymère conducteur électronique

1	Utilisation d'une microélectrode à cavité pour l'élaboration de nanohybrides à base de CNT et de polymère conducteur électronique .....	148
1.1	Nanohybrides CNT-poly(N-méthyl)pyrrole .....	149
1.1.1	Propriétés de la microélectrode à cavité .....	149
1.1.2	Protocole de synthèse en microélectrode à cavité .....	149
1.1.3	Caractérisation des nanohybrides .....	150
1.2	Conclusion .....	152
2	Utilisation de la CME pour déposer des films de polymères de quelques nanomètres d'épaisseurs à la surface des CNTs .....	154
2.1	Introduction .....	154
2.2	Experimental .....	156
2.2.1	Materials .....	156
2.2.2	Electrochemistry .....	157
2.2.3	Other characterization .....	158
2.3	Results and discussion .....	158
2.3.1	Electrochemistry .....	158
2.3.2	TEM .....	160
2.3.3	Raman spectroscopy .....	161
2.4	Conclusions .....	162
3	Contrôle de l'épaisseur du film de Ppy déposé à la surface des CNTs... ..	166
3.1	Synthèse, caractérisation et propriétés électriques des MWNTs recouverts d'une couche nanométrique de Ppy .....	166
3.1.1	Introduction .....	167
3.1.2	Résultats et discussions .....	170
3.1.2.1	Synthèse de nanohybrides CNT-Ppy .....	170
3.1.2.2	Caractérisation électrochimique .....	171
3.1.2.3	Analyses HRTEM .....	172
3.1.2.4	Spectroscopie Raman .....	174
3.1.2.5	Analyses XPS .....	176
3.1.2.6	Propriétés électriques des nanohybrides CNT-Ppy .....	177
3.2	Conclusion .....	178
4	Conception et fabrication d'une électrode à grande cavité .....	180
4.1	Aperçu .....	180
4.2	Résultats obtenus .....	181
5	Conclusion .....	182
	Conclusion générale et Perspectives .....	185
	Références .....	191

# Acronymes et symboles



## ***Acronymes***

Les notations entre parenthèses désignent les noms usuels en anglais couramment utilisés dans la littérature.

**AC** (Alternative Current) : Courant Alternatif

**AFM** (Atomic Force Microscope) : Microscope à Force Atomique

**AFM-CP** (AFM with a Conducting Probe) : AFM avec une Pointe Conductrice (Résiscope)

**CME** (Cavity Microelectrode) : Microélectrode à Cavité

**CNT** (Carbon Nanotube) : Nanotube de Carbone

**CV** (Cyclic Voltammetry) : Voltammétrie Cyclique

**CVD** (Chemical Vapor Deposition) : Dépôt Chimique en phase Vapeur

**DC** (Direct Current) : Courant Continu

**DSC** (Differential Scanning Calorimetry) : Calorimétrie Différentielle à Balayage

**ECP** (Electronically Conducting Polymer) : Polymère Conducteur Electronique

**FESEM** (Field Emission Scanning Electron Microscope) : Microscope Electronique à Balayage à Emission de Champ

**Fig.** : Figure

**HRTEM** (High Resolution Transmission Electron Microscope) : Microscope Electronique en Transmission à Haute Résolution

**MWNT** (Multi-walled Carbon Nanotube) : Nanotube de Carbone Multifeuillet

**Ppy** : Polypyrrole

**SEM** (Scanning Electron Microscope) : Microscope Electronique à Balayage

**SR** (Scan Rate) : Vitesse de Balayage

**STM** (Scanning Tunneling Microscope) : Microscope à Effet Tunnel

**SWNT** (Single-walled Carbon Nanotube) : Nanotube de Carbone Monofeuillet

**TEM** (Transmission Electron Microscope) : Microscope Electronique en Transmission

**XPS** (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) : Spectroscopie de Photoélectrons par rayons

X

## ***Symboles***

**C<sub>p</sub>** : chaleur spécifique [J/g.K]

**σ** : conductivité électrique [S/cm]

**κ** : conductivité thermique [W/m.K]

**ρ** : densité [g/cm<sup>3</sup>] (chimie)

**Ø** : diamètre [m]

**wt %** : fraction massique [%]

**ρ** : résistivité [Ω.cm] (physique)

**δ** : taux de dopage d'un polymère

**l** : longueur [m]

**E** : module de Young [Pa]

**μ** : viscosité dynamique [Pa.s]

**T<sub>g</sub>** : température de transition vitreuse [°C]

# Introduction générale



## ***Introduction générale***

### *Contexte et objectifs de cette thèse*

Les nanotechnologies sont aujourd'hui un phénomène de société au niveau mondial. Cette nouvelle discipline relève de défis aussi bien économiques que politiques car elle s'établit comme une science d'avenir, à l'interface entre plusieurs domaines scientifiques. Par conséquent, le développement de ces technologies suscite des intérêts industriels qui ne cessent de croître, mais aussi des interrogations environnementales et sanitaires. Diverses structures nanométriques sont apparues au cours des deux dernières décennies, parmi celles-ci on trouve principalement les nanofils, les nanoparticules et surtout les nanotubes de carbone (CNTs).

A ce jour, les CNTs continuent de susciter un intérêt remarquable et grandissant à plusieurs niveaux de la communauté scientifique, en incluant naturellement les physiciens et les chimistes, mais aussi les biologistes, notamment pour les applications thérapeutiques en médecine. Ceci s'explique en particulier par leur procédé de fabrication de plus en plus élémentaire et de moins en moins onéreux au niveau industriel, mais surtout du fait de leurs propriétés intrinsèques multifonctionnelles exceptionnelles. Par ailleurs, les CNTs bénéficient d'une spécificité à combiner plusieurs aspects qui leurs permettent de pouvoir facilement s'incorporer dans des domaines pluridisciplinaires.

En raison de leur texture sous forme de poudre, très vite est apparue l'idée d'associer les CNTs à d'autres matériaux pour tirer bénéfice de leurs propriétés. C'est ainsi qu'en 1994, Ajayan fut le pionnier de la fabrication de nanocomposites à matrice polymère renforcée par des CNTs afin d'améliorer les propriétés, notamment mécaniques du nanocomposite.

Cependant, les propriétés globales de cette nouvelle génération de nanocomposites demeurent encore faibles par rapport aux caractéristiques intrinsèques des CNTs. Ces barrières n'ont pourtant pas arrêté l'essor des CNTs, malgré la « nouvelle vague » graphène des deux-trois dernières années. L'une des principales explications à ces limitations s'articule d'une part, autour de phénomènes physico-chimiques au niveau de l'interface matrice/renfort. En effet, une faible interface

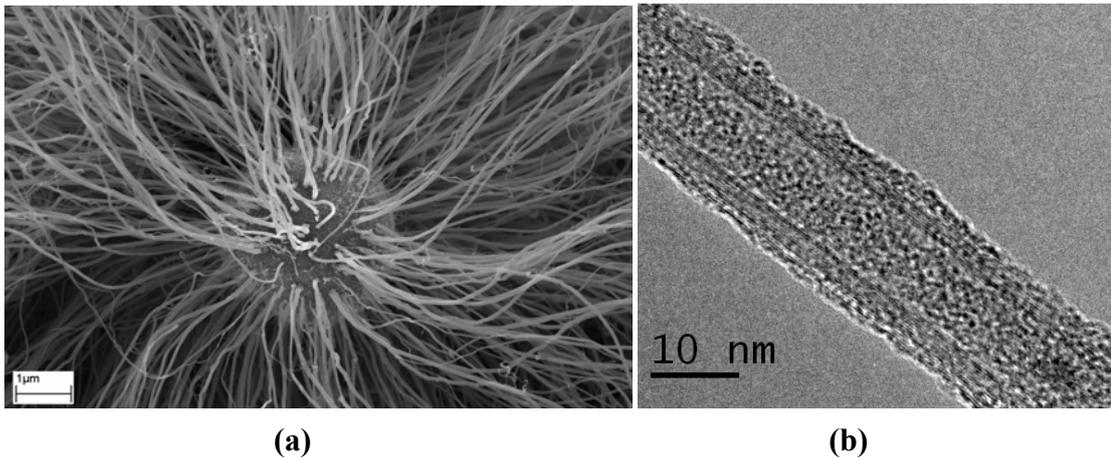
matrice/renfort ne permet pas de tirer profit du module de Young extrêmement élevé ( $E=1$  TPa) des CNTs. D'autre part, de nombreuses études ont démontré que les propriétés électriques et thermiques des nanocomposites à base de CNTs sont sujettes à des résistances de contacts élevées qui perturbent le transport des électrons et des phonons. Une fois encore, la conductivité électrique des CNTs - pouvant atteindre - des valeurs supérieures à 1000 S/cm, et la conductivité thermique - d'une valeur aussi élevée que 3000 W/mK - ne sont pas pleinement exploitées.

En conséquence, la communauté de chercheurs en science des matériaux s'intéresse inévitablement à la modification et à la combinaison des CNTs avec d'autres classes de matériaux, avant toutes utilisations préalables de ces structures carbonées.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse de doctorat réalisée au sein de l'Ecole Centrale Paris et l'Ecole Normale Supérieure de Cachan. Nous pensons en effet que l'association préliminaire entre un CNT et un autre matériau est une solution envisageable pour obtenir des performances satisfaisantes - en restituant au mieux les propriétés intrinsèques des CNTs - dans le nouveau matériau composite résultant.

A ce sujet, nous proposons au cours de cette thèse d'orienter nos recherches suivant deux axes :

- combiner les CNTs avec des microparticules céramiques pour mettre au point une nouvelle génération de matériaux hybrides, puis évaluer la contribution d'une telle structure multi-échelles sur les propriétés globales des nanocomposites à matrice polymère (Figure 1a) ;
- mettre au point des méthodes électrochimiques efficaces pour déposer une couche de polymère conducteur électronique (ECP), biocompatible à la surface des CNTs, afin d'améliorer la cohésion matrice/renfort, mais aussi pour diminuer les résistances de contacts entre les CNTs enchevêtrés (Figure 1b).



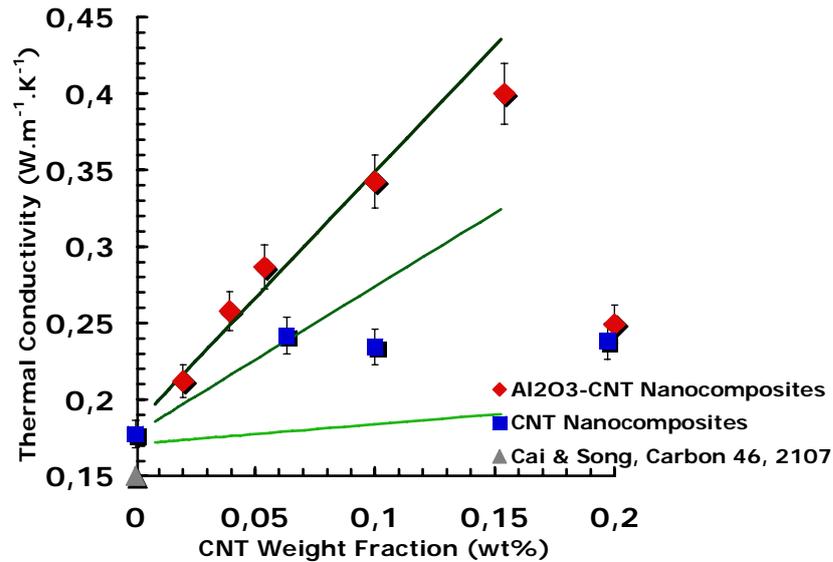
**Figure 1 :** (a) Renfort hybride Alumine-CNT observé au microscope électronique à balayage (d'après chapitre 2). (b) CNT recouvert d'un film de Ppy de 2 nm d'épaisseur observé au microscope électronique en transmission (d'après chapitre 3).

### Plan du manuscrit

Ce mémoire se présente sous forme de trois chapitres.

Le premier chapitre présente les matériaux qui ont été étudiés durant ce travail de recherche. Il s'agit tout particulièrement de se concentrer sur les CNTs et les ECPs, en établissant un état de l'art sur leurs méthodes de synthèse et leurs propriétés.

Le second chapitre décrit tout d'abord les outils et les techniques que nous avons développés au laboratoire pour fabriquer des nanocomposites à matrice polymère. Dans un deuxième temps, nous présentons nos résultats obtenus en matière de transport électrique dans les nanocomposites à base de CNTs. Dans un troisième temps, nous mettons en évidence la fabrication contrôlée de structures hybrides multi-échelles. Celles-ci sont formées de microparticules céramiques d'alumine sur lesquelles des CNTs sont greffés. Enfin, ce chapitre annonce la mise au point de nanocomposites ayant des propriétés thermiques considérablement améliorées par rapport aux travaux cités ultérieurement dans la littérature. La source de résultats aussi probants est la mise en œuvre d'outils théoriques et expérimentaux spécifiques (Figure 2).



**Figure 2 :** Evolution de la conductivité thermique pour différents types de nanocomposites en fonction de la concentration massique en CNTs (d'après chapitre 2).

Le dernier chapitre du mémoire aborde la modification de surface des CNTs par des ECPs afin de répondre aux besoins cités précédemment, et plus exactement en termes d'améliorations des propriétés multifonctionnelles des nanocomposites. Tout d'abord, nous détaillerons l'utilisation de techniques électrochimiques spécifiques pour déposer une couche de Polypyrrole (Ppy) à la surface des CNTs. Une fois ces techniques mise en place, nous démontrerons que l'on peut en prime contrôler précisément l'épaisseur de cette couche d'ECP, jusqu'à en déposer moins d'un nanomètre.

Le nanohybride CNT-Ppy ainsi obtenu peut non seulement contribuer au développement de nouveaux matériaux multifonctionnels, mais aussi favoriser la biocompatibilité des CNTs du fait de leur éventuelle toxicité.

# Chapitre I

Les matériaux étudiés



## ***Introduction***

L'objet de ce chapitre est la présentation des matériaux étudiés au cours de cette thèse. Ce travail bibliographique débutera par une description détaillée des nanotubes de carbone parmi les autres formes allotropiques du carbone. Dans ce même registre, nous serons amenés à parler de renforts hybrides multi-échelle alliant nanotubes de carbone et d'autres matériaux micrométriques, comme l'alumine. Suivront ensuite les rappels sur les différentes classes de polymères et tout particulièrement les polymères conducteurs électroniques, tel que le polypyrrole. Ce dernier est un polymère conjugué avec lequel nous avons mené la plus grande partie de nos travaux de recherche. Pour finir, nous dresserons un état de l'art au sujet des composites à matrice polymère renforcés par des nanotubes de carbone et d'autres types de renforts multi-échelles.

Pour chaque type de matériaux, nous indiquerons principalement, les méthodes d'élaboration, leurs caractérisations, leurs principales propriétés et enfin leurs applications potentielles.

# ***1 Le carbone et ses structures cristallines***

Le carbone est sans doute l'un des éléments le plus important dans la nature. Il possède la propriété de former avec lui-même et certains autres éléments des liaisons avec trois types d'hybridation<sup>[1]</sup> :  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  (explicités plus loin). Ceci lui confère un caractère polymorphe sous forme de diverses structures avec des propriétés physiques particulières. Le carbone est de ce fait l'élément fondamental de la matière vivante, et tout particulièrement de la chimie organique. Dimitri Mendeleev fut le premier à annoncer le caractère polymérique du carbone. Il écrivit : *“The molecules of coal, graphite, and diamond are very complicated, and carbon atoms exhibit the capability of binding one to another to form complex molecules in all compounds of carbon. None of the elements possesses an ability of complicating in such an extent as does carbon. There is still no basis to define the polymerization degree of the coal, graphite, or diamond molecules. One should believe, however that they contain  $C_n$  species, where ‘n’ is a large value”*<sup>[2]</sup>.

Dans le tableau de classification périodique des éléments. L'élément carbone porte le numéro atomique 6 et adopte une configuration électronique à l'état fondamental  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ . Sa masse molaire est 12,01 g/mol.

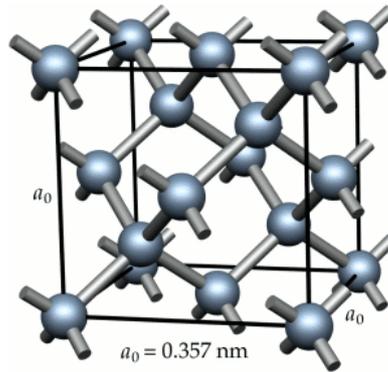
Hormis ses différentes formes amorphes (noir de carbone, suie, coke, etc.), le carbone possède deux structures cristallines bien connues, à savoir : le diamant et le graphite. Les fullerènes<sup>[3]</sup>, découvert en 1985, constituent le troisième type. La dernière forme allotropique du carbone est constituée des nanotubes de carbones, mis en évidence en 1991, et qui ont une structure proche des fullerènes. Nous décrirons brièvement dans cette partie les propriétés du carbone, qui est une autre structure carbonée un peu particulière, notamment du fait de son hybridation  $sp$ .

## ***1.1 Le diamant***

### ***1.1.1 Structure cristalline***

Le diamant est un cristal incolore connu depuis des millénaires pour ses propriétés remarquables. La figure 1 représente son réseau cristallin qui est formée de deux mailles cubiques faces centrées imbriquées à motif double :  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , et

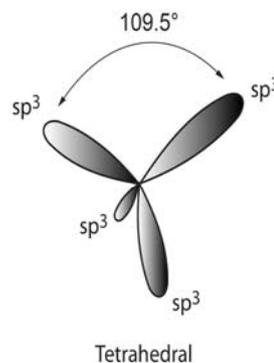
ayant comme paramètre de maille :  $a_0 = 3,57 \text{ \AA}$ . La distance entre deux atomes de carbone voisins est :  $a_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$ .



**Figure 1.** Maille cristalline du diamant (Source : Université de Exeter, UK).

### 1.1.2 Structure électronique

Le diamant est composé d'atomes de carbones hybridés  $sp^3$ . Les quatre orbitales  $sp^3$  résultent de la superposition linéaire d'une orbitale  $2s$  avec chacune des trois orbitales  $2p$ , à savoir :  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . Ces quatre orbitales  $sp^3$  se partagent les quatre électrons de valence du carbone libre<sup>[4]</sup>. Finalement, une telle structure de type tétraèdre régulier, permet la formation de quatre liaisons  $\sigma$  avec d'autres atomes, en s'orientent suivant des angles de  $109,5^\circ$ , comme le montre la figure ci-dessous :



**Figure 2.** Hybridation  $sp^3$  du carbone.

### 1.1.3 Propriétés

Du point de vue mécanique, le diamant est considéré comme le matériau naturel le plus dur que l'on connaisse (dureté Mohs : 10). Sa densité  $\rho = 3,52 \text{ g/cm}^3$  est 56 % plus élevée que celle du graphite. Ce matériau est isolant électriquement, mais c'est un très bon conducteur thermiquement<sup>[5, 6]</sup>, - sa conductivité est voisine de  $\kappa = 2200 \text{ W/mK}$  -. Son point de fusion est situé aux environs de 4500 K. A pression atmosphérique, le diamant est moins stable que le graphite, il peut être transformé en graphite à des

températures supérieures à 1700 °C. Le diamant est utilisé en joaillerie bien-sûr, mais aussi abondamment dans l'industrie en raison de ses excellentes propriétés mécaniques (par exemple : outils de coupe).

## 1.2 Le graphite

### 1.2.1 Structure cristalline

Le graphite est la forme solide du carbone, stable à température ambiante et à pression atmosphérique. Sa structure est formée de couches d'atomes de carbone arrangées en un réseau hexagonal, où chaque atome est lié à trois autres. Ces structures en forme de « nid d'abeille » sont empilées successivement en plan ABAB...(Fig. 3), distant de 3,34 Å. Chacun de ces plans forme un feuillet appelé graphène<sup>[7, 8]</sup> (cf. paragraphe 1.5). La cohésion faible entre ces plans est assurée par les forces de Van der Waals<sup>[9]</sup>. La distance entre deux atomes de carbone voisins étant :  $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ , les paramètres de maille sont définis tels que :  $a = a_{C-C}\sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$ , et  $c = 6,71 \text{ \AA}$  (hauteur de l'empilement de trois plans ABA).

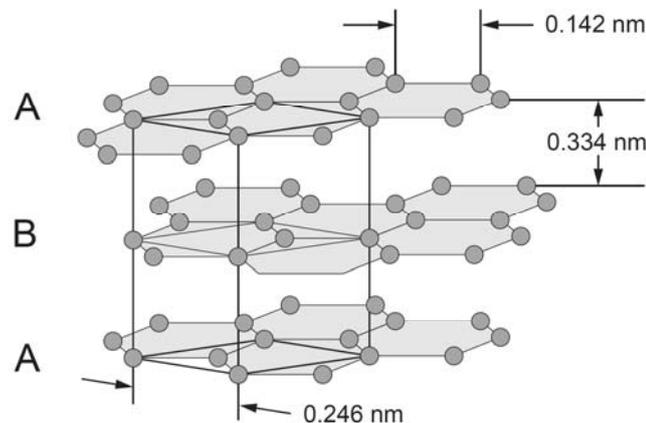


Figure 3. Structure cristalline du graphite

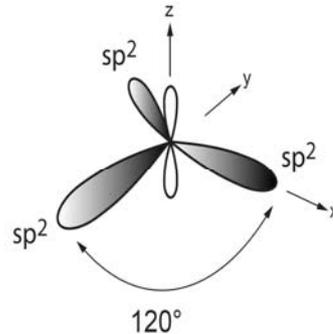
### 1.2.2 Structure électronique

Les atomes de carbone sont disposés sous forme de feuillets et ils sont liés entre eux par deux types de liaisons<sup>[10]</sup> :

- 1) celles de type  $\sigma$ , qui sont formées d'orbitales hybridées  $sp^2$  associant une orbitale 2s avec les deux autres orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$ . Ces liaisons fortes

(contraste gris sur la Fig. 4) sont coplanaires et forment entre elles des angles de  $120^\circ$  ;

- 2) celles dites covalentes de type  $\pi$ , qui sont formées d'orbitales  $2p_z$ . Elles sont plus faibles (représentées en blanc).



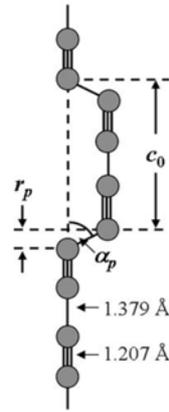
**Figure 4.** Hybridation  $sp^2$  du carbone. Dans le cas des liaisons  $\sigma$ , le recouvrement des orbitales atomiques est axial, et il est latéral pour les liaisons  $\pi$ .

### 1.2.3 Propriétés

Du point de vue mécanique, le graphite est un matériau fortement anisotrope. Son module de Young dans la direction orthogonale au plan est de l'ordre de  $10 \text{ GPa}^{[11]}$ . La faible cohésion entre les plans favorise un glissement facile entre eux, c'est la raison pour laquelle, le graphite se clive assez facilement. D'autre part, c'est un matériau qui a un indice de dureté Mohs compris entre 1 et 2. Le graphite possède de bonnes propriétés de transport. Du fait de son anisotropie, sa conductivité électrique vaut  $\sim 5 \times 10^5 \text{ S/m}$  dans la direction du plan, et elle chute à  $\sim 10^5 \text{ S/m}$  dans la direction orthogonale<sup>[12]</sup>. Du point de vue thermique, sa conductivité est élevée<sup>[13]</sup>, par exemple, à 273 K, elle varie entre  $\sim 250$  et  $80 \text{ W/mK}$  suivant que l'on soit respectivement, dans la direction perpendiculaire et parallèle au plan<sup>[12]</sup>. Les utilisations du graphite sont diverses et variées. Il en va du simple crayon de papier, aux électrodes dans la sidérurgie, en passant par les matériaux composites utilisés en aéronautique.

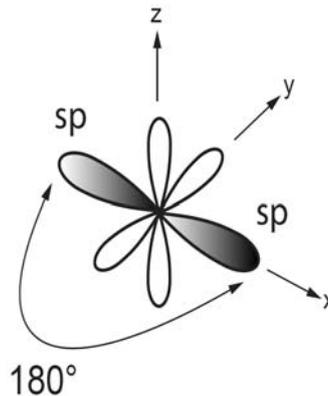
## 1.3 Le carbyne et l'hybridation $sp$

Nous présentons ici cette forme allotrope du carbone dans le but de décrire l'hybridation de type  $sp$ . Les carbynes ont été découverts en 1960 par des chercheurs russes de la Russian Academy of Sciences, à partir d'un dérivé de l'acétylène. Un carbyne consiste en un arrangement linéaire des atomes de carbone pour former de petites chaînes moléculaires<sup>[2, 14]</sup> (Fig. 5).



**Figure 5.** Structure d'un carbyne de type polyne<sup>[15]</sup>.

C'est une phase très métastable et peu cristallisable du carbone. L'hybridation  $sp$  est une configuration linéaire basée sur la combinaison entre l'orbitale  $2s$  et l'une des orbitales  $2p$ , ( $p_x$ ,  $p_y$ , ou  $p_z$ ), comme indiqué ci-dessous :



**Figure 6.** Hybridation  $sp^1$  du carbone. Les liaisons fortes, en contraste gris, sont configurées suivant un angle de  $180^\circ$ . Celles qui sont faibles sont représentées en blanc.

## 1.4 Les fullerènes

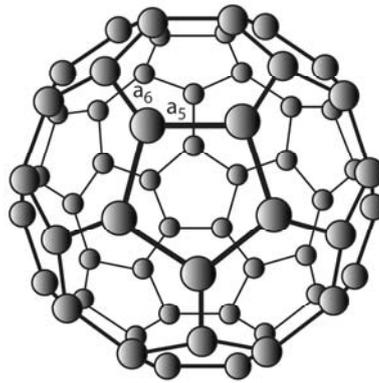
« Fullerène » est un nom générique donné à une molécule de carbone de forme sphérique. La découverte de cette molécule en 1985 par Richard Smalley, Harold Kroto et Robert Curl, leur a valu la distinction du prix Nobel de chimie en 1996<sup>[3]</sup>. Elle doit son nom à l'architecte américain Richard Buckminster Fuller, créateur du concept de géode. Les fullerènes sont formés alternativement d'hexagones et de pentagones. Le nombre de pentagones est strictement égal à 12, alors que le nombre d'hexagones est arbitraire mais pair. De tels objets satisfont l'équation d'Euler :

$$f + v = e + 2 \quad (1)$$

où  $f$  désigne le nombre de faces,  $v$  le nombre de sommets et  $e$  le nombre d'arêtes.

### 1.4.1 Structure cristalline et principales propriétés

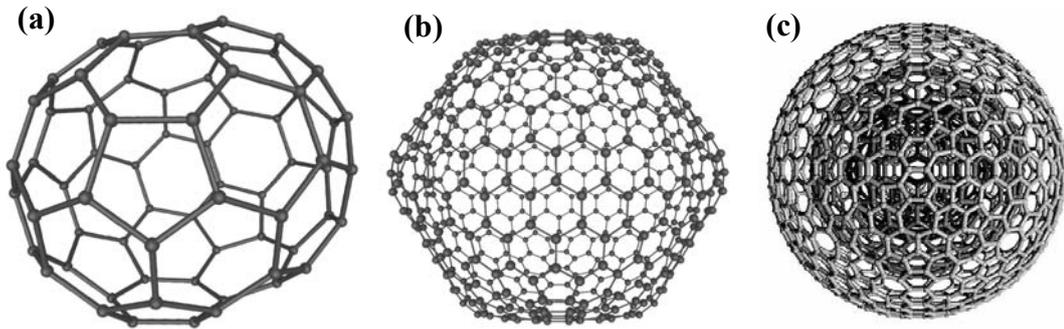
La structure la plus connue des fullerènes est le  $C_{60}$  ayant la forme d'un ballon de football. La répartition des faces est la suivante : 20 hexagones et 12 pentagones. Ce qui correspond à 90 arêtes de longueurs identiques et 60 sommets. Dans la molécule  $C_{60}$ , chaque atome de carbone est lié à trois autres par l'intermédiaire de liaisons  $sp^2$ . Cependant, elle doit aussi contenir en petit nombre des liaisons de types  $sp^3$  du fait de sa courbure<sup>[16]</sup>.



**Figure 7.**  $C_{60}$  Buckminsterfullerene formé de liaisons simples ( $a_5$ ) dans les pentagones et de liaisons doubles ( $a_6$ ) dans les hexagones.

La longueur des liaisons simples est :  $a_5 = 1,46 \text{ \AA}$ , et celle des liaisons doubles est :  $a_6 = 1,40 \text{ \AA}$ . La géométrie particulière du fullerène est obtenue à partir du solide d'Archimède, sur lequel on a tronqué irrégulièrement un icosaèdre<sup>[16]</sup>. Ceci explique pourquoi les longueurs des liaisons ne sont pas exactement égales ( $a_5 - a_6 = 0,06 \text{ \AA}$ ). Le diamètre ( $\emptyset$ ) externe des fullerènes est  $\sim 10,34 \text{ \AA}$ . En terme de propriétés, les fullerènes sont connus pour leur supraconductivité lorsqu'ils contiennent par exemple des alcalins tels que le potassium ou le rubidium<sup>[17]</sup>. Une résistivité aussi faible que 5 à 10 m $\Omega$ .cm a été mesurée à température ambiante pour une association de type  $K_3C_{60}$ <sup>[18]</sup>.

A ce jour, on dénombre une gamme assez vaste de fullerènes. En effet, diverses structures telles que :  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ , etc,... ont été identifiées notamment par spectroscopie de masse<sup>[19]</sup>. Il existe également des fullerènes appelés oignons<sup>[20]</sup>. Ils sont très stables et sont encapsulés les uns dans les autres (Fig. 8).



**Figure 8.** Différentes structures cristallines de fullerènes : (a)  $C_{70}$ , (b)  $C_{540}$ , (c) oignon de carbone (Source : Université de Mainz, Allemagne).

## 1.5 Le graphène

Avant d'aborder l'une des parties principales de ce chapitre, à savoir les nanotubes de carbone, nous allons décrire ici une autre forme cristalline du carbone qui suscite de plus en plus d'intérêt de la part de la communauté scientifique : le graphène (Fig. 9).

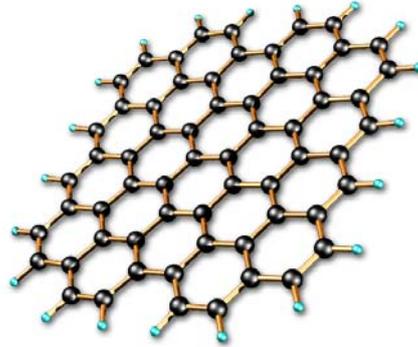
Comme nous l'avons vu auparavant (paragraphe 1.2), le graphène est un cristal de carbone 2D dont l'empilement des plans permet d'aboutir au graphite. C'est en 2004, que l'équipe d'Andre Geim de l'Université de Manchester, UK a réussi à isoler un seul de ces plans. Ces derniers ont simplement procédé à une exfoliation mécanique du graphite pyrolytique à l'aide d'un ruban adhésif<sup>[21]</sup>. L'équipe a donc réussi à isoler et détacher avec succès, les plans de carbone issus de ce graphite.

Récemment, une équipe de chercheurs coréens de la société Samsung ont levé encore un obstacle concernant la fabrication en quantité limitée du graphène<sup>[22]</sup>. En effet, ils ont proposé une fabrication à grande échelle de feuilles de graphène par voie chimique, en utilisant un procédé CVD (dépôt chimique en phase vapeur).

### 1.5.1 Structure et propriétés

Dans une feuille de graphène, l'arrangement monoplan des atomes de carbone se fait par des hybridations de type  $sp^2$ . Les caractéristiques détaillées d'un plan de graphène sont décrites dans le paragraphe se rapportant au graphite. Une telle structure bidimensionnelle possède des propriétés électroniques, thermiques et mécaniques remarquables<sup>[23]</sup>. Sa conductivité thermique est estimée à  $\sim 3000$  W/mK et son module de Young à  $\sim 1$  TPa. Aussi, un nombre grandissant de chercheurs s'intéressent à cette forme du carbone, dont les applications potentielles les plus diverses se dessinent à

l'horizon, notamment du point de vue de l'électronique ou des matériaux composites<sup>[24]</sup>.  
Finalement, une question se pose au sein de la communauté : le graphène peut-il  
détrôner le nanotube de carbone ?



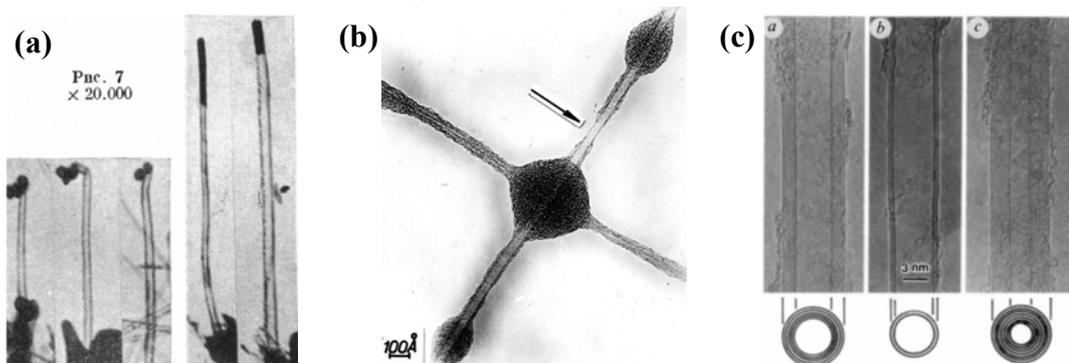
**Figure 9.** *Structure du Graphène (Source : Lawrence Berkeley National Laboratory, USA).*

## 2 Les nanotubes de carbone

Les premières structures de carbone appelées aujourd'hui nanotubes ont certainement été observées pour la première fois en 1952, au microscope électronique en transmission (TEM) par une équipe de chercheurs russes (Fig. 10). Des images montrant des nanotubes de carbone (CNTs) ont été publiées par Radushkevich et al. dans le Journal de chimie physique de Russie<sup>[25]</sup>.

Pour remonter encore plus loin, une équipe de l'Université de Dresde en Allemagne a récemment publié un article affirmant la présence de CNTs dans l'acier de Mésopotamie datant du 17<sup>e</sup> siècle<sup>[26]</sup>.

La seconde date certainement déterminante à retenir est 1976. En effet, c'est à cette époque que Morinobu Endo synthétise des CNTs à partir de la décomposition du benzène, il les appellera fibre de carbone<sup>[27]</sup>. Puis, il faudra attendre 1991 pour que le chercheur japonais Sumio Iijima, dévoile ses observations au TEM à haute résolution (HRTEM) dans la revue Nature<sup>[28]</sup>. A l'époque, Iijima appelle tout d'abord ces structures 'microtubule' puis sous l'influence de la communauté scientifique, ces tubes prennent finalement le nom de nanotubes de carbone. Ces CNTs furent préparés en utilisant une technique dite de décharge par arc électrique<sup>[29]</sup> (qui sera décrite plus tard).



**Figure 10.** Images de CNTs au TEM observées par (a) Radushkevich<sup>[25]</sup>, (b) Endo<sup>[27]</sup>, (c) Iijima<sup>[28]</sup>.

En résumé, on se doit d'admettre la mise en évidence des CNTs dès les années 50. Mais c'est sans doute sous l'impulsion d'Iijima que ce matériau a commencé à attirer toutes les attentions<sup>[30]</sup>. Cette découverte est naturellement liée aux développements considérables des techniques de caractérisation telle que le TEM, dont la résolution des images ne cesse de s'améliorer depuis sa première commercialisation

en 1939 par la société Siemens. Nous ne sommes donc pas encore à même de comprendre toutes les facettes de ces tubes.

L'objet de cette deuxième section du chapitre est une meilleure compréhension de ces matériaux et de leurs applications potentielles. Nous présenterons tout d'abord en détail la structure des CNTs, suivi d'une revue de l'état de l'art concernant les différentes méthodes permettant de les fabriquer. Puis, nous étudierons les techniques de caractérisations permettant d'analyser leurs propriétés. Enfin, nous décrirons les domaines d'applications variés de ces nanomatériaux.

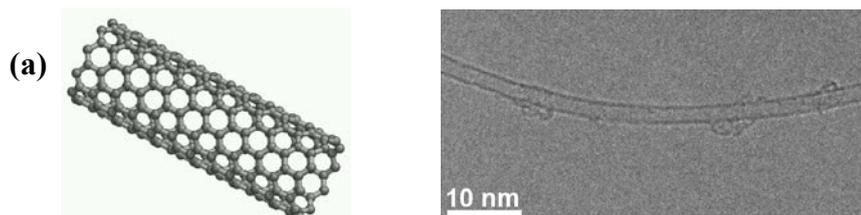
## 2.1 Structure

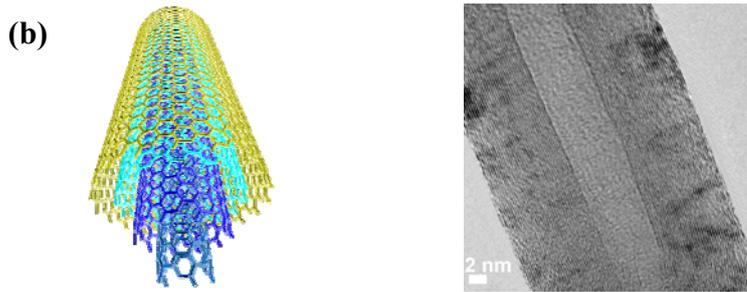
La structure d'un CNT consiste en un enroulement d'une feuille de graphène autour d'elle-même. Les observations TEM montrent que certains tubes peuvent éventuellement être fermés à leurs extrémités par un demi-fullerène, de type  $C_{60}$  par exemple. Les CNTs sont répartis en deux familles (Fig. 11) :

- les monofeuillets (SWNTs), qui consistent en l'enroulement d'un seul plan de graphène ;
- les multifeuillets (MWNTs), qui sont formés de plusieurs tubes concentriques.

D'une manière générale, les SWNTs ont des diamètres compris entre 0,5-2 nm et des longueurs légèrement supérieures au micromètre<sup>[31, 32]</sup>. Les MWNTs ont les dimensions suivantes : le diamètre est légèrement supérieur au nanomètre et peut atteindre plusieurs dizaines de nm, et la longueur varie entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Cependant, aussi bien dans le cas des SWNTs que des MWNTs, des études ont montré qu'il était possible d'obtenir assez facilement des CNTs de longueurs millimétriques<sup>[33, 34]</sup>.

Dans le cas des MWNTs, la distance inter-plan<sup>[28]</sup> est de l'ordre de 3,4 Å, ce qui équivaut à peu près à la distance entre les plans de graphène dans un cristal de graphite.





**Figure 11.** Images numériques (Source : Université de Surrey, UK) et observations HRTEM de SWNTs (a) et MWNTs (b) (préparés et observés au laboratoire).

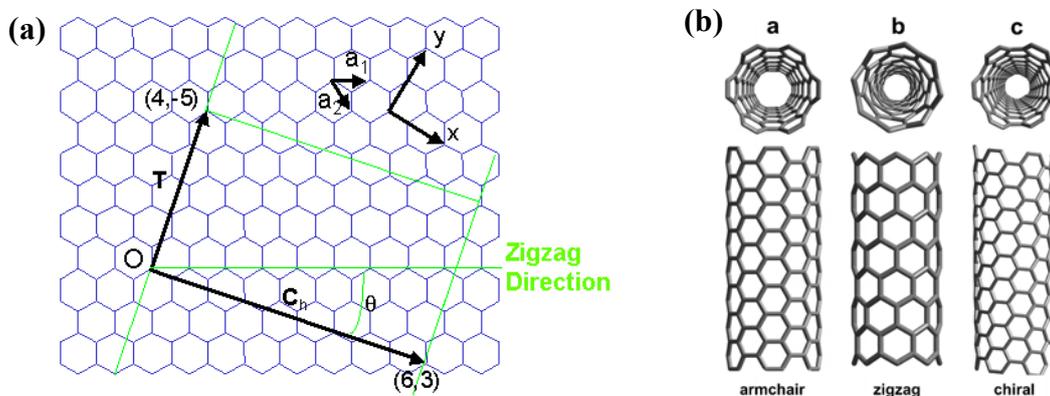
### 2.1.1 Hélicité

La géométrie d'un CNT est déterminée par son diamètre et son hélicité<sup>[35]</sup>. Cette dernière dépend des conditions d'enroulement de la feuille de graphène. Cet enroulement se fait suivant le vecteur chiral  $C_h$  défini tel que :

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \quad (2)$$

où  $a_1$  et  $a_2$  représentent deux vecteurs directeurs définies par leur coordonnées cartésiennes  $(x,y)$ , et  $n$ ,  $m$  sont des scalaires<sup>[36]</sup>. Le vecteur translation  $T$  relie deux sites identiques suivant l'axe du tube et orthogonalement au vecteur  $C_h$ . L'angle de chiralité  $\theta$  correspond à l'angle entre le vecteur chiral et la direction zigzag (Fig. 12). Suivant la valeur des scalaires  $n$  et  $m$ , trois types d'enroulement<sup>[37]</sup> de la feuille de graphène peuvent être obtenus, ce qui conduit par conséquent à trois CNTs différents :

- si  $m = 0$ , la structure du CNT est de type zigzag, ce qui correspond à  $\theta = 0^\circ$  ;
- si  $m = n$ , le CNT est de type « armchair » (chaise), ce qui correspond à  $\theta = 30^\circ$  ;
- dans tous les autres cas, le CNT est chiral, et  $0 < \theta < 30^\circ$ .



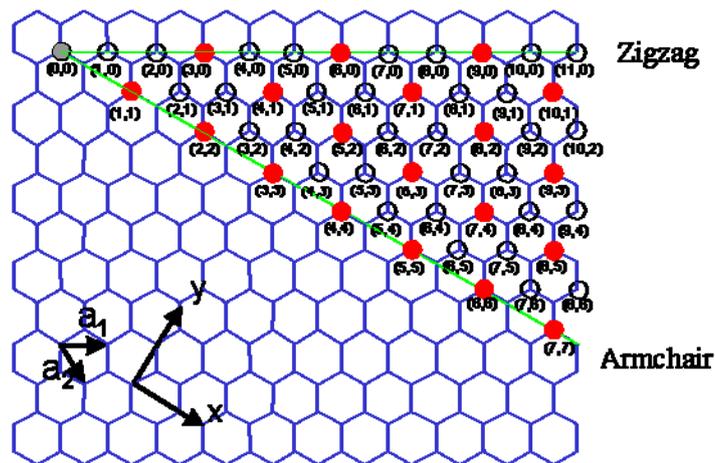
**Figure 12.** (a) Hélicité dans une structure de type honeycomb du graphène. (b) Les trois configurations existantes des CNTs (Source : Université de Tokyo, Japon).

### 2.1.2 Structure électronique

Les différentes configurations en matière d'hélicité décrite au paragraphe précédent donneront aux CNTs des propriétés de conduction électronique variable. La figure ci-dessous représente les combinaisons possibles entre  $n$  et  $m$ <sup>[38]</sup>. Ainsi, les CNTs sont considérés comme métalliques lorsque :

$$\frac{n-m}{3} = \text{Nombre Entier} \quad (3)$$

Cette relation est toujours vérifiée pour les CNTs armchair. Dans les autres cas, les CNTs se comportent comme des semi-conducteurs. Par conséquent, lorsqu'un CNT est formé à partir d'une combinaison aléatoire des scalaires  $n$  et  $m$ , il faut s'attendre à avoir  $\frac{2}{3}$  de CNTs semi-conducteurs et le tiers restant métalliques. Smalley et al. ont vérifié cette hypothèse par microscopie à effet tunnel (STM)<sup>[39]</sup>.



**Figure 13.** Direction et norme du vecteur chiral en fonction de la combinaison entre les scalaires  $n$  et  $m$ . Les points rouges désignent les CNTs métalliques et ceux en blancs correspondent aux CNTs semi-conducteurs.

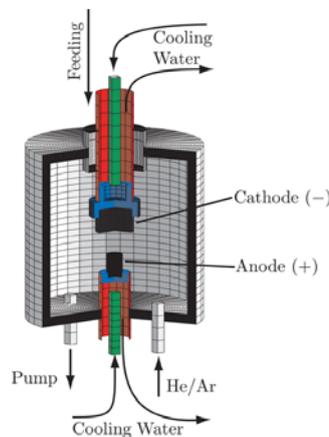
## 2.2 Méthodes d'élaboration des CNTs

La première méthode de synthèse des CNTs proposée par Iijima consistait en un procédé appelé décharge par arc électrique. Puis très rapidement, dès 1992, Ebessen et Ajayan propose une optimisation de cette méthode afin de produire des quantités plus importantes (de l'ordre du gramme) de CNTs<sup>[40]</sup>. On relève aujourd'hui divers types de procédés pour obtenir des quantités importantes de ces nanomatériaux. L'ablation par laser est privilégiée pour la fabrication de SWNTs avec des degrés de graphitisation élevée. La CVD est certainement la technique la plus répandue, car elle permet

d'obtenir assez facilement et à moindre coût de grandes quantités de MWNTs majoritairement. Cependant, avec un simple ajustement des conditions de synthèse, il est également possible d'obtenir des SWNTs.

### 2.2.1 Décharge par arc électrique

Les origines de cette technique datent du début des années 60 lorsque R. Bacon fabriqua des whiskers<sup>[4]</sup> (filaments sous forme amorphes) de carbone<sup>[29]</sup>. Elle sera ensuite utilisée pour la première fois en 1991 par Iijima et al. pour fabriquer des CNTs. Cependant, Huffman et al.<sup>[41]</sup> utilisèrent cette méthode un an auparavant pour synthétiser des fullerènes C<sub>60</sub>. Le principe de cette technique repose sur l'utilisation de deux électrodes de graphite (Fig. 14). Celles-ci sont disposées sous atmosphère inerte à base d'hélium (ou autre gaz rare) à une pression de l'ordre de 600 mbar. Au début, les deux électrodes se touchent finement afin de générer un arc électrique. Puis, la croissance des CNTs résulte de la formation d'un arc électrique, lorsqu'un courant continu (DC) de densité 150 A/cm<sup>2</sup> et une tension fixée à ~ 20 V sont appliquées entre les deux électrodes. Une fois l'arc produit, les électrodes se séparent d'une distance de l'ordre du millimètre. Ainsi, la longueur de l'électrode positive diminue suite à son évaporation. Cependant, la distance entre l'anode et la cathode est maintenue constante. Du fait des densités de courants élevées, la température de la zone de réaction (plasma crée) peut atteindre rapidement des températures très élevées jusqu'à 3000 °C. C'est pourquoi, il est nécessaire de refroidir l'enceinte avec de l'eau et de maintenir la pression constante<sup>[42]</sup>.



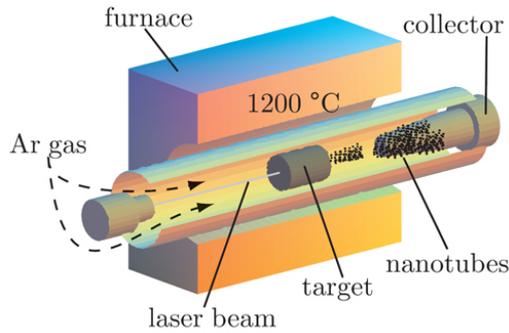
**Figure 14.** Schéma d'un dispositif de type arc électrique utilisé pour la croissance de CNTs<sup>[42]</sup>. Au cours de la réaction, la cathode est déplacée vers le bas afin de garder constante la distance entre celle-ci et l'anode qui va être évaporée.

L'utilisation d'une telle technique, conduit principalement à deux types de matériaux. Il y a formation de MWNTs à la surface de la cathode, lorsque les électrodes sont constituées uniquement de graphite. Par contre, dans le cas où, un catalyseur métallique est évaporé en même temps que le graphite, plusieurs produits variés sont obtenus au niveau de la cathode. Il s'agit majoritairement de SWNTs, mais aussi de MWNTs en quantité plus faible. On note également la présence de nanoparticules graphitiques et de suie<sup>[4]</sup>.

### ***2.2.2 Ablation laser***

Cette technique de synthèse des CNTs se distingue des autres procédés du fait de la qualité élevée (en matière de graphitisation) des produits obtenus. Cependant, elle s'avère plus onéreuse et son rendement est faible. Elle fut utilisée par Smalley tout d'abord pour l'élaboration de fullerènes<sup>[3]</sup>, et ensuite en 1996 pour obtenir des SWNTs<sup>[43]</sup>.

Le principe de cette méthode consiste à vaporiser une cible en graphite, source de carbone, par irradiation laser (Fig. 15). Tout d'abord, le disque solide de graphite est placé au centre d'un tube en quartz chauffé à 1200 °C. Ensuite, un gaz inerte (argon ou hélium) est injecté dans l'enceinte et simultanément un faisceau laser balaye de manière homogène la surface de la cible graphite. Sous le flux de gaz, les CNTs produits sont dirigés des zones chaudes vers les plus froides et collectés dans le fond du tube. L'ablation laser permet d'obtenir des SWNTs lorsque la cible de graphite contient en plus une faible quantité de catalyseur métallique ; sinon en l'absence de métal, on obtient principalement des MWNTs. Naturellement, des améliorations ont été apportées à un tel dispositif afin de minimiser la quantité de carbone déposée sous forme de suie. Il s'agit par exemple, d'utiliser une source laser supplémentaire, qui va irradier la source de carbone de manière séquentielle (pulse) afin d'homogénéiser l'évaporation du graphite<sup>[4]</sup>.



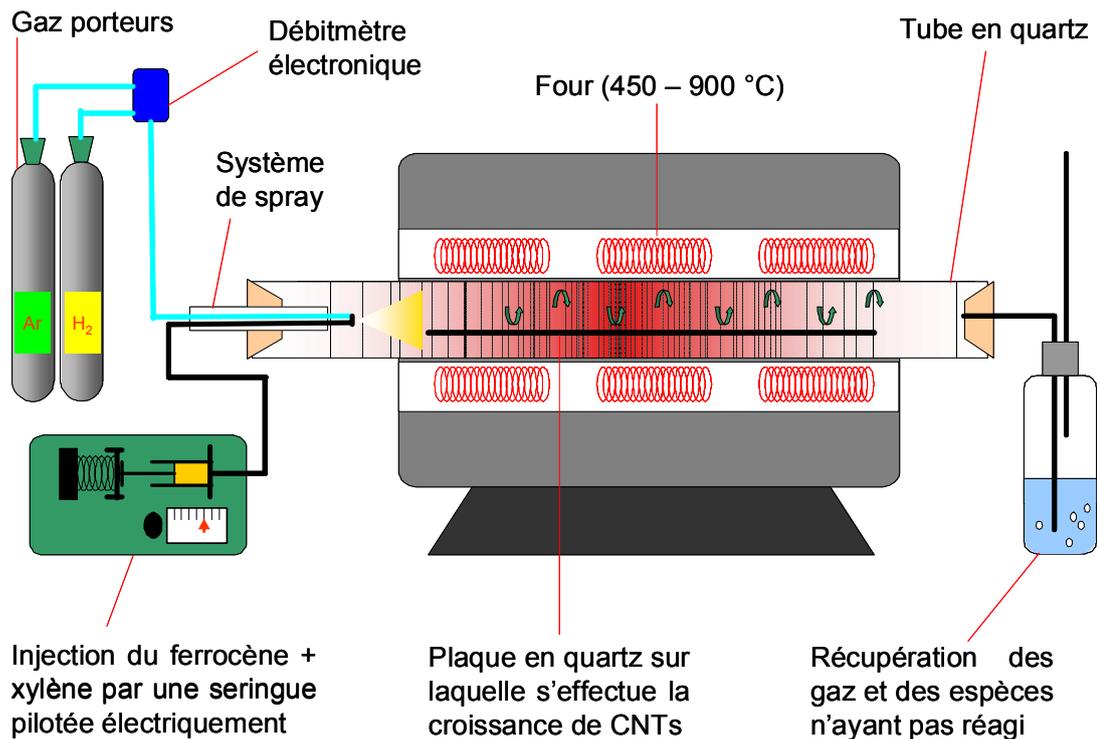
**Figure 15.** Schéma d'un dispositif ablation laser<sup>[42]</sup>.

### 2.2.3 Technique CVD (dépôt chimique en phase vapeur)

Depuis maintenant plus de deux décennies, le procédé CVD est abondamment utilisé en chimie, et en particulier pour l'élaboration de fibre de carbone<sup>[44]</sup>. Les applications de cette technique sont multiples et variées, comme par exemple, le dépôt de couches minces<sup>[45]</sup>. En 1993, Santiesteban et al. démontrent que des quantités importantes de CNTs peuvent être obtenus par CVD<sup>[46]</sup>.

#### 2.2.3.1 Procédé utilisé au laboratoire

La technique CVD est utilisée par notre groupe au sein du laboratoire MSSMAT de l'Ecole Centrale Paris pour fabriquer des MWNTs. Le principe général de croissance des CNTs consiste en la décomposition d'une source de carbone à la surface d'une particule de catalyseur, à une température comprise entre 500 et 1100 °C. Dans ce cas, on parle aussi de CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition). Le carbone peut être issu d'un hydrocarbure ( $C_nH_m$ ), comme par exemple l'acétylène ( $C_2H_2$ ) ou le méthane ( $CH_4$ ), et un métal tel que Fe, Ni ou Co joue le rôle de catalyseur<sup>[47]</sup>.



**Figure 16.** Dispositif CVD utilisé au laboratoire MSSMAT pour la synthèse de CNTs.

Le dispositif CVD utilisé au laboratoire par nos collègues travaillant sur les mécanismes de croissances des CNTs est schématisé à la Fig. 16. Dans ce cas, la production de CNTs s'effectue en général suivant la procédure suivante :

- 1) un tube en verre contenant une plaque en quartz est chauffé à une température de consigne comprise entre 450-900 °C grâce à un four. Pendant ce temps un mélange de gaz, argon et dihydrogène, est injecté dans le four par des débitmètres électroniques ;
- 2) lorsque la température du four se stabilise, le mélange ferrocène  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  + xylène  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  est progressivement ajouté dans le tube à l'aide d'une seringue.

Suivant les caractéristiques et morphologies de CNTs recherchées, l'acétylène est également ajouté à la zone de réaction au cours de la 2<sup>ème</sup> étape. La durée totale de la synthèse est d'environ 10 minutes. Puis l'alimentation en source de carbone et catalyseur est arrêtée. Il faut ensuite laisser refroidir le four jusqu'à température ambiante sous un flux d'argon et de dihydrogène (pendant environ 90 minutes). Les CNTs, alignés sous forme de « tapis » sont finalement recueillis sur la plaque en quartz à l'aide d'une spatule (Fig. 17).

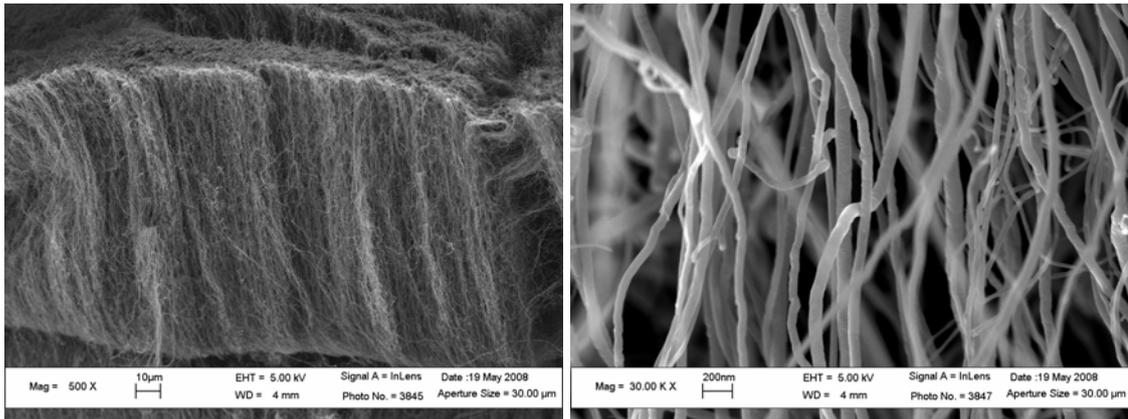


**Figure 17.** Photo de la plaque de quartz recouverte de CNTs (zones noires).

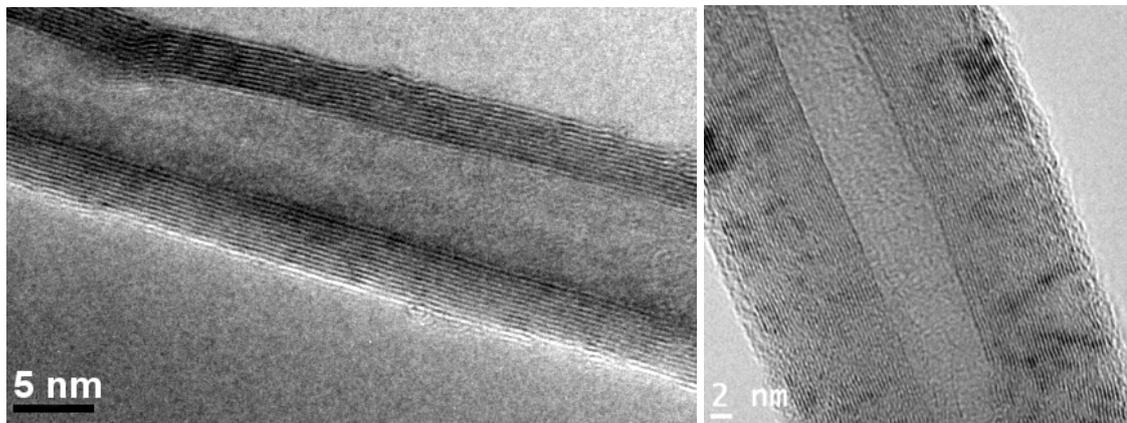
### ***2.2.3.2 Spécificités de la croissance de CNTs par CVD***

La synthèse de CNTs par CVD possède des avantages considérables par rapport aux autres méthodes. Les conditions expérimentales sont plus facilement modulables, ce qui a des conséquences directes sur la structure et les propriétés des CNTs. Par exemple, une modification de la température a pour conséquence un changement de diamètre des CNTs. Un autre paramètre important concerne la durée de synthèse : en effet une augmentation de cette dernière, revient à fournir au système plus de source de carbone, ce qui a pour conséquence une augmentation de la longueur des CNTs. Ces phénomènes ont été observés au laboratoire. De nombreuses études concernant l'influence d'autres paramètres tels que la morphologie du catalyseur<sup>[48]</sup> et son support<sup>[49]</sup>, ou bien le précurseur de carbone, sont citées dans la littérature<sup>[50]</sup>. Ainsi, la synthèse de CNTs constitue à elle seule un domaine de recherche assez vaste.

Finalement, cette technique s'avère être fiable pour l'élaboration en quantité importante de CNTs, pouvant atteindre plusieurs grammes<sup>[51]</sup>. Par ailleurs, il est important de noter que les CNTs produits par CVD peuvent être directement utilisés pour diverses applications et cela sans aucune purification préalable. Cette dernière est en principe nécessaire pour enlever les résidus de catalyseurs ou de carbone amorphe. La CVD est principalement utilisée pour obtenir des MWNTs alignés<sup>[52]</sup> avec des propriétés intrinsèques spécifiques, et plus rarement des SWNTs<sup>[53]</sup>. Les images ci-après représentent des MWNTs préparés au laboratoire et que nous avons observés au microscope électronique à balayage (SEM) et en HRTEM.



**Figure 18.** Images SEM de CNTs ( $l \approx 120 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing \approx 50 \text{ nm}$ ) préparés au laboratoire.



**Figure 19.** Images HRTEM de CNTs ( $l \approx 50 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing \approx 12 \text{ nm}$ ) préparés au laboratoire.

## 2.3 Propriétés intrinsèques des CNTs

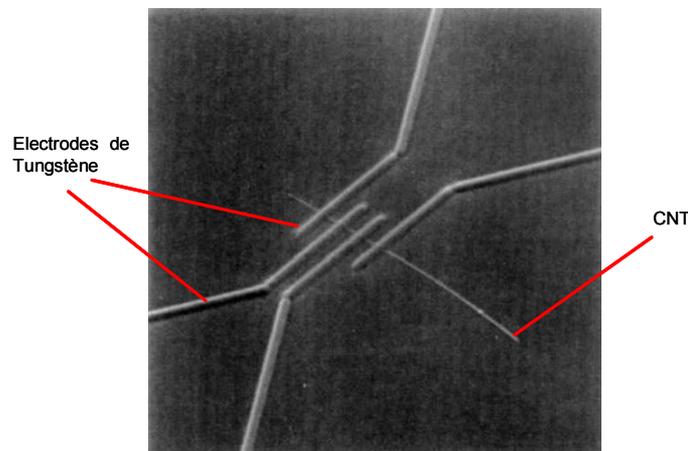
Dès lors que de telles structures possèdent un facteur d'aspect ( $l/\varnothing$ ) élevé, et par conséquent une surface spécifique importante, les études théoriques prédisent que les CNTs possèdent des propriétés électriques, thermiques et mécaniques exceptionnelles. En général, les propriétés des MWNTs sont moins bonnes que celles des SWNTs. Dans le cas des MWNTs, c'est le dernier feuillet qui va être déterminant pour les propriétés globales du CNT.

### 2.3.1 Propriétés électriques

Peu après la découverte des CNTs en 1991, de nombreuses études théoriques<sup>[54]</sup> ont démontré que ces derniers possèdent une conductivité électrique élevée<sup>[10, 55, 56]</sup>. En effet les modélisations des bandes d'énergies<sup>[57]</sup> confirment une des caractéristiques surprenantes des CNTs : leur comportement métallique<sup>[37]</sup> ou semi-conducteur, en fonction de leur diamètre et de leur hélicité (cf. 2.1.1). Ainsi, la résistance électrique

d'un CNT a été estimée à partir de calculs<sup>[58]</sup> à  $\sim 6,5 \text{ k}\Omega$ . Lorsque les CNTs sont en contact, la résistance augmente et peut atteindre  $\sim 6,5 \text{ M}\Omega$ . Du fait des propriétés électroniques anisotropes du graphène, la mobilité des électrons est élevée dans le sens du plan. Par contre, la conductivité électrique est faible orthogonalement au plan. La conductivité des CNTs est fortement liée au degré de graphitisation, qui augmente en général avec la température de synthèse. Le niveau de graphitisation peut être déterminé par spectroscopie Raman (voir chapitre 2 et 3).

Ebbesen et al. ont mesuré expérimentalement la résistance électrique d'un seul CNT à partir d'un dispositif quatre pointes avec des électrodes en tungstène<sup>[59]</sup> (Fig. 20). Ils ont mesuré la résistance électrique suivant l'axe du tube égale à  $6 \text{ k}\Omega$ . Il est difficile de donner proprement des valeurs de résistivité et de conductivité car les dimensions du tube ne peuvent être précisément déterminées. En tenant compte des zones de contacts entre les pointes de tungstène et la surface du CNT, Ebbesen a estimé que la résistivité du CNT vaut  $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ , ce qui correspond à une conductivité égale à  $\sigma = 5 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ . La conductivité des CNTs est donc plus élevée que celle du graphite.



**Figure 20.** Dispositif utilisé par Ebbesen pour mesurer la conductivité électrique d'un seul CNT.

### 2.3.2 Propriétés thermiques

La conductivité thermique des CNTs suivant l'axe du tube semble être la plus élevée parmi tous les matériaux connus à ce jour, et notamment le diamant<sup>[60]</sup>. Cette propriété intrinsèque remarquable des CNTs s'explique du fait de leur rigidité créée par les liaisons  $\text{sp}^2$ , et par la structure unidimensionnelle du tube qui limite les phénomènes de diffusion<sup>[61]</sup>. En raison de leur analogie avec le graphène, les CNTs sont stables jusqu'à de très hautes températures (4000 K, point de fusion du graphite). Comme dans

le cas des polymères et d'autres structures à faibles dimensions, l'entropie des CNTs augmente considérablement avec de faibles apports d'énergie, ce qui entraîne des changements physiques au niveau du matériau jusqu'à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius.

La conductivité thermique des SWNTs a été calculée par simulation de dynamique moléculaire<sup>[62]</sup> égale à  $\kappa_{\text{SWNT}} = 6000 \text{ W/mK}$ , ce qui est largement supérieure à la conductivité du diamant. Ajumdar et al. ont mesuré expérimentalement celle des MWNTs égale à  $\kappa_{\text{MWNT}} = 3075 \text{ W/mK}$  à température ambiante<sup>[63]</sup>.

### ***2.3.3 Propriétés mécaniques***

Les CNTs possèdent une résistance à la traction élevée due à leur structure à base de graphène. Les liaisons fortes  $\sigma$ , de longueur 1,42 Å sont à l'origine de la rigidité du matériau suivant l'axe du tube. Par contre, le recouvrement latéral assuré par les liaisons  $\pi$  confère aux CNTs des liaisons plus faibles (Van der Waals). Mais contrairement à un plan de graphène, la forme cylindrique d'un CNT lui confère plus de stabilité structurelle, même sous contrainte<sup>[61]</sup>. Si l'on considère un amas de CNTs comme un matériau uniforme, le module de Young (E) des CNTs dépasse 1 TPa. Cette valeur a été vérifiée pour les SWNTs par Robertson et al. à partir de modèles empiriques<sup>[64]</sup>. D'autres études théoriques ont montré que la valeur du module de Young devrait chuter pour des CNTs de très petits diamètres ( $\leq 4 \text{ Å}$ ). Un tel résultat est physiquement intuitif car l'augmentation de la déformation de courbure implique un affaiblissement des liaisons C-C, et ceci apparaît donc au niveau des propriétés mécaniques<sup>[65]</sup>. Une valeur aussi élevée que  $E = 1,8 \text{ TPa}$  a aussi été mesurée expérimentalement<sup>[66]</sup> pour des MWNTs entrelacés par Ebbesen et al.

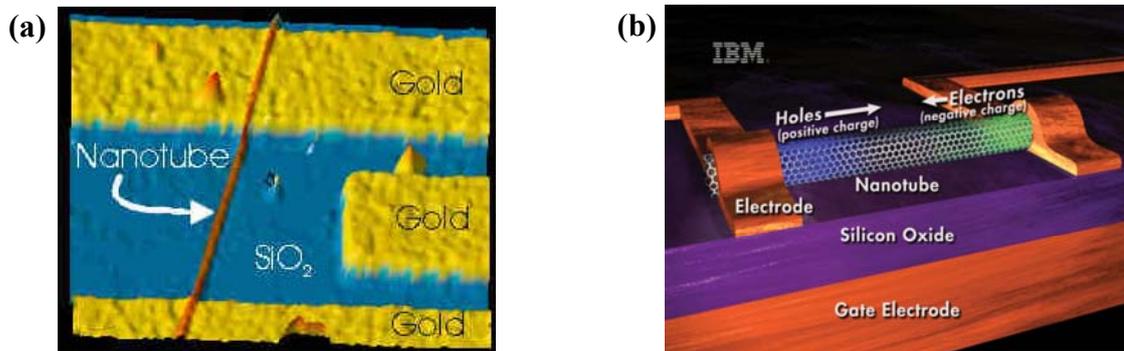
## ***2.4 Applications potentielles des CNTs***

Du fait de leurs propriétés exceptionnelles, les CNTs sont adaptés pour des applications multifonctionnelles<sup>[67]</sup> couvrant une gamme variée de matériaux pour des usages biologiques ou électroniques et en passant par les composites que nous décrirons au chapitre 2. Le développement des techniques CVD permettant de fabriquer des quantités importantes de CNTs a également contribué à l'essor et à la diversification de

leurs applications. Nous allons citer ici uniquement quelques uns des nombreux domaines d'applications potentiels des CNTs.

### 2.4.1 Matériaux pour l'électronique et la thermique

L'utilisation des CNTs en électronique est étudiée depuis plus de dix ans, avec sans doute à terme une commercialisation prochaine. En particulier, il est important de citer les efforts mis en place par la communauté scientifique pour la fabrication de transistors à effet de champ (FET)<sup>[68]</sup>. Dans ce cas, le rôle principal du CNT consiste à interconnecter les différents éléments conducteurs en métal du circuit. Une démarche similaire a également été proposée par Avouris et al. pour la réalisation d'afficheurs, comme représenté ci-dessous :



**Figure 21.** Interconnexion électrique réalisée grâce à un CNT dans un FET (a) et dans un afficheur (b) (Source Phaedon Avouris, IBM).

Un autre domaine d'application prometteur des CNTs concerne la dissipation de chaleur dans les composants électroniques. De nos jours le refroidissement des microprocesseurs est un grand défi<sup>[67]</sup>. Du fait de leur conductivité thermique élevée, les CNTs sont de bons candidats pour dissiper la chaleur. Ajayan et al. ont récemment mis au point un matériau à base de CNTs permettant un refroidissement rapide d'une puce électronique sur laquelle ils ont directement synthétisé des CNTs<sup>[69]</sup>. Dans ce même registre, nous avons aussi publié nos travaux portant sur l'amélioration de la conductivité thermique<sup>[70]</sup> de composites à base de CNTs (ce travail sera détaillé au chapitre 2).

En résumé, les propriétés électriques et thermiques exceptionnelles des CNTs favorisent leurs utilisations dans d'autres domaines porteurs tels que l'énergie, ou encore les capteurs, etc...

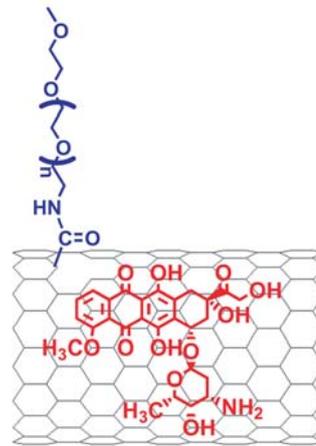
### ***2.4.2 Applications optiques***

La structure électronique des CNTs étend leur champ d'applications au domaine de l'optoélectronique bien-sûr, mais aussi aux applications biologiques que nous détaillerons au prochain paragraphe<sup>[71]</sup>. Dans la même thématique que notre thèse, des études ont démontré que la fonctionnalisation des CNTs avec des molécules organiques permettait d'améliorer la photoluminescence des CNTs<sup>[72]</sup>. Dans le cas des CNTs, la spectroscopie de photoluminescence permet également de déterminer leur chiralité<sup>[73, 74]</sup>.

### ***2.4.3 Applications biologiques***

Du fait de leurs propriétés optiques, les CNTs présentent certains avantages par rapport aux nanocristaux (quantum dots) ou d'autres matériaux organiques utilisées pour l'imagerie médicale<sup>[67]</sup>. Une propriété importante des CNTs est leur photoluminescence stable. Lorsque ces derniers sont placés en culture à l'intérieur de cellules ou d'autres organismes vivants, il est possible d'exposer le milieu à des sources laser plus puissantes et durant des temps plus longs, ce qui n'est pas envisageable avec d'autres types de marqueurs. Par ailleurs d'autres études ont en plus démontré que les CNTs peuvent être aisément localisés à l'intérieur d'organismes et en particulier dans le sang<sup>[75]</sup>. Ce qui facilite donc leur élimination lorsqu'ils sont utilisés à des fins thérapeutiques.

Une autre thématique essentielle concerne le transport de médicaments qui peut se faire à l'aide de CNTs. Actuellement, les médicaments sont véhiculés dans les organismes vivants par des vecteurs viraux, des nanoparticules ou encore des polymères. Aussi, le médicament a une action dans tout le corps sans qu'il y ait possibilité d'agir localement au niveau de la tumeur. Par conséquent, il y a un risque d'excès de médicament et donc de dégradation de cellules saines. Une autre limitation de ces vecteurs de médicaments est leur faible pénétrabilité à l'intérieur des cellules<sup>[67]</sup>. C'est pourquoi, du fait de leur géométrie (facteur d'aspect élevé), les CNTs sont des matériaux adaptés pour des applications biologiques. De telles applications nécessitent par contre une fonctionnalisation de surface des CNTs afin de les rendre biocompatibles<sup>[76]</sup> et facilement éliminables par l'organisme<sup>[77]</sup>. La thématique autour de la fonctionnalisation et modification de surface des CNTs fera l'objet du chapitre 3.



**Figure 22.** Schéma d'un CNT contenant la molécule de doxorubicine (utilisée dans le traitement de cancer) par l'intermédiaire d'une liaison  $\pi$ . Ce CNT a subi au préalable une fonctionnalisation (covalente) avec le polyéthylène glycol<sup>[78]</sup>.

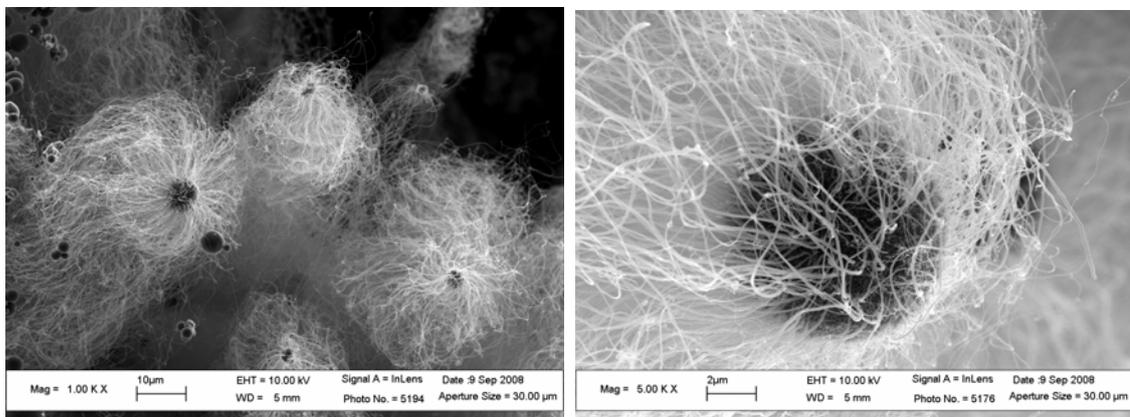
A ce jour, la toxicité des CNTs fait débat au sein de la communauté. Une récente étude menée par Dai et al. a démontré l'utilisation de CNTs à des fins thérapeutiques sans conséquence sur un organisme vivant<sup>[77]</sup> (Fig. 22). A l'inverse d'autres études menées sur des macrophages ont clairement annoncé la cytotoxicité des CNTs et autres fullerènes<sup>[79]</sup>. La manipulation des CNTs avec des principes de sécurité est donc de rigueur.

### 3 Les structures hybrides alumine-CNT

A partir des paramètres CVD décrits précédemment pour la fabrication de CNTs, notre groupe a mis au point un brevet concernant la fabrication à grande échelle de nanomatériaux constitués de CNTs et de particules micrométriques<sup>[80]</sup>. Il s'agit de faire croître des CNTs sur des substrats de différentes origines organiques ou inorganiques. Le laboratoire a déjà réalisé la croissance de CNTs sur plusieurs types de particules micrométriques telles que : l'argile, le carbure de silicium<sup>[81]</sup>, l'alumine de forme aléatoire, et tout particulièrement l'alumine sous forme sphérique ( $Al_2O_3$ ). Ce nouveau type de matériaux hybrides est destiné à améliorer les performances des matériaux composites à matrice polymère.

#### 3.1 Synthèse de renforts $Al_2O_3$ -CNT par CVD

Les hybrides  $Al_2O_3$ -CNT (Fig. 23) sont élaborés en procédant de manière analogue à la fabrication de CNTs seuls, notamment en utilisant exactement les mêmes dispositifs et réactifs chimiques. Il est naturellement nécessaire d'adapter certains paramètres afin d'avoir des matériaux de qualités satisfaisantes. En effet, comme nous l'avons évoqué un peu plus tôt, le rôle du substrat est capital dans la synthèse de CNTs. De ce fait, les paramètres de croissance de CNTs sur les microparticules d'alumine seront sensiblement différents de ceux dans le cas de l'utilisation d'une plaque de quartz comme substrat. Par ailleurs, il convient également d'adapter les paramètres fondamentaux tels que la température de croissance, débit de gaz, etc...



**Figure 23.** Images SEM d'hybrides  $Al_2O_3$ -CNT préparés au laboratoire. Le diamètre de la particule de  $Al_2O_3$  est  $\sim 3\mu m$ . Les caractéristiques moyennes des CNTs sont :  $l \approx 15\mu m$ ,  $\varnothing \approx 40\text{ nm}$ .

### ***3.2 Intérêts des structures hybrides***

Ce type de matériau multi-échelle nano/micrométrique permet une utilisation et manipulation plus simples des CNTs. En effet, la dimension micrométrique de la particule céramique, porteuse de CNTs, favorise la dispersion des hybrides utilisés comme élément de renfort dans une matrice polymère, ce qui représente un avantage considérable par rapport à l'utilisation de CNTs seuls. L'alumine est un matériau isolant électriquement, mais il possède de bonnes propriétés thermiques. Il pourra donc favoriser la conduction thermique dans les matériaux composites. Une étude plus complète des utilisations de ce type de renforts sera décrite dans le 2<sup>ème</sup> chapitre.

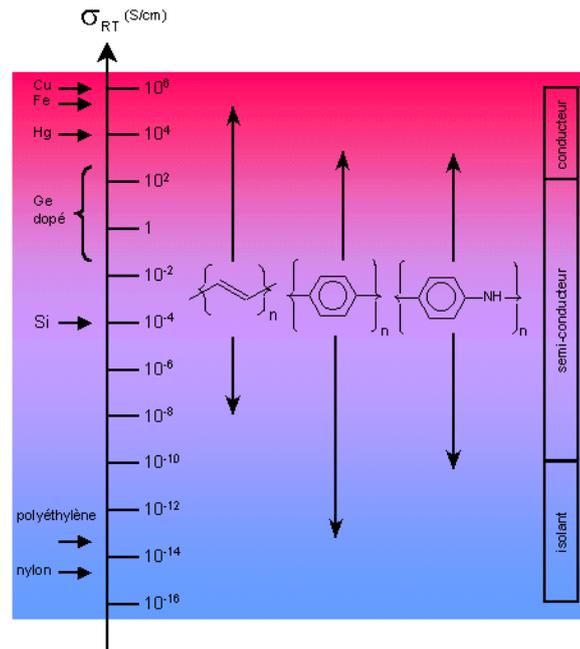
## ***4 Polymères conducteurs électroniques et thermodurcissables***

L'objet de cette quatrième partie est la description des structures et propriétés de deux classes de polymères que nous étudierons aux chapitres 2 et 3. Nous allons commencer par présenter les polymères conducteurs électroniques (ECPs) qui ont connu un essor considérable les quinze dernières années du fait de leurs vastes champs d'applications. Ensuite, dans un deuxième temps, nous parlerons des polymères thermodurcissables et tout particulièrement des résines epoxy, utilisées en abondance au niveau industriel pour fabriquer des matériaux composites.

### ***4.1 Les polymères conducteurs électroniques***

Les polymères sont constitués de grandes chaînes d'atomes, en général de carbone, formant le squelette de la molécule sur lequel sont fixés d'autres atomes de H, O, N, etc...<sup>[82]</sup> Ceci constitue le motif de répétition. Les atomes de la chaîne moléculaire principale sont liés par des liaisons covalentes, alors que la cohésion entre les chaînes est assurée par des liaisons faibles.

Les ECPs (Fig. 24) sont communément appelés polymères conjugués (alternance de liaisons simples et doubles) ont été élaborés pour la première fois en 1977 par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa, ce qui leur a valu la plus haute distinction du prix Nobel de Chimie en 2000. A l'époque, ils se sont rendus compte qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou acceptrices d'électrons<sup>[83]</sup>. Il s'agit tout simplement du phénomène de dopage, qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Cette découverte a contribué au développement d'autres polymères conjugués stables et ayant des conductivités électriques élevées.



**Figure 24.** Classification de différents matériaux suivant leur niveau de conductivité. Les ECPs se situent dans les catégories des semi-conducteurs à conducteurs (Source : Université de Mons, Belgique).

### 4.1.1 Techniques d'élaboration

Il existe plusieurs voies de synthèse des ECPs. Une première consiste à établir une liaison entre atomes de carbone hybridés  $sp$  et  $sp^2$  à partir de petites molécules conventionnelles (monomères)<sup>[84]</sup>. Ce sont les réactions de couplage organométallique, qui peuvent être réalisées grâce aux techniques de couplage appelées Suzuki<sup>[85]</sup> ou Stille. Cependant, de tels polymères conjugués ne sont pas dopés et possèdent donc une conductivité électrique faible.

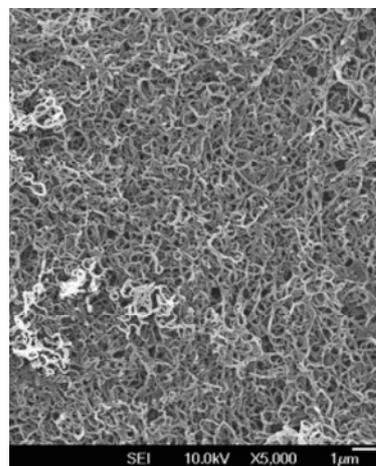
La seconde méthode, appelée polymérisation oxydante, est réalisable par voies chimique ou électrochimique. Ces deux techniques sont certainement celles qui sont le plus utilisées pour assembler des monomères en faisant intervenir des cations radicalaires. En général, la plupart des ECPs ayant une conductivité élevée sont issues d'un procédé d'oxydation. La synthèse de ECPs par électrochimie est un sujet assez vaste de part les différents paramètres mis en jeu. C'est cette technique que nous avons adoptée pour déposer du polypyrrole (Ppy) à la surface des CNTs. Ce point sera étudié au chapitre 2.

#### 4.1.1.1 Oxydation chimique

Pour la majorité des ECPs, les monomères sont disponibles commercialement et avec des degrés de pureté élevés. La polymérisation par voie chimique requiert une solubilité du matériau de base. Une polymérisation avec des masses molaires élevées nécessite une réactivité et une solubilité suffisantes entre les oligomères et les polymères de masses molaires faibles. L'utilisation d'un oxydant approprié est indispensable pour favoriser la génération de cations radicaux à l'emplacement idéal du monomère. La polymérisation chimique devient ainsi plus efficace.

##### 4.1.1.1.1 Exemple : synthèse chimique du Ppy

Dans de nombreux travaux cités dans la littérature, la synthèse chimique du Ppy s'effectue à partir du monomère pyrrole (Py) en utilisant comme oxydant le chlorure de fer (III), par exemple. Une fois la polymérisation terminée, il faut rincer la solution pour enlever les résidus d'oxydants et les oligomères (Fig. 25). Le polymère obtenu est alors en suspension dans la solution. L'oxydation chimique permet dans certains cas rares, et en particulier dans le cas du Ppy, la croissance de polymère à la surface d'un matériau. Cette technique peut donc être utilisée pour réaliser des dépôts de couches minces sur des substrats conducteurs ou isolants électriquement<sup>[86]</sup>. Le Ppy obtenu de cette manière est conducteur mais pas autant que celui préparé par électrochimie. Dans ce cas, il est envisageable d'augmenter le niveau de conductivité du polymère en utilisant un dopant<sup>[87]</sup>, tel que le sodium p-toluenesulfonate ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ).

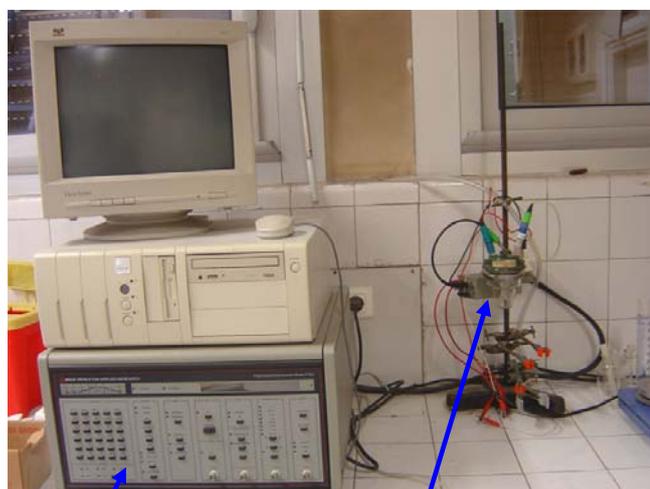


**Figure 25.** Image SEM de Ppy préparé à partir du bromure d'hexadecyltriméthylammonium et d'acide oxalique dihydrate<sup>[88]</sup>.

### 4.1.1.2 Electrochimie

#### 4.1.1.2.1 Généralités

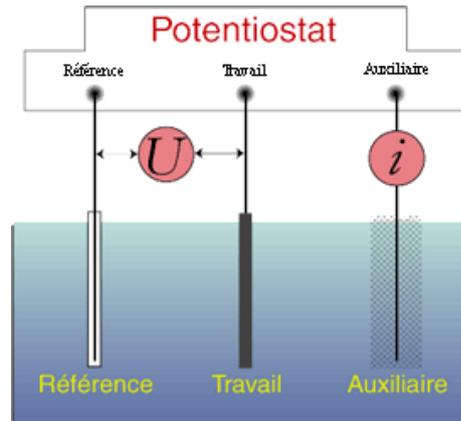
L'électropolymérisation est une technique d'élaboration assez efficace, qui présente l'avantage d'être simple et bien adaptée pour réaliser des films de polymère. L'électrochimie est donc un outil tout à fait adaptée pour fonctionnaliser des matériaux nanométriques, comme par exemple les CNTs<sup>[89]</sup>. Cependant, elle peut s'avérer être complexe du fait de la multitude de paramètres entrant en jeu lors de la fabrication d'un matériau<sup>[90]</sup>. Parmi les différents paramètres, il faut dans un premier temps déterminer les matériels de base : le solvant, l'électrolyte, la concentration du monomère ou encore l'électrode de travail. Le dispositif classique d'électrochimie (Fig. 26-27) consiste en un système à 3 électrodes dont l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre-électrode. L'électrode de travail est celle qui est contrôlée et sert de substrat pour la polymérisation. L'électrode de référence sert à mesurer la différence de potentiel appliquée au niveau de l'électrode de travail<sup>[91]</sup>. Enfin, la contre-électrode permet aux courants de circuler à travers l'électrolyte. L'ensemble du dispositif électrochimique est géré à l'aide d'un potentiostat.



Potentiostat

Cellule contenant les électrodes de travail et de référence, et la contre-électrode.

**Figure 26.** Photo du dispositif d'électrochimie utilisé au laboratoire, comprenant un potentiostat piloté par ordinateur et une cellule à trois électrodes.



**Figure 27.** Schéma d'un système électrochimique à trois électrodes (Source : Université Pierre et Marie Curie, France).

#### 4.1.1.2.2 Transport de matière

La réaction électrochimique, autrement dit le transfert d'électrons se fait au niveau de l'interface électrode/électrolyte. Le déplacement des espèces électroactives dans cette zone s'effectue principalement suivant trois modes : convection, diffusion et migration<sup>[91]</sup>.

La convection correspond à la situation où le mouvement du fluide constitué par l'électrolyte est naturel (dû à des gradients de densité, de température,...) ou forcé (mouvement imposé sous forme d'agitation mécanique par exemple).

La diffusion est caractérisée par un mouvement des espèces électroactives sous l'action d'un gradient de potentiel chimique.

Finalement, la migration consiste en un mouvement des espèces sous l'action d'un champ électrique pouvant exister au niveau de l'interface électrode/électrolyte.

#### 4.1.1.2.3 Le dopage

Une structure moléculaire faisant intervenir alternativement des liaisons simples et doubles n'est pas un critère suffisant pour avoir un matériau conducteur. Le dopage d'un polymère conjugué consiste à donner (réduction) ou bien à extraire (oxydation) des électrons de celui-ci. Dans le premier cas on parle de dopage de type n (excès d'électrons), et le second est appelé dopage de type p (déficit d'électrons). Ces réactions chimiques impliquent la modification de la géométrie de la molécule, et par conséquent ses propriétés électroniques (conductivité) et même optiques (couleur).

Certes, un dopant est nécessaire pour réorganiser la structure de bande de la chaîne moléculaire du polymère semi-conducteur<sup>[84]</sup>. Ainsi, les défauts causés par le dopant favorisent la conduction électrique du fait de la mobilité des électrons (voir Fig. 34a). L'introduction de charges sur la chaîne moléculaire nécessite un contre-ion pour maintenir l'électroneutralité. Le contre-ion est appelé dopant. Ce dernier est donc l'élément déterminant du caractère conducteur ou isolant du polymère.

#### 4.1.1.2.3.1 Méthode de calcul du taux de dopage $\delta$ dans le cas d'une électropolymérisation

Le contrôle de l'état redox d'un ECP devient possible lorsque celui-ci est électropolymérisé à la surface d'une électrode<sup>[92]</sup>. Au cours de l'électrooxydation, le film de polymère conjugué est déposé à la surface de l'électrode dans un état partiellement oxydé, comme le montre l'équation suivante :



Où  $M$  représente l'élément de répétition, et  $HMH$  correspond au monomère de départ.  $X^-$  est le contre ion provenant de l'électrolyte support. La charge partielle  $\delta$  est appelée : taux de dopage. Cette définition nous montre bien que l'oxydation s'accompagne de l'insertion de charges négatives compensatrices provenant de l'électrolyte. Et inversement, dans le cas d'une réduction, il y aura une compensation de charges positives. Le taux de dopage peut être estimé à partir des charges coulombiques (par unité de surface) intervenant au cours de l'électrosynthèse, à savoir  $Q_s$  et  $Q_r$  qui correspondent respectivement à la charge de synthèse et à la charge redox<sup>[92]</sup>. Ces valeurs sont obtenues par intégration des voltamogrammes. Le taux de dopage est donc défini par :

$$\delta \approx \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r} \quad (5)$$

En général, dans le cas de ECPs basés sur des hétérocycles, la valeur de  $\delta$  est comprise dans l'intervalle [0,2-0,3].

#### 4.1.1.2.3.2 Epaisseur de la couche de polymère déposée sur électrode

A partir de la valeur de la charge de synthèse  $Q_s$ , il est possible de déterminer l'épaisseur  $l$  [ $\mu\text{m}$ ] du film de polymère sous la forme :

$$l \approx \frac{Q_s (M_{\text{monomère}} + \delta M_X)}{(2 + \delta) F \rho} \quad (6)$$

Où  $M_j$  représente la masse molaire de l'espèce  $j$  et  $\rho$  la densité du polymère.  $F$  désigne la constante de Faraday, qui vaut 96485 C/mol. Par exemple, dans le cas du Ppy dopé par  $\text{ClO}_4^-$  (dopage p), on peut approximativement prédire qu'un film d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  nécessite une charge de  $\sim 400 \text{ mC/cm}^2$ .

Connaissant la surface  $A$  [ $\text{cm}^2$ ] de l'électrode, l'équation (6) peut être ramenée à une expression plus simple :

$$l \approx 4 \left( \frac{Q_s}{A} \right) \quad (7)$$

#### 4.1.1.2.4 Les principales techniques électrochimiques

Globalement, une polymérisation électrochimique peut être contrôlée de deux manières : soit en courant, soit en potentiel. Ces dernières sont encore réparties en deux groupes où :

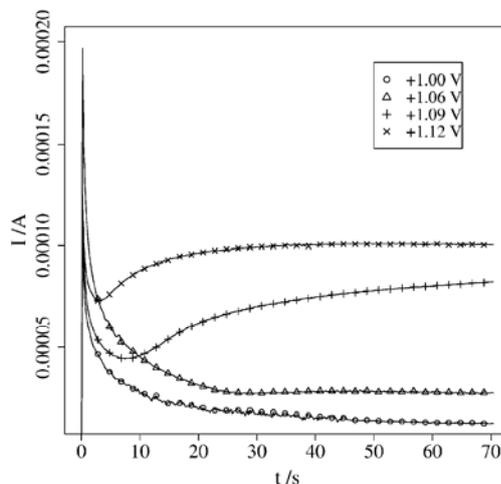
- le courant ou bien le potentiel sont constants ;
- le courant ou le potentiel varie au cours du temps.

Les systèmes ayant recours à un contrôle du potentiel sont basés sur le principe de détermination du potentiel auquel le monomère sera oxydé et réagira. Alors que les systèmes faisant intervenir un contrôle du courant impliquent la production ordonnée de réactions, à savoir des potentiels les plus faibles vers les potentiels élevés.

##### 4.1.1.2.4.1 Polymérisation potentiostatique

Le principe de cette technique électrochimique consiste à fixer le potentiel appliqué à l'électrode de travail et mesurer les variations du courant au cours du temps (Fig. 28). Naturellement, il convient de fixer ce potentiel à celui de l'oxydation du monomère utilisé. Ceci génère alors des espèces oxydées de monomères qui pourront être couplées à la surface de l'électrode de travail. Lorsque la masse moléculaire du polymère devient suffisamment importante pour perturber la solubilité, le polymère précipite à la surface de l'électrode. La chromatographie en phase liquide est une technique qui permet de quantifier le nombre de monomères présent dans le polymère<sup>[93, 94]</sup>. Un temps de polymérisation trop long peut cependant conduire à la formation de brins de polymères ou d'oligomères dans la solution (hors de l'électrode),

ce qui modifie la couleur de la solution. Il est important de ne pas dépasser le potentiel d'oxydation du monomère car cela entraînerait une sur-oxydation qui dégraderait le polymère.



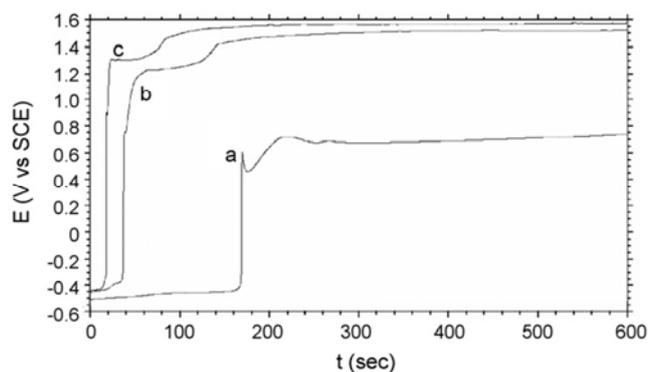
**Figure 28.** *Electrosynthèse potentiostatique du poly[4,4'-bis(méthylbutylthio)-2-2'-bithiophène] pour différents potentiels appliqués<sup>[95]</sup>.*

Contrairement à une polymérisation chimique, cette technique électrochimique n'est pas limitée par la concentration du monomère, car celle-ci est constamment régulée au voisinage de l'électrode. L'obtention d'une couche conductrice de polymère ne nécessite donc pas sa réoxydation<sup>[84]</sup>. La réaction s'arrête en l'absence de monomère ou bien lorsque le film atteint une certaine épaisseur. Dans ce cas, l'épaisseur critique du polymère implique une chute de potentiel à la surface de l'électrode qui va interrompre l'oxydation du monomère.

Pour préparer des hybrides CNT-Ppy, nous avons eu recours de manière significative à la chronocoulométrie<sup>[96]</sup>, qui consiste à contrôler la charge (Coulomb) au cours du temps (voir chapitre 3).

#### 4.1.1.2.4.2 Polymérisation galvanostatique

Ce procédé consiste à appliquer un courant constant au dispositif électrochimique, ce qui revient à forcer l'oxydation et la polymérisation au niveau de l'électrode de travail (Fig. 29).



**Figure 29.** *Electrosynthèse galvanostatique du poly (N-méthylaniline) sur une électrode de fer pour trois densités de courants différentes<sup>[97]</sup>.*

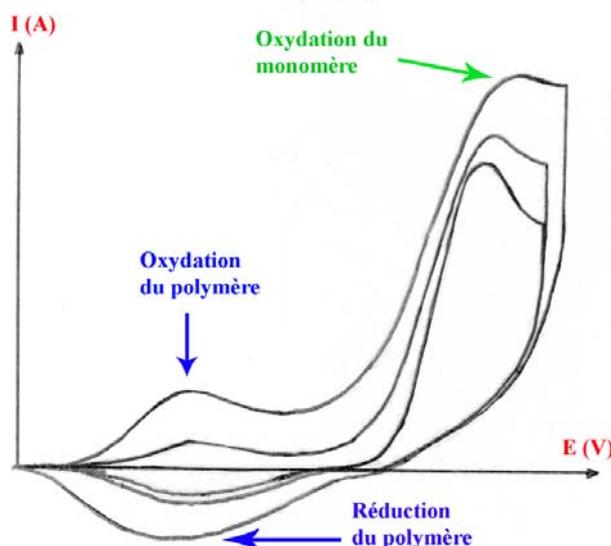
Un avantage notable de la polymérisation galvanostatique est la relation directe entre le temps d'électrosynthèse et l'épaisseur du polymère à la surface de l'électrode. En effet, si on néglige les phénomènes aux interfaces et les pertes de courants dans la cellule, l'application d'un courant constant produit une augmentation linéaire de la charge au cours du temps. Un autre avantage de ce type de polymérisation est la flexibilité du potentiel au cours du temps pour s'adapter aux changements de concentrations de la solution ou à la passivité de l'électrode. Ainsi, contrairement à la polymérisation potentiostatique, la chute de potentiel au niveau de l'électrode (dans le cas de films d'épaisseurs importantes) est régulée par la galvanométrie afin d'atteindre la densité de courant imposée. La polymérisation galvanostatique est donc plus adaptée que la potentiostatique pour la préparation de films épais et tout particulièrement avec des matériaux de conductivités faibles.

#### 4.1.1.2.4.3 Polymérisation potentiodynamique (Voltammétrie cyclique)

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser<sup>[89, 96]</sup>. La voltammétrie cyclique (CV) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. En général, les petites molécules sont identifiables par un, voire deux pics d'oxydation et de réduction, alors que les polymères eux sont caractérisés par des bandes larges d'oxydation et de réduction. Au cours de la polymérisation, l'oxydation est suivie d'un couplage chimique plutôt qu'une réduction. Par conséquent, chaque pic d'oxydation n'est pas systématiquement couplé à un pic de réduction. Cependant, le polymère déposé à la surface de l'électrode peut être réduit et oxydé de manière réversible. Le

voltamogramme complexe correspondant à la polymérisation montre donc des pics larges d'oxydation du monomère, mais également des pics correspondant à l'oxydation et réduction du polymère (voir Fig. 30).

Lors de la réaction électrochimique, le polymère s'accumule à la surface de l'électrode et les amplitudes des courants correspondants à l'oxydation et à la réduction augmentent. C'est pourquoi, lorsque le voltamogramme contient plusieurs cycles, une augmentation de l'amplitude du courant pour chaque cycle suffit à mettre en évidence la polymérisation.



**Figure 30.** Voltamogramme classique d'une électropolymérisation d'un ECP<sup>[92]</sup>.

La différence la plus notable entre une polymérisation potentiodynamique et celle à courant, ou potentiel constants est l'oxydation et la réduction périodique du polymère. Un effet favorable ou non de la réduction sur le degré de polymérisation est encore sujet à discussion. Mais lorsque le film est sur-oxydé, il devient résistif et mène à la passivité de l'électrode.

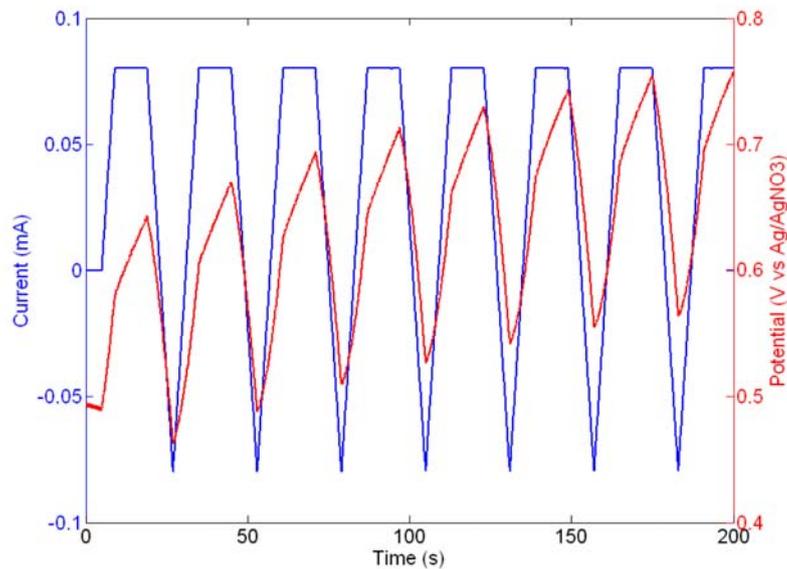
Lors d'une étude avec un monomère inconnu, il est nécessaire de suivre un protocole expérimental précis afin de choisir les paramètres adéquats de la voltammétrie cyclique<sup>[84]</sup>. Ceci concerne par exemple la détermination de la vitesse de balayage (SR) : pour une électrode de petite surface, il est convenable d'appliquer une SR de 100 mV/s, alors que pour une plus grande électrode, il faut prendre une vitesse moins élevée. Un autre paramètre important à déterminer est le potentiel d'oxydation du monomère. Celui-ci peut être mis en évidence par des balayages successifs jusqu'à ce qu'un pic d'amplitude élevée apparaisse sur le voltamogramme.

#### 4.1.1.2.4.4 Polymérisation galvanodynamique

La polymérisation galvanodynamique est une technique électrochimique peu utilisée pour la synthèse d'ECPs. Cependant, ce type de polymérisation présente certains avantages par rapport à une polymérisation potentiodynamique. Le terme galvanodynamique consiste à appliquer au milieu un courant qui varie au cours du temps. Dans ce cas, le contrôle du courant permet au potentiel d'atteindre une valeur appropriée. Pour avoir une polymérisation stable au cours du temps, il n'est donc pas nécessaire d'avoir une augmentation périodique du potentiel qui permet de rétablir la passivation de l'électrode<sup>[84]</sup>.

Un autre intérêt d'une telle méthode basée sur un contrôle du courant, réside dans la réduction périodique du film de polymère, ce qui favorise l'élimination du proton lors de la phase de polymérisation. Par ailleurs, le maintien de la polymérisation ne peut se faire que lorsque l'oxydation est majoritaire par rapport à la réduction, ce qui permet l'oxydation de quantités supplémentaires de monomère.

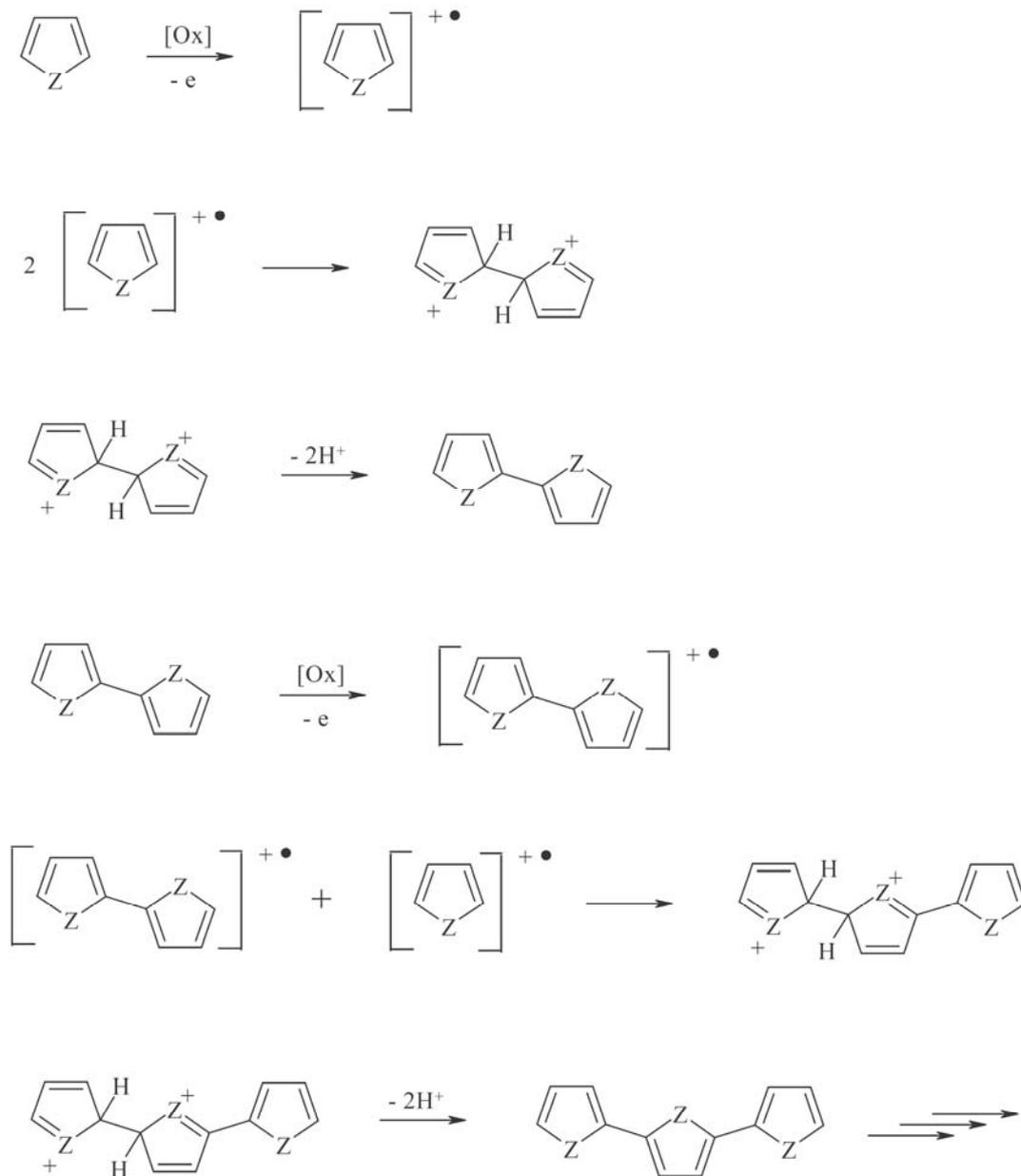
Ces conditions peuvent être remplies en appliquant à l'électrode un courant constant et courant variable au cours du temps. Une telle électropolymérisation avec plusieurs cycles est représentée par la Fig. 31, ci-dessous :



**Figure 31.** Etude galvanostatique avec évolution du potentiel<sup>[84]</sup>. Les oscillations du courant correspondent à l'oxydation et réduction du polymère au cours de la polymérisation.

#### 4.1.1.2.5 Mécanisme général d'électropolymérisation des ECPs

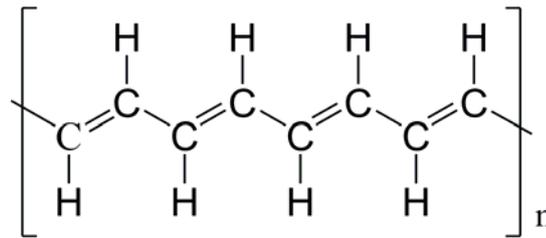
Le mécanisme consiste tout d'abord en une étape d'oxydation visant à créer un cation radical, suivi de couplage et de déprotonation formant un dimère (Fig. 32). Ce dernier est plus facilement oxydable que le monomère. La réaction identique se poursuit pour fabriquer des espèces de plus en plus longues, jusqu'à que le polymère précipite au niveau de l'interface électrode/électrolyte<sup>[92]</sup>. Diaz et al. ont été les premiers à démontré ces mécanismes dans le cas du Ppy<sup>[96]</sup>.



**Figure 32.** Mécanismes des premières étapes d'électrooxydation des ECPs.

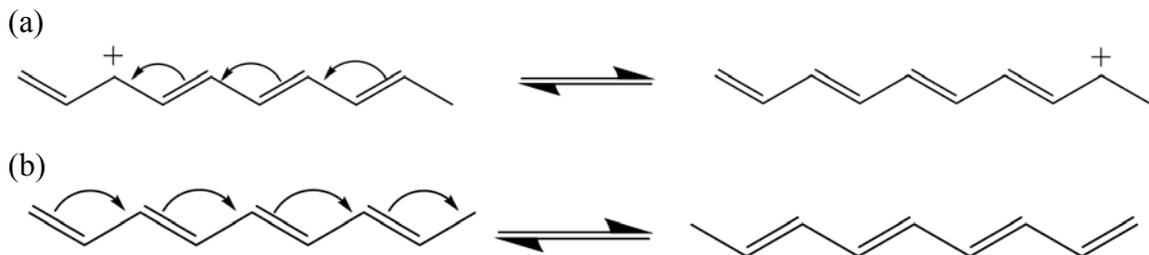
### 4.1.2 Le polyacétylène

C'est la structure la plus simple parmi les ECPs. Le caractère conducteur du polymère est obtenu en plaçant les liaisons doubles C=C directement sur la chaîne principale du polymère, comme indiqué ci-dessous :



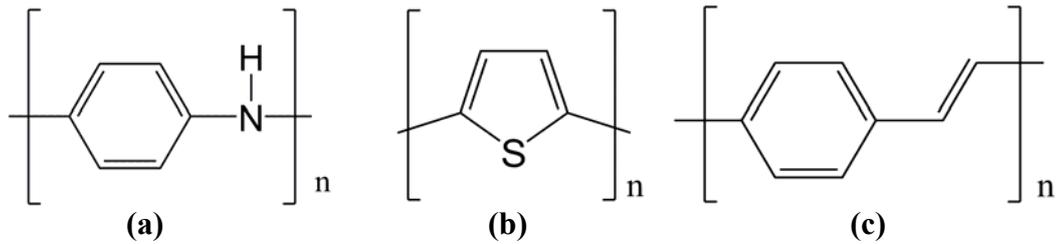
**Figure 33.** Structure du polyacétylène

Le polyacétylène possède deux types de structures, dont l'une est conductrice sous l'effet d'un dopant, et donc le transport de charges peut s'effectuer suivant la chaîne du polymère (Fig. 34a). Dans le deuxième cas, la structure est semi-conductrice à l'état neutre. En effet, en l'absence de dopant, son organisation résulte de la mobilité des électrons au niveau des liaisons de type  $\pi$  (Fig. 34b).



**Figure 34.** Deux configurations possibles du polyacétylène, (a) : conducteur, (b) : isolant.

Malgré sa conductivité relativement élevée, l'utilisation du polyacétylène demeure restreinte car il est difficile à mettre en œuvre sous forme stable, c'est le cas également pour le polyphénylène vinylène<sup>[98]</sup>. Cette limitation a par conséquent contribué au développement d'autres types de polymères conjugués (Fig. 35) dont la structure moléculaire est basée sur des hétérocycles à cinq ou six liaisons, parmi lesquels nous pouvons citer : la polyaniline, le polythiophène ou encore le polypyrrole.



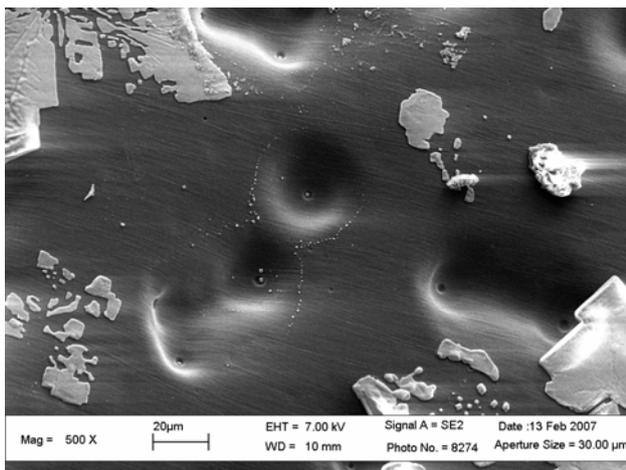
**Figure 35.** ECPs utilisés fréquemment : (a) polyaniline, (b) polythiophène, (c) polyphénylène vinylène.

Dans le cadre de nos travaux de recherche, nous avons majoritairement travaillé avec le polypyrrole qui présente certains avantages par rapport aux autres ECPs, notamment du point de vue de son élaboration simple avec un bon niveau de conductivité.

### 4.1.3 Le polypyrrole

Parmi l'éventail assez large de ECPs, le Ppy est vraisemblablement celui qui suscite le plus d'intérêt<sup>[99]</sup>. En effet lorsque ce polymère conjugué est préparé dans les conditions chimiques ou électrochimiques spécifiques, il possède une conductivité électrique élevée et une bonne stabilité chimique (Fig. 36-37). Une conductivité atteignant 360 S/cm a été mesurée pour un film de Ppy obtenu électrochimiquement en utilisant comme électrolyte l'acide perchlorique. De ce fait, le Ppy est considéré comme un candidat idéal pour diverses applications allant de l'électronique aux actionneurs électromécaniques<sup>[100]</sup>.

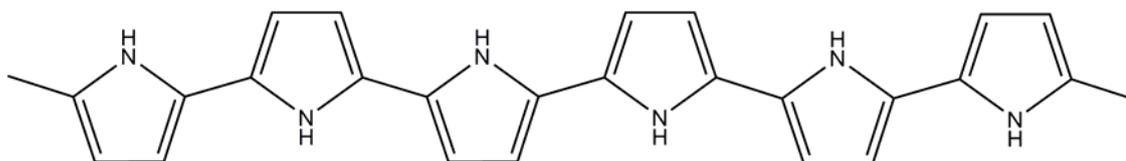
Le Ppy se présente sous forme amorphe et c'est un polymère biocompatible<sup>[101, 102]</sup> avec de bonnes propriétés mécaniques<sup>[103]</sup>, d'où l'intérêt de le combiner avec d'autres matériaux tels que les CNTs<sup>[104]</sup>. Sa densité<sup>[105]</sup> est de 1,5 g/cm<sup>3</sup>.



**Figure 36.** Image SEM d'un film de Ppy déposé sur une électrode de platine. Les traces de solides (couleur claire) à la surface du film correspondent à des cristaux de  $\text{ClO}_4^-$ .

#### 4.1.3.1 Structure

Le Ppy est obtenu à partir du monomère Py ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ), de masse molaire 67,1 g/mol et qui a une structure hétérocyclique aromatique. Nous avons élaboré ce polymère sous forme de film sur différents substrats par électrochimie et tout particulièrement sur des CNTs. Ce point fera l'objet du chapitre 3.



**Figure 37.** Structure du Ppy.

## 4.2 Les polymères thermodurcissables

Nous présentons dans cette partie les principales caractéristiques de cette famille de polymères utilisés en abondance dans l'industrie pour des applications structurales (automobile, aéronautique). Les polymères thermodurcissables sont particulièrement plus adaptés que les thermoplastiques (polyéthylène téréphtalate, polyméthacrylate de méthyl,...) pour fabriquer des matériaux composites.

Aussi, il est à noter que la mise en forme des polymères thermodurcissables est en général plus compliquée que celle des thermoplastiques, qui peuvent par exemple, être extrudés et injectés sous pression dans un moule. La fabrication des thermodurcissables nécessitent donc une parfaite maîtrise des procédés afin d'obtenir un matériau de qualité (sans porosité, homogène, etc).

### 4.2.1 Généralités

Les polymères thermodurcissables sont amorphes et sont formés par un réseau 3D de macromolécules. Ils possèdent un taux de réticulation beaucoup plus élevé que les élastomères, d'où une élasticité et plasticité assez faibles, car les mouvements moléculaires sont fortement limités par les nœuds, ce qui leur confère une bonne rigidité<sup>[82]</sup>. Le module de Young  $E$  d'une résine epoxy est  $\sim 3,5$  GPa, ce qui l'ordre de grandeur pour les polymères, en général.

La mise en œuvre de ce type de polymère est lente, et la polymérisation ne se fait qu'une seule fois de manière irréversible lors de la réaction chimique entre les molécules d'une résine (base) et celles d'un catalyseur (durcisseur). Par conséquent, lorsqu'on chauffe un tel polymère, il se dégrade par rupture des chaînes moléculaires. Au cours de notre travail de thèse, nous avons été amenés à travailler principalement avec la résine epoxy et le polyuréthane.

### 4.2.2 La température de transition vitreuse $T_g$

C'est un paramètre fondamental définissant l'état structurel d'un polymère dans la phase amorphe. La température  $T_g$  définit une transition entre deux états thermodynamiques, à savoir : le passage de l'état caoutchoutique (arrangement moléculaire fragile), à l'état solide vitreux (arrangement moléculaire stable), ou inversement.

Du point de vue pratique, la température de transition vitreuse a une grande importance car elle correspond à la limite supérieure d'utilisation du polymère du point de vue de sa rigidité. Au-dessus de la  $T_g$ , un « volume libre » apparaît entre les molécules, celui-ci augmente avec la température. Par ailleurs, l'agitation thermique proportionnelle à la température permet la mobilité des molécules, ce qui procure à certains polymères (thermoplastiques) une plasticité importante, et donc une mise en forme plus facile.

Lorsqu'on travaille au-dessous de la  $T_g$ , la mobilité moléculaire est très limitée, et les déplacements de la chaîne moléculaire principale sont pratiquement inexistantes. Par conséquent, à basse température, les polymères sont des solides vitreux, peu malléables ou même cassants. Dans le cas des élastomères, par exemple, la  $T_g$  correspond à la température limite inférieure d'utilisation (caoutchouc de pneus). La

température de transition vitreuse est déterminée par la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### 4.2.3 L'epoxy

Ce polymère est une résine utilisée en abondance dans l'industrie du fait de ses propriétés intéressantes et surtout parce qu'il peut servir de matrice dans la fabrication de matériaux composites<sup>[106]</sup> (Fig. 38). Le nom chimique de ce polymère est le Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA), qui correspond en réalité au nom de la base.

L'epoxy est un polymère qui combine en particulier une bonne rigidité mécanique, une résistance aux solvants, ou encore un caractère adhésif qui lui procure de nombreuses applications.

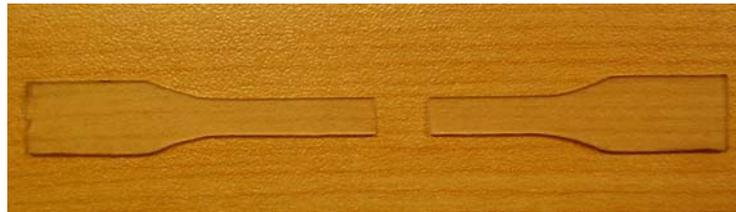


Figure 38. Eprouvette d'epoxy fabriqué au laboratoire.

#### 4.2.3.1 Elaboration

Une résine epoxy est obtenue par mélange de deux constituants que sont la base (résine) et un catalyseur (durcisseur). Dans notre cas, nous avons mélangé le DGEBA (Fig. 39) avec le durcisseur triéthylène tétramine (Fig. 40). Le mélange doit se faire en respectant strictement les proportions stœchiométriques afin d'obtenir une réticulation efficace du polymère. Ainsi, il faut mélanger 100 g de monomère avec 33 g de durcisseur. La réticulation se fait à température ambiante durant 12 heures, suivie d'un post-traitement.

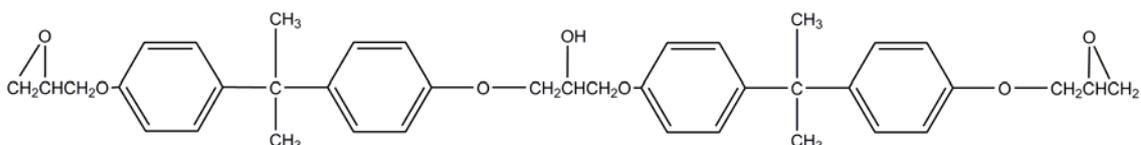
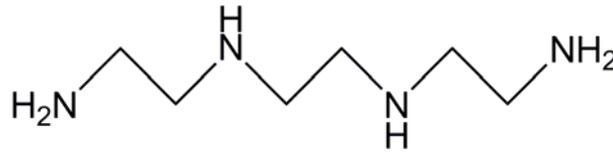


Figure 39. Structure du DGEBA



**Figure 40.** Structure du triéthylène tétramine

#### 4.2.3.2 Propriétés générales

Nous avons mesuré au laboratoire la densité de l'époxy à température ambiante,  $\rho_{\text{Epoxy}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$ . D'après les données du fabricant, sa  $T_g$  est située aux alentours de  $110^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la valeur du module en traction a été mesurée :  $E = 4 \text{ GPa}$ .

A température ambiante, la viscosité dynamique de l'époxy est de l'ordre de  $\mu = 350 \text{ mPa.s}$ . Afin de fabriquer des nanocomposites avec des fractions massiques (wt %) en CNTs supérieures à 2 wt % nous avons utilisé une base et un catalyseur ayant des viscosités faibles :  $\mu = 500$  et  $100 \text{ mPa.s}$ , respectivement.

#### 4.2.3.3 Caractéristiques électriques et thermiques

Comme la plupart des polymères, l'époxy est caractérisé par ses conductivités électriques et thermiques très faibles. Ainsi à température ambiante, nous avons mesuré au laboratoire une conductivité électrique très faible, voisine de  $\sigma = 10^{-14} \text{ S/cm}$  sur un échantillon (Fig. 38) cubique de dimension  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  (correspondant aux extrémités de l'éprouvette). Du point de vue thermique, nous avons mesuré par la méthode laser flash une conductivité égale à  $\kappa = 0,18 \text{ W/mK}$ , à  $20^\circ\text{C}$ . L'ensemble de ces résultats seront explicités au chapitre 2.

#### 4.2.4 Elastomère de silicone

La mise au point de cet élastomère se fait comme dans les cas précédents à partir de deux éléments que sont la base et le catalyseur. La base est constituée de polymère de silicone (...-SiO-SiO-SiO-...) dans lequel des groupes méthyle, éthyle ou phényle viennent se fixer sur les atomes de silicium. Cet élément se présente sous forme d'une pâte assez visqueuse. L'élastomère final est obtenu après ajout du second élément c'est-à-dire le catalyseur, et une vulcanisation à température ambiante, ce qui correspond à la phase de réticulation<sup>[107]</sup>.

Ce type de polymère présente l'avantage d'avoir une bonne élasticité mécanique et des propriétés isolantes. Ainsi, les élastomères de silicone sont utilisés dans de nombreux domaines tels que : la construction, l'électronique, ou encore l'automobile. Le chapitre 2 décrit nos travaux qui ont porté sur l'utilisation de cet élastomère pour fabriquer des nanocomposites à base de CNTs avec des propriétés électriques améliorées.

#### 4.2.5 Le polyuréthane

Ce polymère est utilisé en abondance dans l'industrie pour des applications adhésives, mousses, peinture... L'élaboration du polyuréthane (PU) est identique à celle de l'époxy. Le polymère est obtenu à partir du mélange de deux composants (base + durcisseur) (Fig. 41). Dans le cadre du projet Nacomat au laboratoire, nous avons été amenés à travailler avec ce polymère pour fabriquer des nanocomposites renforcés par CNTs répondant à des besoins industriels. Le PU possède des propriétés très proches de celle de l'époxy, c'est pourquoi il fait également l'objet d'utilisation comme matrice dans des composites renforcés par des CNTs<sup>[108]</sup>.

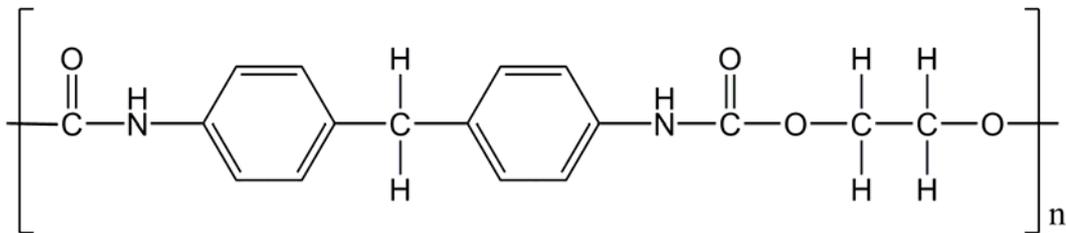


Figure 41. Structure du PU.

## ***5 Les nanocomposites***

Dans les parties précédentes (2 à 4) de ce chapitre, nous avons décrit les matériaux qui seront étudiés au cours de cette thèse. Il s'agit maintenant tout simplement de combiner ces différents matériaux avec des propriétés indépendantes pour fabriquer des matériaux composites. Du fait de la taille nanométrique de certains éléments mis en jeu, la notion de nanocomposites est communément utilisée au sein de la communauté. Le but de cette dernière partie du chapitre I est la description générale des fondamentaux sur les matériaux composites.

### ***5.1 Présentation des matériaux composites***

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux phases élémentaires différentes. L'une de ces phases est continue, c'est la matrice (résistance mécanique faible) à l'intérieur de laquelle est dispersée la seconde phase, nommée renfort (résistance mécanique plus élevée). Lorsqu'une contrainte est exercée sur un matériau composite, c'est la matrice qui va emmagasiner les contraintes puis les transmettre vers les renforts. L'intérêt élémentaire d'une structure composite est par conséquent la rigidité mécanique. Cependant, du fait de leurs différentes propriétés exceptionnelles, les CNTs peuvent idéalement servir de renforts dans les matrices polymères pour des applications électroniques ou thermiques.

#### ***5.1.1 Matrice***

Différentes classes de matériaux peuvent servir de matrice pour un matériau composite. Ainsi, on peut principalement citer trois types de matrices :

- celles dites organiques, qui regroupent essentiellement les polymères ;
- les métalliques (aluminium, nickel,...) ;
- les céramiques (carbure de silicium).

L'utilisation de matrices métalliques<sup>[109]</sup> renforcées par des CNTs fut d'actualité à une période, mais celle-ci a été rapidement écartée pour laisser la place aux polymères. Les matrices polymères, et en particulier les résines thermodurcissables sont utilisées en

abondance de nos jours du fait de leurs nombreux avantages : bonnes propriétés mécaniques, masses faibles, mise en forme simple et rapide.

### **5.1.2 Le renfort**

Le renfort se présente généralement sous forme de fibres courtes ou longues. Celles-ci possèdent une bonne résistance à la traction, mais une résistance à la compression faible. Les fibres peuvent être de différentes natures, telles que :

- verre ;
- carbone ;
- carbure de silicium,...

Dans notre cas, nous allons utiliser les CNTs comme renforts dans une matrice polymère thermodurcissable. On parlera donc de nanocomposites.

## **5.2 Nanocomposites polymère-CNT**

Pour la fabrication de nanocomposites, les CNTs sont principalement associés à des polymères thermodurcissables. C'est ainsi qu'en 1994, Ajayan fut le pionnier de la fabrication de nanocomposites à matrice polymère renforcée par des CNTs afin d'améliorer les propriétés, notamment mécaniques du nanocomposite<sup>[110]</sup>. Il utilisa une résine epoxy dans laquelle les CNTs ont été dispersés par ultrasons. Depuis, de nombreuses avancées ont été faites, et notamment du point de vue de la dispersion des CNTs (voir 1.1 du chapitre 2), ou bien au niveau de l'interface matrice/renfort<sup>[111]</sup>.

L'utilisation de matrice de type polymère thermoplastique fait également l'objet de travaux de recherches<sup>[112]</sup>. Cependant, ces études demeurent limitées par rapport aux thermodurcissables, notamment du fait de leurs champs d'applications moins vastes.

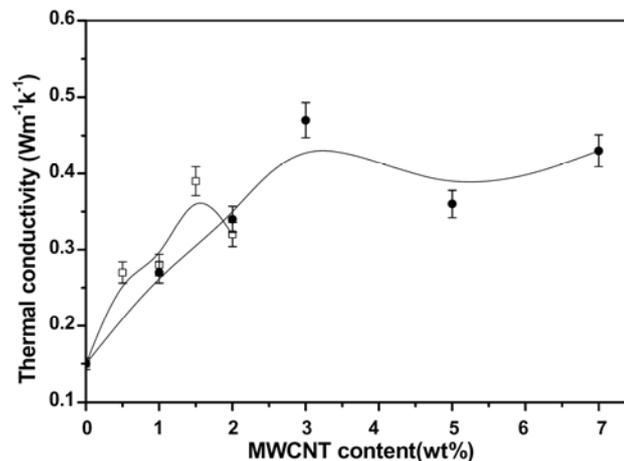
La particularité des nanocomposites polymère-CNT réside dans la finalité multifonctionnelle du matériau obtenu, du fait des propriétés intrinsèques des CNTs. En effet, l'ajout de CNTs dans une matrice polymère lui confère en plus de la rigidité mécanique, des augmentations significatives de conductivités électrique et thermique.

### 5.2.1 Propriétés électriques des nanocomposites polymère-CNT

La littérature cite énormément de travaux de recherche visant à mettre au point un matériau composite à base de CNTs avec des performances électriques satisfaisantes<sup>[113, 114]</sup>. Les différentes approches s'intéressent notamment à favoriser l'apparition du phénomène de percolation<sup>[115]</sup> qui met en évidence le passage du caractère isolant à celui de conducteur du composite. Hart et al. ont fabriqué un composite à base de CNTs et une matrice polymère en polystyrène ayant une conductivité électrique de 10 S/cm à 2 wt% en CNTs<sup>[116]</sup>.

### 5.2.2 Propriétés thermiques des nanocomposites polymère-CNT

L'élaboration d'un matériau composite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une augmentation de 40 % de la conductivité thermique d'une résine epoxy ou du polyuréthane chargée à 0,5 % en masse de CNTs<sup>[117, 118]</sup>, comme représenté ci-dessous :



**Figure 42.** Evolution de la conductivité thermique dans un nanocomposite à matrice polyuréthane, avec des MWNTs modifiés par deux voies chimiques différentes<sup>[117]</sup>.

### ***5.2.3 Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère***

La liaison entre la matrice et les renforts est un phénomène physico-chimique fondamental qui est créée lors de la phase d'élaboration du matériau composite. C'est l'interface matrice/renfort qui sera déterminante au niveau des propriétés finales du composite, et notamment du point de vue mécanique<sup>[119]</sup>.

Il est à rappeler que pour la plupart des matrices polymères, la compatibilité avec les CNTs est faible du fait de leurs structures chimiques très différentes. En effet, l'adhésion entre un CNT et un polymère est mauvaise du fait des tensions superficielles trop élevées<sup>[120]</sup>. Ce désagrément empêche par ailleurs une dispersion efficace et homogène des CNTs à l'intérieur de la matrice.

De nombreuses études sont menées afin de comprendre et d'améliorer les phénomènes à l'interface<sup>[121, 122]</sup>. Il s'agit principalement de travailler au niveau de la cohésion entre les deux éléments constitutifs du composite. Ceci peut être réalisé grâce à une modification de surface des CNTs avant leur insertion dans la matrice. Ce point fera l'objet du chapitre 3.

## **6 Conclusion**

L'étude effectuée dans ce chapitre nous a permis d'acquérir les notions fondamentales au sujet des CNTs et des renforts hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT que nous avons utilisés pour fabriquer des nanocomposites. Ces derniers sont formés de matrices polymères thermodurcissables qui possèdent l'avantage d'être utilisables dans de multiples domaines tels que l'électronique, l'aéronautique, etc.

La seconde partie de ce chapitre concerne les polymères conducteurs électroniques et en particulier le polypyrrole qui sera utilisé pour fonctionnaliser la surface des nanotubes. Les objectifs de cette modification de surface des nanotubes sont multiples. Il s'agit surtout d'améliorer l'interface matrice/renfort, et de diminuer les résistances de contacts inter-nanotubes. De plus, ce type de polymère conducteur possède l'avantage de favoriser une biocompatibilité des nanotubes de carbone.

L'objet du chapitre 2 est d'associer ces différents matériaux afin de mettre au point des nouveaux types de nanocomposites avec des performances multifonctionnelles améliorées.

# Chapitre II

Les nanocomposites

polymère-nanotubes de

carbone



## ***Introduction***

Ce chapitre présente la première partie des travaux menés au cours de cette thèse. Il s'agit d'élaborer des nanocomposites à base de CNTs en utilisant différents types de matrice polymère.

La première partie décrit de manière concise les outils nécessaires pour fabriquer des nanocomposites conformément aux normes et besoins industriels, et ayant des propriétés multifonctionnelles optimales.

Dans un deuxième temps, nous présentons la théorie et les techniques de caractérisations du transport électrique dans les matériaux solides. Ce qui aboutit à la troisième partie, qui expose nos travaux publiés en septembre 2009, dans la revue *Journal of Applied Physics*. Cette publication rapporte les composantes diélectriques des nanocomposites renforcés par des CNTs à des fractions volumiques très faibles.

Afin d'améliorer notamment les performances thermiques des nanocomposites, nous avons été amenés à améliorer la morphologie des structures hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT. Ce thème fait l'objet de la quatrième partie de ce chapitre. Nos résultats ont été publiés dans le journal *Carbon* en novembre 2009. Ces travaux énoncent que l'organisation des CNTs à la surface des particules d'alumine peut être maîtrisée en contrôlant certains paramètres lors de la synthèse CVD.

Enfin, dans la cinquième partie, nous mettons en avant nos travaux concernant l'amélioration des propriétés thermiques des nanocomposites en utilisant des renforts hybrides. Ce point important de cette thèse a été publié dans la revue *Advanced Materials* en décembre 2009.

Finalement, nous citerons à la fin de ce chapitre les restrictions qui limitent une restitution intacte des propriétés intrinsèques des CNTs, lorsque ces derniers sont utilisés comme renfort dans les nanocomposites.

# ***1 Procédé de fabrication des nanocomposites à base de CNTs***

La mise en forme de matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable, nécessite la mise en place de procédés très précis afin d'obtenir un matériau de qualité. En effet, comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent (Section 4.2), la synthèse d'un polymère thermodurcissable s'avère plus complexe que celle d'un thermoplastique.

Le second paramètre à prendre en compte dans la fabrication de composites est la dispersion des renforts au sein de la matrice. La dispersion des renforts est certainement l'étape fondamentale du procédé de fabrication de composites.

Dans cette première partie de ce chapitre, nous allons décrire les techniques que nous avons développées au laboratoire pour fabriquer des nanocomposites répondant aux normes internationales<sup>[123, 124]</sup>.

## ***1.1 Dispersion des renforts***

### ***1.1.1 Utilisation des ultrasons***

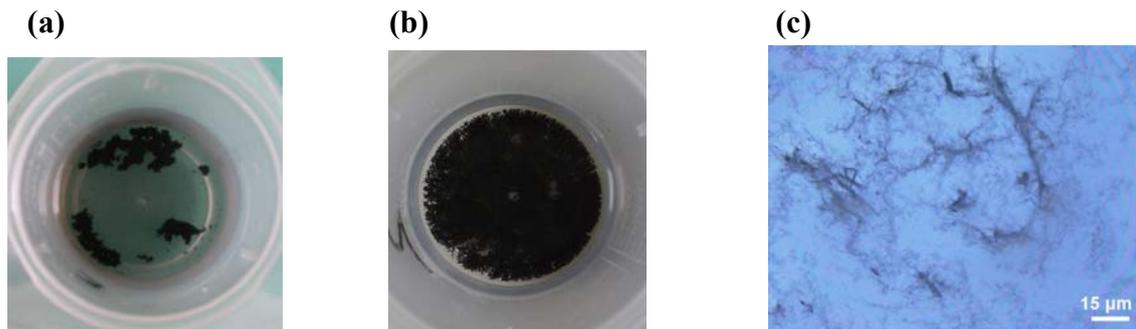
La seule technique employée au laboratoire pour disperser les CNTs était l'usage des ultrasons, qui est une technique très connue et utilisée en abondance dans le domaine<sup>[125, 126]</sup>. Ce procédé mécanique consiste à utiliser les vibrations de la solution du bain pour casser les enchevêtrements de CNTs. Dans ce cas, le protocole expérimental se déroule en deux étapes :

- dans un premier temps, la masse appropriée de CNTs est introduite dans un volume d'éthanol et placée aux ultrasons pendant ~ 1 heure, jusqu'à ce que le solvant soit entièrement évaporé ;
- ensuite la poudre de CNTs est ajoutée à la base et à nouveau soumise aux ultrasons durant 1 heure.

La dernière étape d'élaboration du composite consiste à rajouter le catalyseur à la solution précédente pour procéder à la réticulation du polymère.

### 1.1.1.1 Résultats

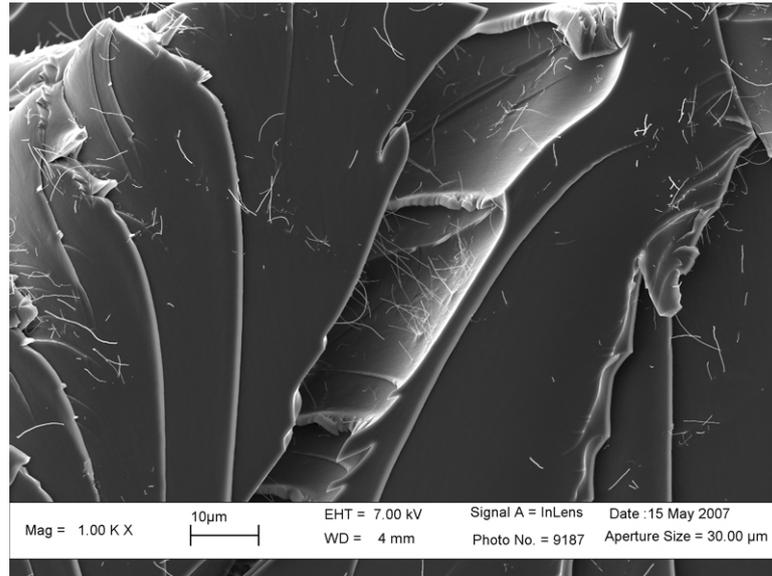
Les images ci-dessous montrent que l'usage des ultrasons peut fournir des résultats assez satisfaisants. En effet, un tel procédé permet de briser les gros agrégats de CNTs. Cependant, des observations au microscope optique sur une gouttelette de la solution constituée de base + CNTs (après 2 heures de passages aux ultrasons) montrent que des agglomérats de tailles micrométriques persistent (Fig. 43).



**Figure 43.** Photos montrant l'influence de la dispersion des CNTs par ultrasons. (a) CNTs dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + CNTs après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents.

Par ailleurs, les observations au SEM sur ce genre de composites indiquent dans la plupart des cas une distribution hétérogène des CNTs dans la matrice epoxy. Il y a également formation de nombreux agrégats. Certes, la dispersion des CNTs par ultrasons favorise la rupture des CNTs, ce qui a pour conséquence une diminution de leurs facteurs d'aspect. On ne peut donc pas procéder à des temps de dispersion trop longs. Aussi, d'après nos observations aux microscopes (optique et électronique), les CNTs de plus petites longueurs ont une tendance plus prononcée à s'agréger à nouveau une fois qu'ils sont insérés dans la matrice polymère. Ceci peut s'expliquer par la prédominance des forces de Van der Waals entre les CNTs.

L'image SEM de la Fig. 44 montre un faciès de rupture d'un composite epoxy-CNT renforcé à 0,1 wt%, ce qui est très faible. Les renforts ont été dispersés par ultrasons durant 2 heures. Le cliché montre que malgré le taux faible de CNTs, la concentration de ces derniers est élevée dans certaines zones, ce qui implique la formation d'agrégats. Ceci s'explique par les réductions de longueurs des CNTs au cours de la dispersion par ultrasons.



**Figure 44.** Image SEM d'un faciès de rupture d'un nanocomposite epoxy-CNT chargé à 0,1 wt%. Sur l'image, les CNTs apparaissent sous forme de « fibres blanches ».

Il nous a donc fallu déterminer une autre méthode de dispersion plus efficace permettant d'aboutir à une dispersion homogène des CNTs dans la matrice, sans détériorer leurs propriétés.

### ***1.1.2 Dispersion mécanique par tricylindre***

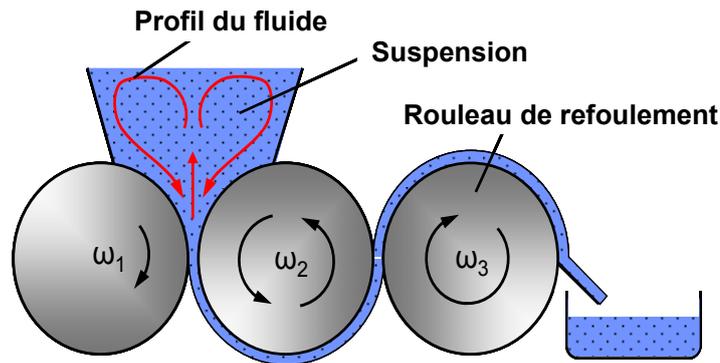
A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (Fig. 45). Son utilisation pour disperser les CNTs est récente. Thostenson et al. ont montré que le tricylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les CNTs dans une résine epoxy<sup>[127]</sup>. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électrique et thermique supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons) cités dans la littérature.



**Figure 45.** Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne).

### 1.1.2.1 Principe de fonctionnement

Le principe général d'un tel système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire (Fig. 46-47).



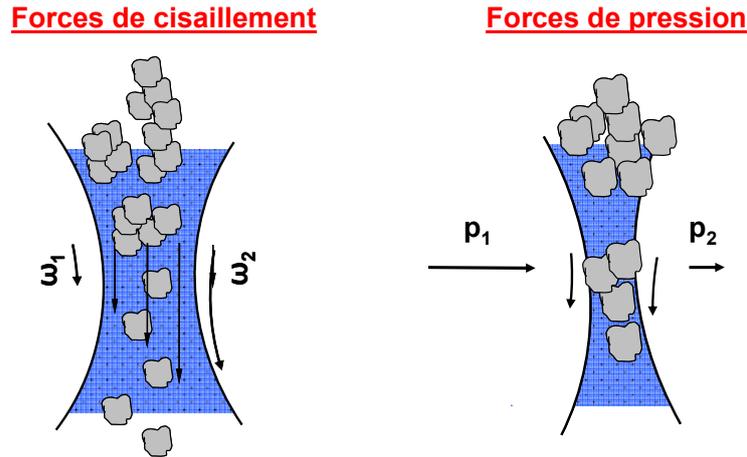
**Figure 46.** Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TU-Braunschweig, Allemagne).

La solution à disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. Le cylindre du milieu (numéro 2) tourne dans un sens opposé aux deux autres. On peut modifier la vitesse de rotation du rouleau de refoulement  $\omega_3$  (tr/min), qui peut varier entre 30 et 600 tr/min. Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de démultiplication tel que :

$$\begin{cases} \omega_2 = \frac{1}{3} \omega_3 \\ \omega_1 = \frac{1}{9} \omega_3 \end{cases} \quad (8)$$

Le second paramètre que l'on peut modifier avec cet appareil est la distance entre chaque rouleau. Elle peut être comprise entre 5 et 130  $\mu\text{m}$ .

La combinaison de ces deux paramètres permettant aussi bien de régler la vitesse de rotation des rouleaux (forces de cisaillement) que la distance (pression exercée sur le fluide) entre eux peut être résumée sous cette forme :



**Figure 47.** Actions mécaniques exercées sur le fluide (Source : IPAT TU-Braunschweig, Allemagne).

La dispersion de matériaux avec cet appareil s'effectue donc à partir de plusieurs paramètres ajustables. Nous avons dû travailler sur l'établissement d'un protocole précis afin d'obtenir les meilleurs résultats en matière de dispersion des CNTs.

Dans notre cas, la solution liquide contenant uniquement la base et les agrégats de CNTs est versée au niveau des rouleaux 1 et 2. Le liquide est récupéré à l'aide d'une spatule puis réinjecté dans le circuit durant un temps déterminé. Une étude récente a démontré que l'utilisation d'un tricylindre pour disperser des CNTs dans une matrice epoxy conduisait à de bons résultats en matière de dispersion<sup>[128]</sup>. De plus, cette méthode évite de trop casser les CNTs.

Finalement, la dispersion mécanique par tricylindre a été appliquée pour disperser aussi bien les CNTs que les hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT dans une matrice thermodurcissable.

## 1.2 Conception d'un moule

L'utilisation d'un moule adapté est un critère essentiel dans la fabrication de matériaux composites. En effet, la nature du matériau dont le moule est fabriqué et sa géométrie sont des éléments très importants. Ainsi, plutôt que d'utiliser les moules en silicone existants au laboratoire, nous avons préféré concevoir un moule répondant exactement aux normes internationales<sup>[123, 124]</sup> et tout particulièrement pour les essais mécaniques.

### 1.2.1 Moule en aluminium

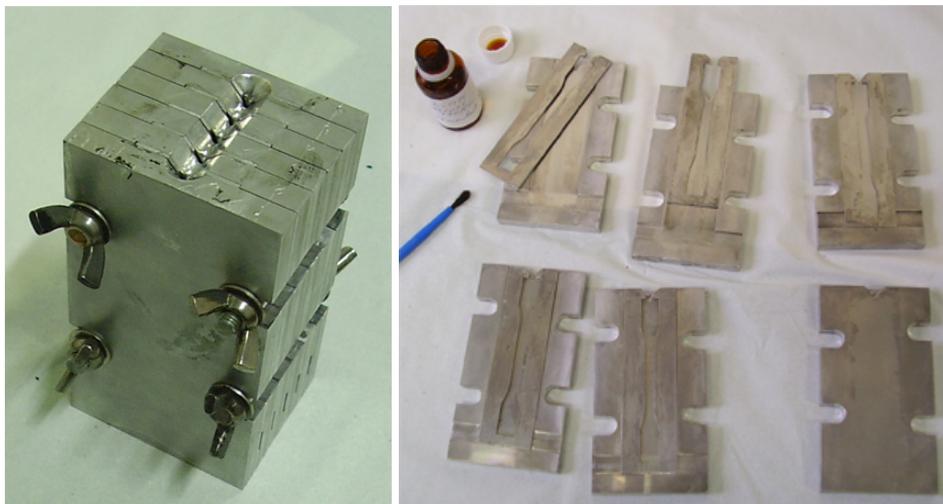
Lors de la phase de conception de ce moule, notre objectif était la fabrication de composites sur lesquelles nous pourrions aussi bien réaliser des essais mécaniques qu'électriques et thermiques. Il a donc fallu tenir compte des exigences de chaque appareil de caractérisation, notamment en termes de dimensions de l'échantillon à analyser.

#### 1.2.1.1 Caractéristiques techniques

Tout d'abord, nous avons décidé d'utiliser l'aluminium comme matériau de fabrication. En effet, du fait de sa conductivité thermique élevée, l'aluminium favorise les échanges de chaleur lors de la phase de réticulation du polymère.

En second lieu, il a fallu tenir compte de la phase de démoulage, qui s'avère être difficile avec un moule ordinaire lorsqu'on utilise comme polymère des résines notamment. D'autre part, afin d'avoir une excellente reproductibilité des résultats, il est nécessaire d'avoir des analyses sur une population de plusieurs échantillons identiques, fabriqués dans les mêmes conditions.

Nous avons donc conçu un moule "sandwich" permettant d'obtenir cinq nanocomposites à la fois (Fig. 48-49). Les composites se présentent sous forme d'éprouvettes plates dont les dimensions sont en accord avec la norme<sup>[123, 124]</sup> NF EN ISO 527. Par souci de concision, nous ne représentons ici qu'une vue d'ensemble globale du moule :



**Figure 48.** Photos du moule en aluminium fabriqué au laboratoire (le flacon contient un démoulant que l'on applique sur toutes les surfaces du moule avant de faire couler la résine).

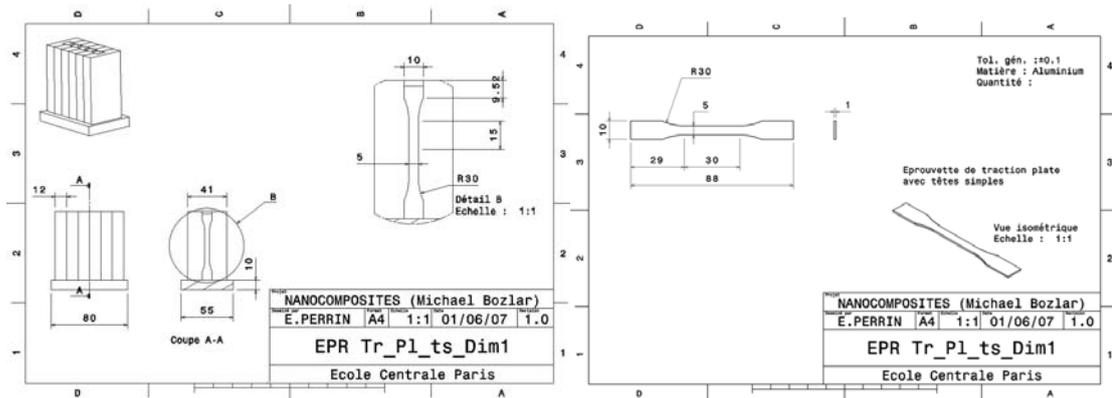


Figure 49. Dessins techniques du moule en aluminium.

### 1.3 Nanocomposites obtenus

A partir des procédés et matériels décrits plus haut, nous avons fabriqué plusieurs types de nanocomposites. Les principales matrices utilisées sont : l'époxy, le silicone, le polyuréthane. Les renforts correspondant sont : les CNTs, les hybrides  $Al_2O_3$ -CNT, les particules d'alumines sphériques. Les images ci-dessous montrent quelques exemples de matériaux obtenus.

Le nanocomposite obtenu permet d'effectuer directement des essais mécaniques. Pour les mesures électriques et thermiques, il suffit de découper le nanocomposite au niveau de la tête de l'éprouvette à l'aide d'une scie à diamant, afin d'obtenir un cube de dimensions :  $10 \times 10 \times 1$  mm.

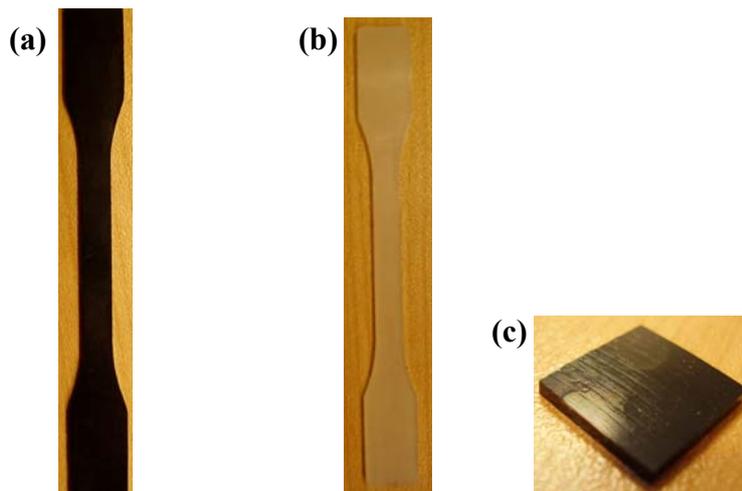


Figure 50. Photos de nanocomposites préparés au laboratoire : a) epoxy/CNT, b) polyuréthane, c) nanocomposite epoxy/ $Al_2O_3$ -CNT utilisé pour les mesures électriques et thermiques.

## ***2 Transports électriques dans les nanocomposites renforcés par des CNTs***

Au cours de nos travaux de recherche, nous avons travaillé sur la caractérisation des phénomènes de transports électriques suivant deux régimes : en courant continu (DC) et en courant alternatif (AC). Dans cette partie, nous allons décrire les techniques employées pour mesurer la conductivité électrique et les paramètres diélectriques dans les nanocomposites à base de CNTs.

### ***2.1 Etude en régime continu (Direct Current)***

L'objectif est de mesurer la conductivité électrique du nanocomposite. Pour ceci, il faut tout d'abord déterminer la résistivité qui est une propriété intrinsèque d'un matériau.

#### ***2.1.1 Résistivité électrique***

La résistivité ( $\rho$ ) [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] est une grandeur qui désigne la capacité d'un matériau à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle dépend de la température. La résistivité est liée à la résistance électrique tel que :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{e} \quad (9)$$

Où  $R$  correspond à la résistance électrique.  $S$  représente la section du matériau et  $e$  son épaisseur.

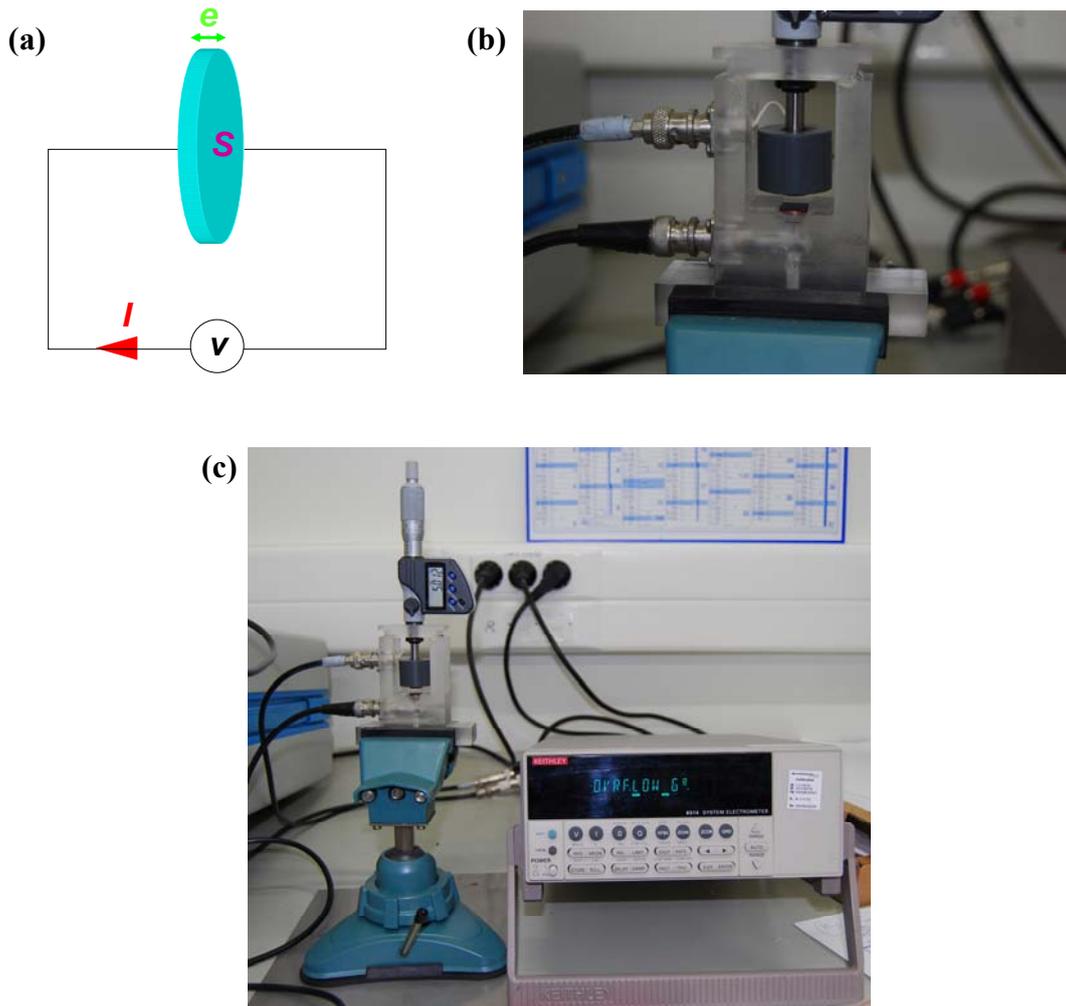
#### ***2.1.2 Conductivité électrique***

La conductivité ( $\sigma$ ) [ $\text{S/cm}$ ] caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le libre déplacement des charges électriques. Elle est définie comme l'inverse de la résistivité, sous la forme :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{e}{R \cdot S} \quad (10)$$

### 2.1.2.1 Dispositif expérimental

Comme indiqué précédemment, la mesure de conductivité électrique revient en réalité à mesurer la résistance électrique d'un échantillon. Aussi, nous avons été amenés à concevoir un dispositif permettant de mesurer la résistance des nanocomposites. Le montage électrique peut être schématisé sous la forme du schéma ci-dessous :



**Figure 51.** (a) Schéma électrique de mesure de résistance d'un échantillon de section  $S$  et d'épaisseur  $e$ . (b) Photo du porte-échantillon à 2 électrodes de cuivre que nous avons réalisé au laboratoire. Sur la photo, un nanocomposite (couleur noire) est placé entre les 2 électrodes. (c) Photo du dispositif complet de mesure de résistance. Le multimètre Keithley 6514 permet d'appliquer une tension au dipôle et de mesurer le courant qui le traverse.

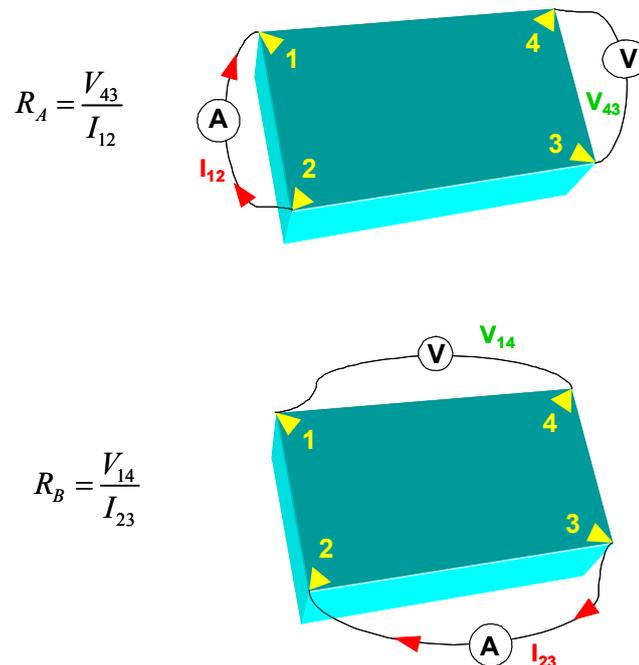
En complément, pour améliorer la précision de nos mesures, il est indispensable de protéger l'échantillon des pollutions électromagnétiques avoisinantes. Ceci peut être réalisé à l'aide d'un cylindre creux en acier qui joue simplement le rôle de cage de

Faraday. D'autre part, il est impératif de métalliser (avec de la laque d'argent) les deux faces de l'échantillon afin de favoriser le contact avec les électrodes de cuivre

La durée d'une mesure est 60 secondes conformément aux normes ASTM, et il est impératif d'effectuer au moins 5 mesures pour vérifier la répétabilité des mesures.

### 2.1.3 Conductivité électrique surfacique – Technique de van der Pauw

Cette technique est utilisée en abondance dans l'industrie des semi-conducteurs pour déterminer la résistivité d'échantillons homogènes. Comme cela a été décrit dans l'expérience de van der Pauw<sup>[129]</sup>, l'échantillon à analyser peut être de forme aléatoire, mais sous forme de couche mince. Il doit en revanche être complètement homogène et ne pas contenir de discontinuité, d'inclusions ou de pores. La mesure se fait comme indiqué sur le schéma de la Fig. 52. Quatre petits contacts ohmiques sont placés en périphérie (de préférence dans les coins) de la surface de l'échantillon d'épaisseur  $d$ .



**Figure 52.** Schémas électriques décrivant l'expérience de van der Pauw.

Van der Pauw a démontré l'existence de deux résistances caractéristiques  $R_A$  et  $R_B$ , comme indiqué ci-dessus. Les résistances  $R_A$  et  $R_B$  sont liées à la résistivité  $\rho$  de la plaque par l'équation de van der Pauw :

$$e^{\left(\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_A\right)} + e^{\left(\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_B\right)} = 1 \quad (11)$$

La résistivité peut alors être exprimée sous la forme :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} f \quad (12)$$

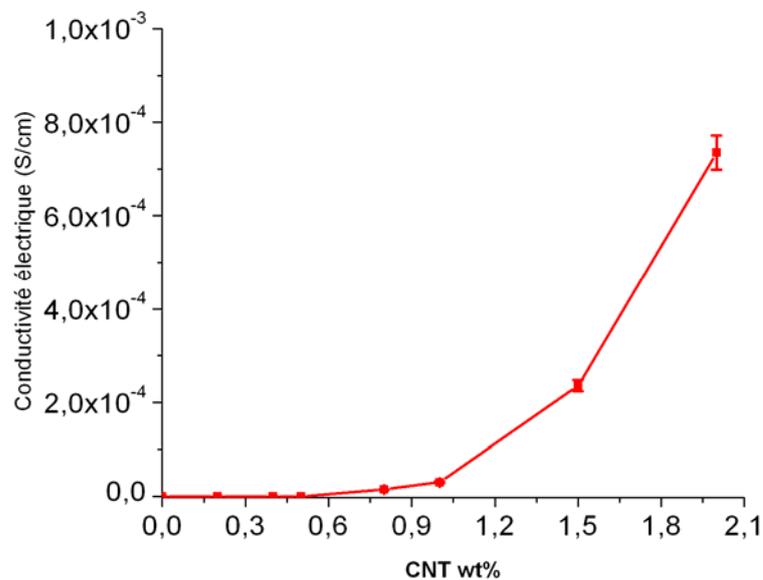
où  $f$  est un facteur de forme qui dépend uniquement du rapport  $R_A/R_B$ . Ce facteur est compris entre 0 et 1, comme indiqué dans les travaux de van der Pauw<sup>[129]</sup>. La conductivité électrique  $\sigma$  se déduit donc telle que définie dans l'équation 10.

Cette méthode de mesure électrique efficace est particulièrement adaptée pour déterminer la conductivité des couches de ECPs. Elle a bien entendu été appliquée dans le cas des nanocomposites.

## 2.1.4 Résultats obtenus

### 2.1.4.1 Nanocomposites epoxy-CNT

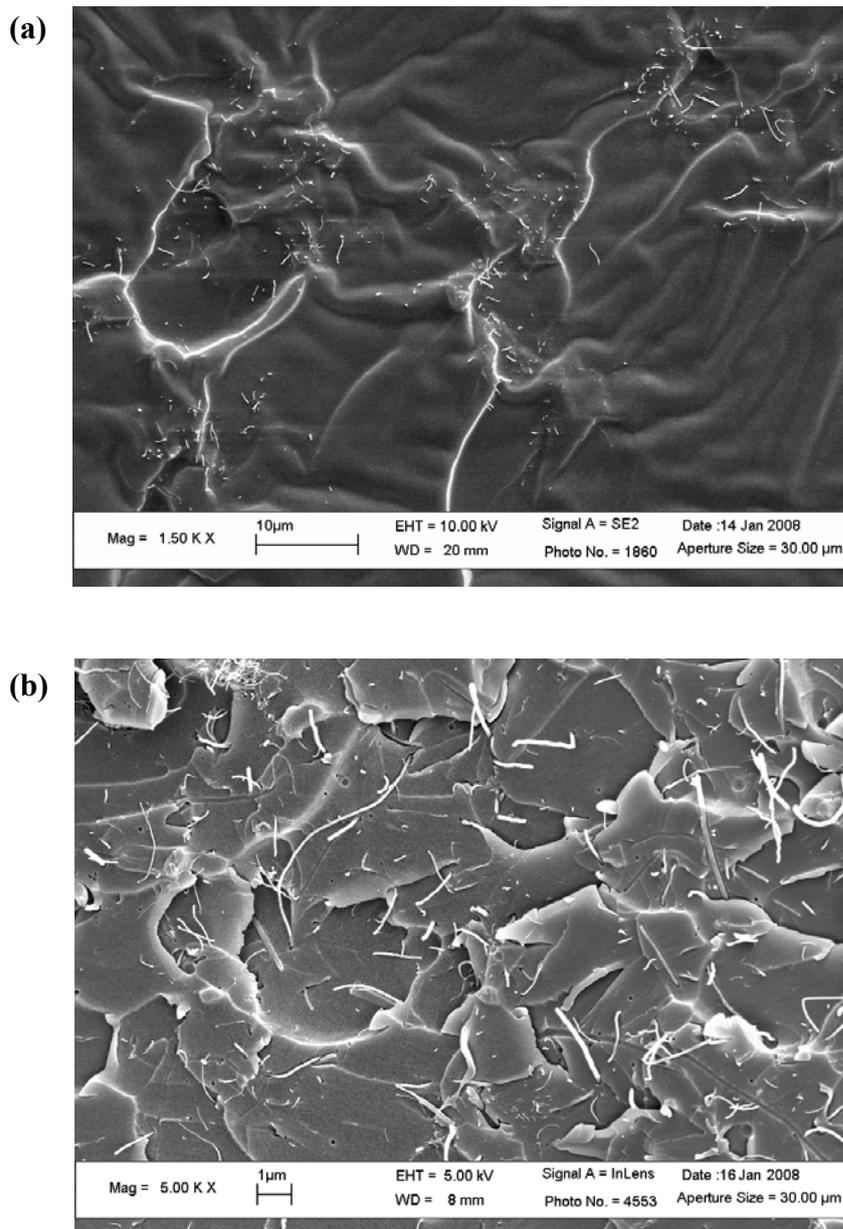
Des mesures électriques en DC ont été effectuées sur des nanocomposites epoxy-CNT chargés à des wt% pouvant atteindre 2 wt%. Les résultats sont présentés ci-dessous :



**Figure 53.** Conductivité électrique dans des nanocomposites epoxy-CNT.

Nos résultats montrent bien l'apparition du phénomène de percolation mais au-delà de 1 wt%, ce qui reste supérieur aux valeurs cités dans la littérature<sup>[127]</sup>. Malgré un taux de charge de 2 wt%, la conductivité n'atteint que la valeur de  $7,5 \cdot 10^{-4}$  S/cm. L'ajout de charges supplémentaires dans la matrice epoxy n'a pas vraiment d'intérêt car cela n'est pas favorable à la rigidité mécanique de la structure.

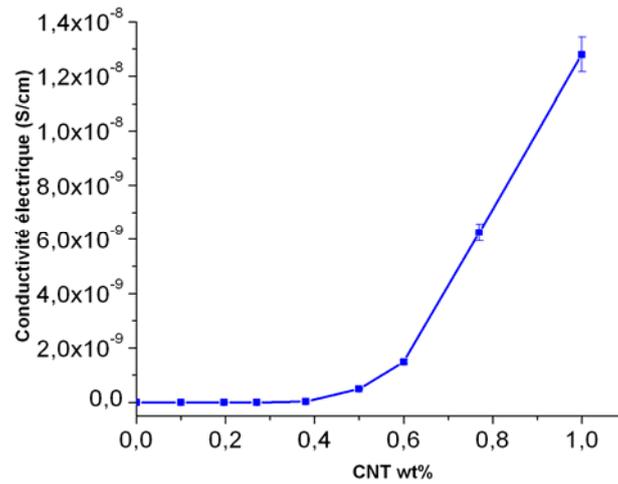
Afin d'évaluer l'état de la dispersion des CNTs, nous avons observé des faciès de rupture de nanocomposites au SEM :



**Figure 54.** Etat de dispersion des CNTs à 0,4 wt% (a) et 1,5 wt% (b). Les analyses SEM montrent qu'il n'y a pas vraiment de chemins de percolation lorsque la concentration en CNTs est faible. Par contre la conduction électronique est assurée pour des concentrations en CNT plus élevées. Nous remarquons que la dispersion par tricylindre évite la formation d'agrégats.

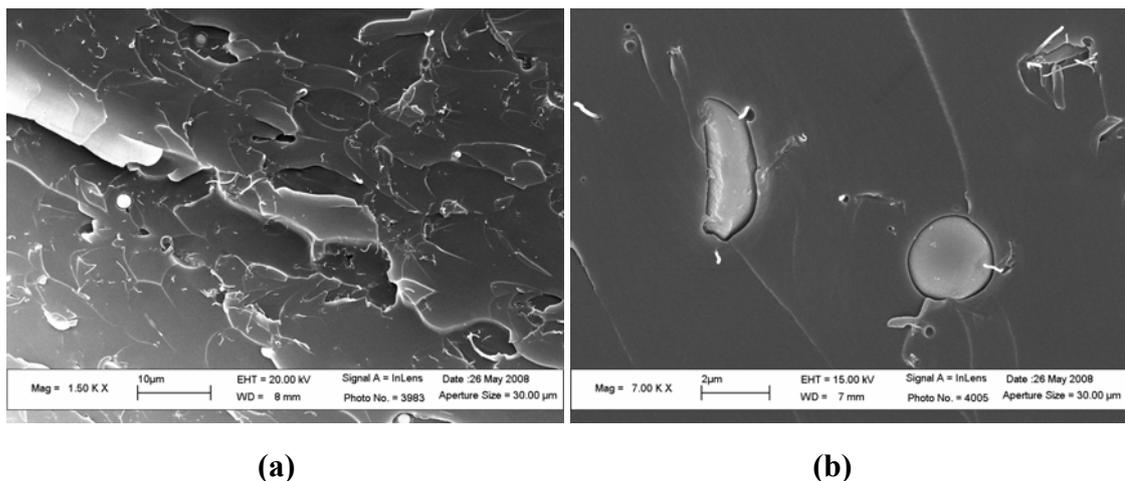
### 2.1.4.2 Nanocomposites epoxy- $Al_2O_3$ -CNT

Des études similaires, mais en utilisant comme renforts des hybrides  $Al_2O_3$ -CNT ont également été effectuées. En utilisant, les renforts hybrides, les résultats indiquent des niveaux de conductivités plus faibles que ceux des CNTs.



**Figure 55.** Evolution de la conductivité électrique dans des nanocomposites epoxy-  $Al_2O_3$ -CNT.

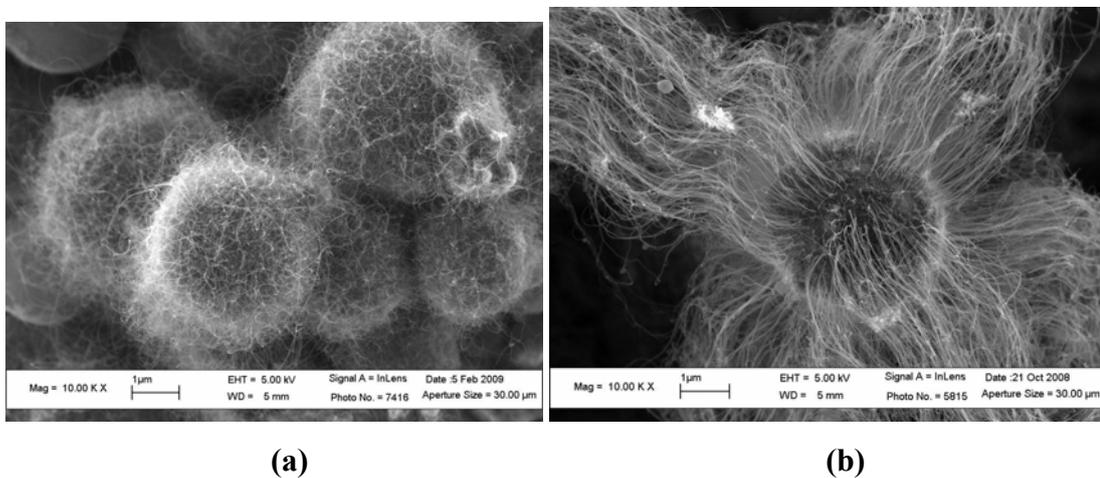
Nous pensons que ces niveaux de conductivités plus faibles sont dus à la présence d'une troisième phase dans le matériau. Ce sont les particules d'alumine qui présentent des propriétés isolantes d'un point de vue électrique.



**Figure 56.** (a) Images SEM des renforts hybrides utilisés. Faciès de rupture de nanocomposites epoxy/ $Al_2O_3$ -CNT. Les fractions massiques en renforts hybrides sont 0,27 wt% (a) et 1 wt% (b).

Les particules micrométriques d'alumine présentent un avantage considérable en matière de dispersion. En effet, elles permettent de mieux structurer la matrice en

maintenant distantes les microparticules et ainsi d'éviter la formation d'agrégats (Fig. 56). Cependant, nous avons observé une influence importante de la morphologie des hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNTs sur les propriétés électriques des nanocomposites. Les images SEM de la Fig. 57 montrent deux types de structures différentes dont les utilisations comme renfort confèrent des propriétés variables au nanocomposite. Ainsi la structure (57a) qui est formée d'un réseau dense de CNTs procure des résultats plus faibles du point de vue électrique, notamment à cause des nombreux points de contacts entre CNTs qui génèrent des résistances électriques. Par contre la structure (57b) qui possède des CNTs plus longs et dissociés permet d'obtenir de meilleurs résultats. Ces phénomènes seront discutés en détail à la section 5.1.



**Figure 57.** *Hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNTs avec des morphologies distinctes. (a) densité élevée en CNTs. (b) densité faible en CNTs.*

Par ailleurs, des analyses SEM complémentaires mettent en évidence la présence de bulles d'air lorsque la concentration en hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT est supérieure à la valeur seuil  $\sim 0,7$  wt%. En effet, au-delà de cette valeur critique, la dispersion des renforts se fait plus difficilement du fait de la viscosité élevée du mélange. Ces phénomènes seront abordés en détail dans à la section 5.1.

## 2.2 Etude en régime alternatif (AC)

Ce type d'étude s'effectue en appliquant un courant alternatif à un dipôle. Dans notre cas, nous avons réalisé ce type de mesures en utilisant un impédancemètre Solartron 1260, relié au porte-échantillon (Fig. 51b). Le montage se présente sous cette forme :

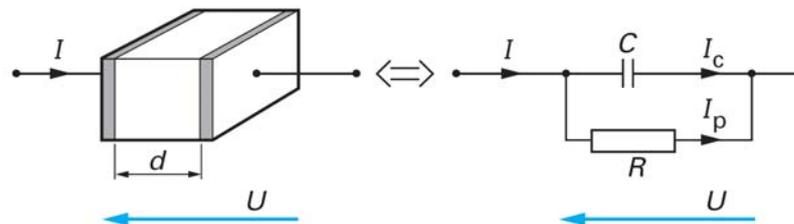


**Figure 58.** Dispositif utilisé pour les mesures diélectriques.

L'utilisation de cet appareil permet d'étudier les caractéristiques diélectriques des matériaux. Autrement dit, il est adapté pour les matériaux faiblement conducteurs de type polymère ou céramique.

### 2.2.1 Théorie

Notre dispositif expérimental correspond à un nanocomposite (faiblement conducteur) placé entre les deux électrodes du porte-échantillon. Cette configuration est semblable à celle où un matériau isolant (un polymère) est placé entre les armatures d'un condensateur plan. Le circuit électrique équivalent à ce montage est la mise en parallèle d'une résistance et d'une capacité :



**Figure 59.** Schéma d'un matériau isolant placé entre les armatures d'un condensateur plan et son schéma électrique équivalent (RC parallèle)<sup>[130]</sup>.

La réponse diélectrique du polymère résulte donc de la combinaison de deux caractéristiques : sa nature capacitive (stockage de la charge) et sa nature conductrice (écoulement de la charge).

L'appareil mesure l'évolution de l'impédance ( $Z$ ) et du déphasage ( $\varphi$ ) en fonction de la fréquence (variant entre 10  $\mu$ Hz et 32 MHz). Nous pouvons donc calculer les différentes composantes diélectriques à partir des lois électriques spécifiques au montage équivalent RC parallèle<sup>[130]</sup>. Ainsi, en régime alternatif, nous avons principalement étudié les composantes suivantes :

- la conductivité électrique  $\sigma_{AC}$
- la constante diélectrique  $\epsilon_r$
- le facteur de dissipation diélectrique  $\tan \delta$ .

Les résultats de nos études sur les réponses diélectriques de nanocomposites de type élastomère silicone-CNT sont présentés dans la section 3.

### ***3 Propriétés diélectriques des nanocomposites à matrice élastomère***

Cette partie met en avant nos travaux concernant les caractéristiques diélectriques de nanocomposites formés d'une matrice silicone et renforcés par des fractions volumiques très faibles de CNTs.

Ces travaux sont parus en septembre 2009, dans la revue : *Journal of Applied Physics*, **106**, 084902 (2009). Les coauteurs de cette publication intitulée : « Broad-frequency dielectric behaviors in multiwalled carbon nanotube/rubber nanocomposites » sont : **Mei-Juan Jiang, Zhi-Min Dang, Michael Bozlar, Fabien Miomandre, Jinbo Bai.**

Nous présentons ci-dessous ces travaux tels qu'ils ont été publiés. Les références bibliographiques citées dans cette partie sont indépendantes de celles du manuscript global.

#### **ABSTRACT**

Broad-frequency dielectric behaviors of multiwalled carbon nanotubes MWCNTs embedded in room temperature vulcanization silicone rubber RT-SR matrix were studied by analyzing alternating current ac impedance spectra, which would make a remarkable contribution for understanding some fundamental electrical properties in the MWCNT/RT-SR nanocomposites. Equivalent circuits of the MWCNT/RT-SR nanocomposites were built, and the law of polarization and mechanism of electric conductance under the ac field were acquired. Two parallel RC circuits in series are the equivalent circuits of the MWCNT/RT-SR composites. At different frequency ranges, dielectric parameters including conductivity, dielectric permittivity, dielectric loss, impedance phase, and magnitude present different behaviors.

#### ***3.1 Introduction***

Electroactive polymer materials are of great interest for a broad range of applications as they exhibit excellent electro-mechanical properties, high electrical conductivity, and high dielectric permittivity far above those of traditional polymers.[1–4] For these electroactive polymer materials, the most important characteristics include

electric polarization and electric conductance, which can bring out a crucial effect on the final dielectric properties.[4–7] There are mainly two kinds of dielectric polarization systems, one is the dipole system and the other is the charge carrier systems. Meantime, a wide range of relaxation phenomena is associated with interfacial phases in metal-insulator, semiconductor-insulator, electrode-electrolyte, and similar systems.[8–10] For the electrical conductive particle-filled polymer composites, the polarization mechanism is very complex and there is no detailed interpretation until now, especially for the one-dimensional nanofiller/polymer composite systems.

The mechanism of electric conductance of the polymer composites under alternating current ac field is still uncertain.[11,12] There is no exact interpretation about the regulation that the conductivity changes with frequency. One of the most interesting models for ac conductivity in disordered solids is the random free-energy barrier model, which is also referred to as the symmetric hopping model, proposed by Dyre and co-worker.[13,14] This model is based on the ascertainment that the conductivity is thermally activated,  $\sigma(T) \propto \exp(-\Delta E/T)$ , where  $\sigma(T)$ ,  $\Delta E$ , and  $T$  are the electric conductivity, activation energy, and temperature, respectively, and the ac conductivity is less temperature dependent. It suggests that the ac conductivity is dominated by processes with activation energies ( $\Delta E_{ac}$ ) smaller than the direct current dc ones  $\Delta E_{dc}$ . By employing the continuous time random walk approximation and the assumption of a distribution of energy barriers over which only jumps to the nearest-neighbor sites with equal probability are allowed. Dyre derived the ac conductivity in disordered solids as  $\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc}[j\omega\tau/\ln(1+j\omega\tau)]$ , [13], where  $\sigma_{dc}$ ,  $\omega$ , and  $\tau$  are the direct current conductivity, the angular frequency, and the relaxation time, respectively. The random free-energy barrier model has been found to be in agreement with experimental data for a large number of disordered solids.[14]

It is well known that the  $\sigma_{ac}$  is the sum of all dissipative effects including an actual Ohmic conductivity caused by migrating charge carriers as well as a frequency-dependent dielectric dispersion.[15] If the random free-energy barrier model is effective, there will be large conduction loss at high frequency, which disagrees with the experimental phenomena. In addition, the dielectric properties of the disorder solid materials can also be described by its equivalent circuits which is composed of resistor ( $R$ ), capacitor ( $C$ ), and inductor ( $L$ ) elements. The total impedance of materials can be composed of resistance and reactance, but not be added together simply. Driven by an

ac supply, a capacitor will only accumulate a limited amount of charge before the potential difference is changed. Therefore, if the equivalent circuit of the composites is known, we can understand the polarization mechanism and the ac conduction mechanism according to the basic composition elements of the composites. Just recently, one-dimensional carbon nanotubes CNTs with high conductivity and unique nanostructure are embedded into polymer matrix to form the disorder composites. Moreover, high conductivity, high dielectric permittivity, and excellent electrostriction in these composites are discovered.[3,16] However, it is often difficult to explain most of the complex dielectric properties in these disordered composites. Theoretical predictions of the fundamental physical data suffer from a lack of experimental data, especially dielectric data over a wide frequency range.

We therefore conducted high resolution measurements of frequency-dependent dielectric behaviors in the CNT/ polymer composites. Room temperature vulcanization silicone rubber (RT-SR) was chosen as polymer matrix because it exhibited a low glassy temperature and a simple preparation process. The results show that two parallel RC circuits in series are the equivalent circuits of the multiwalled CNT (MWCNT)/RT-SR composites. At different frequency ranges, dielectric parameters including conductivity, dielectric permittivity, dielectric loss, impedance phase, and magnitude display different behaviors, respectively. The equivalent circuits of MWCNT/RT-SR nanocomposites were built, and the law of polarization and the mechanism of electric conductance under the ac field were acquired.

### ***3.2 Experimental procedures***

Raw MWCNTs as received are about 10–30 nm in diameter and 10–15  $\mu\text{m}$  in length. Prior to use, they were chemically modified in ethanol by means of a coupling agent,  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane in order to improve the affinity between MWCNT fillers and RT-SR matrix. The ethanol solutions with MWCNT powder and the coupling agent were mixed and ultrasonicated for 30 min at RT. After filtration, the modified nanotubes were dried at 100  $^{\circ}\text{C}$  for 24 h. After that, the modified multiwalled nanotubes were achieved. The MWCNT/RT-SR nanocomposites with different volume fractions of CNTs were prepared by three roll mills. First, MWCNT and RT-SR were mixed together manually. The suspension was added batchwise to the three roll miller for final high shear mixing. The gap size between the rollers was 15  $\mu\text{m}$ . The dwell time of each

batch of suspension was 1 min at the speed of 300 rpm and 1 min at 600 rpm, respectively. The suspension was collected, mixing with the hardener for 2 min by hand, cured for 24 h at RT.

The impedance magnitude and the impedance phase of the MWCNT/RT-SR composites were measured by using an impedance analyzer Solartron 1260, and the real and imaginary parts of the impedance were calculated according to  $Z' = |Z| \cos(\theta)$  and  $Z'' = |Z| \sin(\theta)$ , respectively. The equivalent circuits resulting from the analysis of the impedance spectra were built, and the mechanism of the dielectric relaxation and the electric conductance were explored.

### 3.3 Results and discussions

Figure 1 shows dependences of impedance phase and impedance magnitude of the MWCNT/RT-SR composites on frequency at RT. It is found that the impedance phases are close to 0 and the impedance magnitudes are independent of frequencies below approximately 10 Hz. This suggests that the Ohmic resistance elements play an important role at low frequencies. With increasing frequency further, all of the impedance phases see Fig. 1(a) and the impedance magnitudes see Fig. 1(b) decrease at the same time, which illustrates the character of capacitor impedance. In the meantime, the peak of impedance phase appears in Fig. 1 (a), it is caused by the dielectric relaxation of the MWCNT/RT-SR composites.

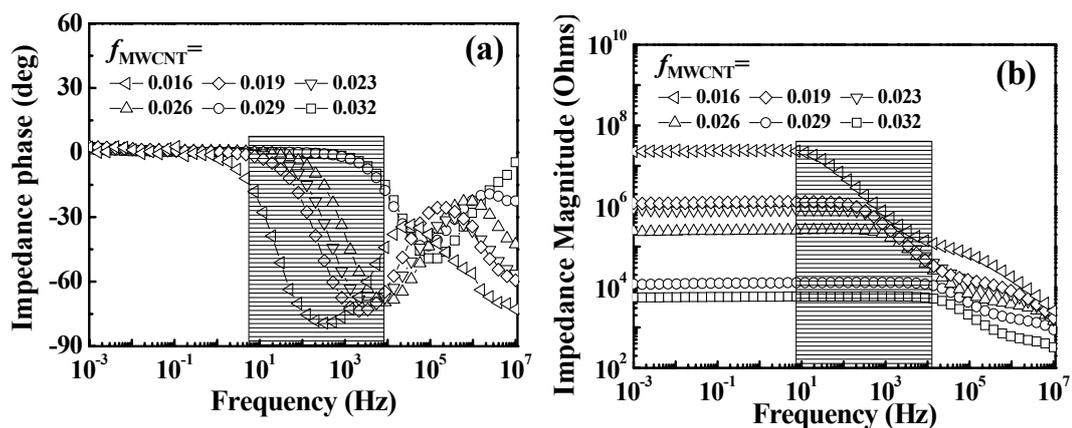


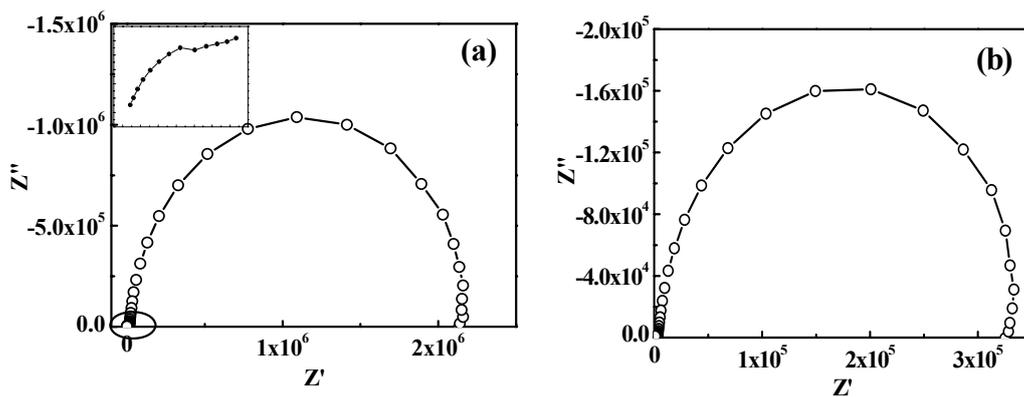
FIG. 1. Dependences of (a) impedance phase and (b) impedance magnitude of the MWCNT/RT-SR composites with different  $f_{\text{MWCNT}}$  on frequency at RT.

We also notice that the impedance decreases more quickly at this frequency range. Otherwise, with the increasing loading of MWCNT, the impedance phase is independent of frequency in a wide frequency region, while the remarkable shift of impedance phase peak appears at high frequency [see rectangle frame with transverse lines in Fig. (1a)]. In this case, the Ohmic resistance of the composites becomes strong and the capacitive reactance behavior is weak.

Figure 2 shows two half circles in the curves [here we show only an amplificatory half circle in inset of Fig. (2a)], corresponding to the polarization at the middle frequency and high frequency, respectively. We think that the equivalent circuits of the MWCNT/RT-SR composites are basically composed of two parallel RC circuits in series, as shown in Fig. (2e). In the applied circuits, the constant phase elements CPEs are used to simulate the impedance data instead of the ideal capacitor. For each RC unit, its complex impedance can be expressed as follows:[17]

$$Z^* = \frac{R}{(1 + j\omega CR)} = \frac{R}{1 + j\omega\tau}, \quad (1)$$

where  $\tau=RC$  is the time constant of circuits. It is found from experiments there is no half circle occurring in the impedance spectra of RTV-SR matrix itself. It suggests that the electrical polarization of the MWCNT/RT-SR composites is concerned with the MWCNT.



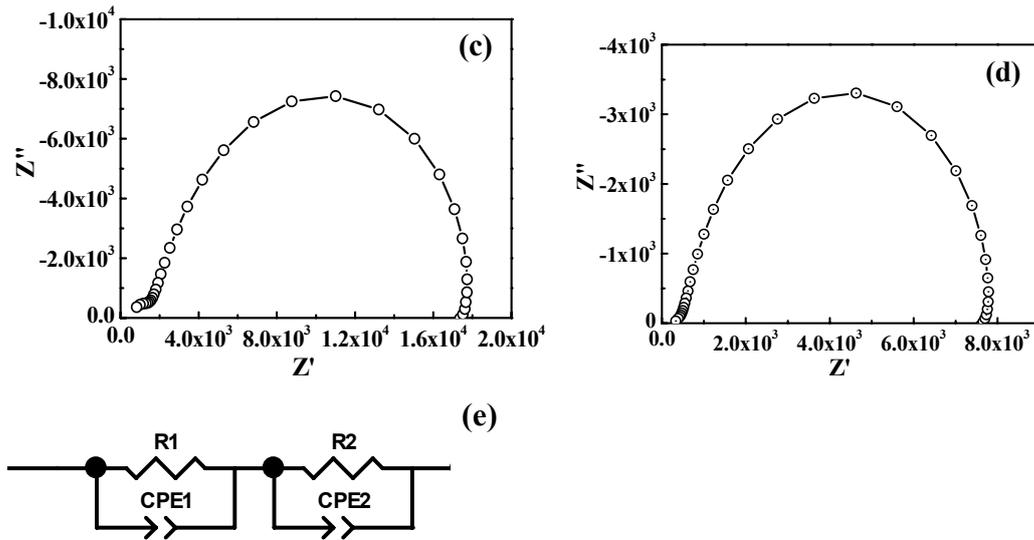


FIG. 2. Impedance spectra of the MWCNT/RT-SR composites at  $f_{MWCNT} =$  (a) 0.019, (b) 0.026, (c) 0.029, and (d) 0.032, respectively. (e) Equivalent circuits of the MWCNT/RT-SR composites.

The R1 and CPE1 in the circuits of Fig. 2(e) are produced by the polarization of the interfacial layer of MWCNT and RT-SR. However, the R2 and CPE2 represent the resistance and capacitance produced by the polarization of MWCNT at high frequency, respectively. The value of the time constant in seconds is equal to the product of the circuit resistance in ohms and the circuit capacitance (in farads), which is shown as follow:[17]

$$\omega_{max} = \tau^{-1} = (RC)^{-1}, \quad (2)$$

where  $\omega_{max}$  is the frequency corresponding to the highest point of the half circle, that is, the frequency corresponding to the maximal  $Z''$ . By using the ZVIEW2 software, the impedance data of sample can be simulated and the parameters of equivalent circuits are gained according to Eq. (1). The extracted parameters by fitting the impedance data to the equivalent circuits are shown in Table I. It is found that the resistances R1 and R2 decrease, while the CPE1 and CPE2 increase with the loading of MWCNT.

TABLE I. Extracted parameters from the circuit elements by fitting the impedance data to the equivalent circuits for different volume fractions of MWCNT  $f_{MWCNT}$ .

Samples	R1 ( $\Omega$ )	R2 ( $\Omega$ )	CPE1 (F)	CPE2 (F)
$f_{MWCNT} = 0.019$	$2.2 \times 10^6$	15883	$8.0 \times 10^{-10}$	$6.0 \times 10^{-10}$

$f_{\text{MWCNT}} = 0.023$	$1.6 \times 10^6$	12348	$6.7 \times 10^{-10}$	$2.1 \times 10^{-9}$
$f_{\text{MWCNT}} = 0.026$	$3.4 \times 10^5$	3690	$8.9 \times 10^{-10}$	$4.3 \times 10^{-9}$
$f_{\text{MWCNT}} = 0.029$	16041	2345	$1.5 \times 10^{-9}$	$3.1 \times 10^{-7}$
$f_{\text{MWCNT}} = 0.032$	7086	998	$2.7 \times 10^{-9}$	$7.8 \times 10^{-5}$

According to the equivalent circuits and Fig. (3a), three distinct regions can be divided into the curve of dielectric permittivity versus frequency, such as low frequency region, middle frequency region, and high frequency region. In the low frequency region, the dielectric permittivity is huge and increases with MWCNT volume fraction  $f_{\text{MWCNT}}$ . Generally, at low frequency, the polarization time is long and the space charge polarization plays a crucial role in the composites.

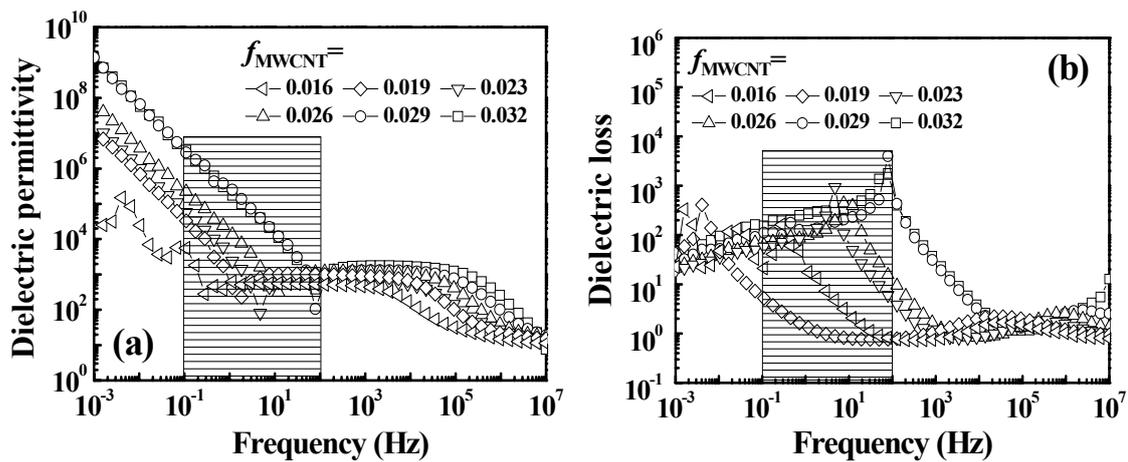


FIG. 3. Dependences of (a) dielectric permittivity and (b) dielectric loss of the MWCNT/RT-SR composites with different  $f_{\text{MWCNT}}$  on frequency from  $10^{-3}$  to  $10^7$  Hz at RT.

As seen from Fig. 3(a), the dielectric permittivity of the MWCNT/RT-SR composite at  $f_{\text{MWCNT}} = 0.032$  is as high as  $10^9$  at  $10^{-3}$  Hz. Furthermore, the dielectric permittivity decreases greatly with frequency, while the dielectric loss increases significantly with frequency in this region, which shows the space charge polarization character (response of charge carrier polarization). For the MWCNT/RT-SR composites, CNTs are conductive and silicone rubber is insulating so the space charge accumulates at the interface of composites and the charge is stored. With the increasing loading of MWCNT, more electrons supplied by CNTs contribute the remarkable space charge

polarization. The dielectric permittivity versus frequency at this region can be described by the following expression: [18]

$$\varepsilon_r = \omega^{n_{LFD}}, \quad (3)$$

where  $\varepsilon_r$  is the relative dielectric permittivity of composites,  $n_{LFD}$  is the exponent of low frequency dispersion (LFD), and  $\omega=2\pi\nu$  is the applied frequency. The remarkable behavior is known as LFD. The charge carriers are relatively free to move in the extended trajectories between the electrodes and therefore produce giant polarizabilities. This strong dispersion behavior is based on the hopping charge carrier, which dominates the conductance and dielectric response. The dispersion behavior becomes strong so that it spreads to high frequency with increasing  $f_{MWCNT}$ . The exponents  $n_{LFD}$  of the MWCNT/RT-SR composites at different  $f_{MWCNT}$  are shown in Table II.

TABLE II. Values of  $n_{LFD}$  calculated from Eq. (3) for the MWCNT/RT-SR composites at different concentrations.

Samples	$f_{MWCNT}=0.019$	$f_{MWCNT}=0.023$	$f_{MWCNT}=0.026$	$f_{MWCNT}=0.029$	$f_{MWCNT}=0.032$
$n_{LFD}$ value	-1.17	-1.25	-1.25	-1.21	-1.29

Generally, the dielectric permittivity versus frequency curve is slippery and there are no peaks occurring. It is found from Fig. (a) that there is a sharp decreasing peak in the curves of dielectric permittivity versus frequency. As we know, all dielectrics have two types of losses. One is the conduction loss, representing the flow of actual charge through the dielectric. The other is a dielectric loss due to the motion/rotation of atoms or molecules in the ac field. According to the above analysis, the conduction of the MWCNT/RT-SR composites is dominated by resistance at low frequency which produces a lot of conduction loss, the loss tangent is as high as 1000 see Fig. 3(b) and eventually produces a rise in temperature of the sample placed in the ac field. The high temperature causes the charge carriers moving in disorder and breaks slowly the regular arrangement of mobile charge carriers at the interface of composites. Therefore, a sharp peak appears in the dielectric permittivity spectrum.

In the middle frequency region, the polarization is mainly dependent on the localized hopping charge carriers at the interface layer response to the electric field, which produces the R1 and CPE1. The localized electrons of isolated CNTs hop which just like dipolar polarization and entitle the composites to store charge under the applied electric field. Meantime, two CNTs and the insulating polymer inside can be taken as a

microcapacitor which entitles the composites to store charge. It is also found that the dielectric permittivity is less dependent on frequency until the relaxation happens and then the permittivity decreases quickly with frequency.

The relaxation time  $\tau$  is often used when relaxation process is discussed, which represents the characteristic time of polarization relaxation. When the polarization of samples cannot follow the change in external electric field, the relaxation happens so that the corresponding dielectric permittivity decreases quickly and the dielectric loss increases. It is found that the relaxation frequency increases with the increase in  $f_{\text{MWCNT}}$ , as shown in Figs. 3(a) and 3(b). According to Eq. (3), the highest point of half circle of the ac impedance spectra responds to the relaxation frequencies. Therefore, the first and second relaxation frequencies ( $\nu_1$  and  $\nu_2$ ) can be gained, and the relaxation time is calculated, as shown in Table III.

TABLE III. Relaxation time of the MWCNT/RT-SR composites at different  $f_{\text{MWCNT}}$ .

Samples	$f_{\text{MWCNT}}=0.019$	$f_{\text{MWCNT}}=0.023$	$f_{\text{MWCNT}}=0.026$	$f_{\text{MWCNT}}=0.029$	$f_{\text{MWCNT}}=0.032$
$\nu_1$ (Hz)	126	202	910	13895	22230
$\tau_1$ (s)	0.0013	0.00079	0.00017	$1.1 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-6}$
$\nu_2$ (Hz)	596378	954127	281186	3907054	...
$\tau_2$ (s)	$2.7 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-7}$	$5.7 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^{-8}$	...

It can be noticed that the relaxation time decreases with the increasing loading of MWCNT. It is analyzed when the concentration of MWCNT increases, the interfacial potential energy decreases so that the localized charge carriers are easier to hop. As a result, the polarization is easy, which can adapt to the higher applied frequency. This induces the relaxation process at higher frequency.

Figure 4(a) shows the dependence of dielectric permittivity of the MWCNT/RT-SR composites at 103 Hz on the volume fraction of MWCNT. The dielectric permittivity increases with  $f_{\text{MWCNT}}$ . It is analyzed that the localized charge carriers must overcome certain potential barrier, jumps to another localized sites, and produces interfacial polarization. Therefore, the polymer layers become thinner gradually with the increasing loading of MWCNT. In this case, the potential energy decreases, which is helpful to the hopping of electrons. As a result, the conductivity and the dielectric

permittivity increase both, as shown in Figs. 4(a) and 4(b). This is due to a simultaneous increase in the localized chargers and the conductive paths. A further increase in the MWCNT loading yields to a continuous increase in the dielectric permittivity until the amount of MWCNTs is enough to connect most of the isolated conductive region together and most of the electrons give rise to direct current conduction. Otherwise, the increase in dielectric permittivity can also be explained by the fact that more microcapacitors are formed when the concentration of MWCNT increases, which allows high dielectric permittivity to the composites, as shown by the schematic image in the inset of Fig. 4(a). In the high frequency region, the dielectric permittivity is mainly dependent on polarization of CNTs due to the function of space charge and the weakness of interfacial polarization.

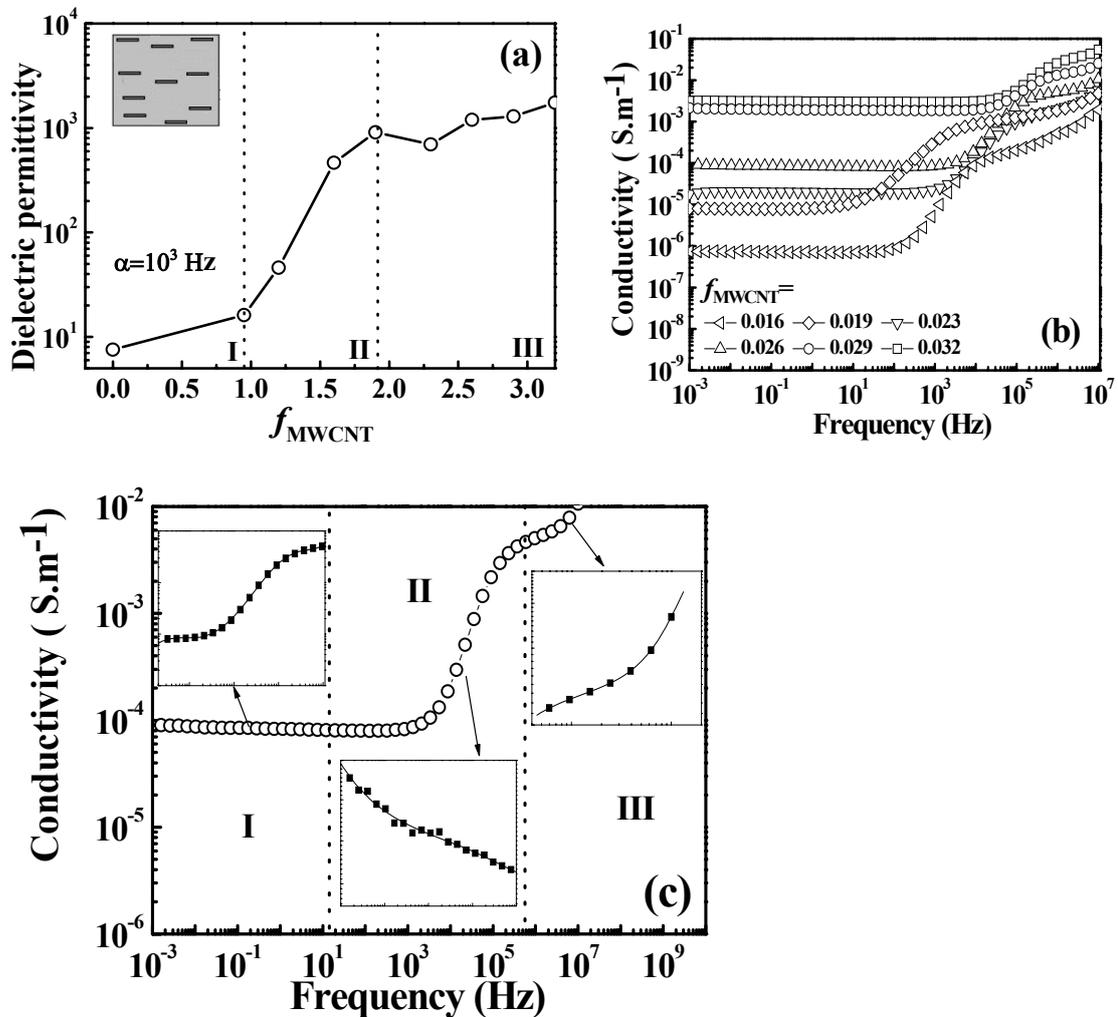


FIG. 4. (a) Dependence of dielectric permittivity on  $f_{MWCNT}$  in the MWCNT/RT-SR composites, measured at RT and 1 kHz; the insets show the formation process of microcapacitor networks with an increase in  $f_{MWCNT}$ . (b) Dependence of ac conductivity of the MWCNT/RT-SR composites with different  $f_{MWCNT}$  on frequency from  $10^{-3}$  to  $10^7$  Hz at RT. (c) Dependence of ac conductivity of the MWCNT/RT-SR

composites  $f_{\text{MWCNT}} = 0.026$  on frequency from  $10^{-3}$  to  $10^7$  Hz at RT, and the insets show the dependence of conductivity on frequency at (I) low, (II) middle, and (III) high frequency ranges, respectively.

As a special case, the dependence of conductivity of the MWCNT/RT-SR composite at  $f_{\text{MWCNT}} = 0.026$  on the frequency is shown in Fig. 4(c). The curve can be divided into three regions. In the first region, the conductivity is independent on frequency, and the value of conductivity corresponds to the dc conductivity. The equivalent circuits of the MWCNT/RT-SR composites are composed of parallel RC. As we know, a capacitor is equal to the open circuit state at low frequencies. As no charge flows through the insulating dielectric layer, so the conductivity is mainly dependent on the resistance. In this case, the conductivity of the composites does not change with the frequency. However, it is found from the inset in Fig. 4(c) that the log versus log is in a good exponential relationship. The conductivity decreases with frequency weakly, and this indicates that the sample does not only behave as the pure resistance but also absorbs some electrons in this section which causes the LFD phenomenon. In the second region, the conductivity increases with frequency. The interfacial polarization of the MWCNT/RT-SR composites is induced, which also produces R1 and CPE1. In this region, the capacitor will only accumulate a limited amount of charge before the potential difference changes. The higher is the frequency, the less charge will be accumulated. The function of capacitor on ac conductivity stands out with an increase in frequency, both of the reactance and the parallel impedance decrease. On the other side, when the polarization relaxation happens, the accumulated charge moves with the applied electric field and produces the dc conductivity, which would improve the conductivity further. In the third region, the conductivity increases with frequency, and this region is responding to the polarization of CNTs. In short, at low frequencies, a frequency independent conductivity is recorded, which is attributed to resistive conduction through the bulk composite. On the other hand, at high frequencies, the conductivity appears to be proportional to frequency due to the capacitance of the host medium between the conducting particles or clusters.

Generally, the ac conductivity can be expressed as follows:[18]

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A(\omega)^s, \quad (4)$$

where dc is the dc conductivity at  $\omega \rightarrow 0$ ,  $A$  and  $s$  parameters are dependent on temperature and the concentration of fillers.[19,20] Equation (4) is often called the ac

universal dielectric response since it has been found to satisfactorily describe the ac response of numerous different types of materials, which can be classified as disordered solids.

### ***3.4 Conclusions***

Based on the analysis of the ac impedance spectra, the equivalent circuits of MWCNT/RT-SR composites were built, and the law of polarization and the mechanism of electric conductance under the ac field were investigated. The results show that two parallel RC circuits in series are the equivalent circuits of the MWCNT/RT-SR composites. At low frequency, the conductivity is independent of the frequency. At middle and high frequencies, the conductivity increases with increasing frequency due to the effects of capacitance change and interfacial relaxation. The curve of dielectric permittivity versus frequency would be divided into three distinct regions. At low frequency, the polarization can be described by the LFD, which means it obeys basically the power law. At middle frequency, the dielectric permittivity is less dependent on frequency, which corresponds to the interfacial polarization of localized charges. At high frequency, the polarization is dependent on the CNTs. The dielectric permittivity of the MWCNT/RT-SR composites is mainly relative to the quantity of the localized charges and the interfacial potential energy. It is found both conductivity and dielectric permittivity increase with the increase in the MWCNT loading because the potential energy decreases. However, after most of the CNTs take part in the conductive networks, the dielectric permittivity of composites decreases.

#### **REFERENCES**

- [1] Q. M. Zhang, H. F. Li, M. Poh, F. Xia, Z. Y. Cheng, H. S. Xu, and C. Huang, *Nature (London)* **419**, 285 (2002).
- [2] Y. Li, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217601 (2003) .
- [3] Z. M. Dang, L. Wang, Y. Yin, Q. Zhang, and Q. Q. Lei, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **19**, 852 (2007) .
- [4] V. Bohnar, A. Levstik, C. Huang, and Q. M. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 047604 (2004).
- [5] C. Ang and Z. Yu, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **16**, 979 (2004).

- [6] Y. Shen, Y. Lin, M. Li, and C. W. Nan, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **19**, 1418 (2007).
- [7] B. J. Landi, R. P. Raffaele, M. J. Heben, J. L. Alleman, W. VanDerveer, and T. Gennett, *Nano Lett.* **2**, 1329 (2002).
- [8] L. Qi, B. I. Lee, S. Chen, W. D. Samuels, and G. J. Exarhos, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 1777 (2005).
- [9] J. Li, S. I. Seok, B. Chu, F. Dogan, Q. M. Zhang, and Q. Wang, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **21**, 217 (2009).
- [10] C. Y. Chiu, H. W. Chen, S. W. Kuo, C. F. Huang, and F. C. Chang, *Macromolecules* **37**, 8424 (2004).
- [11] C. J. Dias and D. K. Das-Gupta, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **3**, 706 (1996).
- [12] T. A. Ezquerra, M. T. Connor, S. Roy, M. Kulescza, J. Fernandes-Nascimento, and F. J. Balta-Celleja, *Compos. Sci. Technol.* **61**, 903 (2002).
- [13] J. C. Dyre, *J. Appl. Phys.* **64**, 2456 (1988).
- [14] J. C. Dyre and T. B. Shroder, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873 (2000).
- [15] A. R. Hippel, *Dielectrics and Waves* (Artech House, Boston, 1995).
- [16] S. Zhang, N. Zhang, C. Huang, K. Ren, and Q. M. Zhang, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 1897 (2005).
- [17] C. W. Nan, *Prog. Mater. Sci.* **37**, 1 (1993).
- [18] A. K. Jonscher, *Universal Relaxation Law* (Chelsea Dielectric, London, 1992).
- [19] G. M. Tsangaris, G. C. Psarras, and E. Manolakaki, *Adv. Compos. Lett.* **8**, 25 (1999).
- [20] R. R. Vijayalakshmi and M. H. Shridhar, *Mater. Lett.* **55**, 34 (2002).

## ***4 Elaboration de renforts hybrides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT avec différentes morphologies***

Les résultats obtenus en matière de conduction électrique dans les nanocomposites à base de renforts hybrides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs (section 2.1.4.2) montrent la nécessité d'étudier l'influence de la morphologie de ces hybrides. Nous nous sommes donc intéressés à démontrer que l'auto-organisation des structures hybrides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs est liée aux propriétés géométriques des CNTs.

Ces résultats ont été publiés en novembre 2009 dans le journal *Carbon* 2010, 48, 1159. Les coauteurs de cet article intitulé « Diameter and Length Dependent Self Organizations of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Spherical Alumina Microparticles » sont : **Delong He, Michael Bozlar, Maxime Genestoux, Jinbo Bai.**

Nous présentons ci-dessous ces travaux tels qu'ils ont été publiés. Les références bibliographiques citées dans cette partie sont indépendantes de celles du manuscrit global.

### **ABSTRACT**

Multi-scale hybrid structures of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and micrometric alumina particles ( $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ ) have been produced. The hybrid structures are obtained by in situ grafting carbon nanotubes (CNTs) on spherical  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  particles using an easy chemical vapor deposition method, without any pre-patterned catalyst treatment. The study of the influence of temperature and hydrogen ratio shows three regular hybrid structures defined according to CNT arrangement on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ . Furthermore, the organization modes demonstrate that the hybrid structures are strongly dependent on the diameter, length and area number density of CNTs. This dependency has been explained using a proposed nano-cantilever beam model. It evaluates the maximum deflection of one CNT due to weak van der Waals interactions. The model analysis shows that the MWCNT organizations are a result of varying competitive interactions between MWCNT rigidity and their attractive forces on the large curvature surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ . In addition, the influence of specific characteristics of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  on hybrid structures is also discussed.

## 4.1 Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) have a wide range of applications from aerospace to electronics because of their extraordinary intrinsic mechanical, thermal, electrical properties and high aspect ratios.[1-3] Their hybridizations in polymer matrix with other materials, like nanosized metal or oxide particles, microsized ceramic particles, fullerenes and 2 dimensional graphene, exhibit superior multifunctional properties of polymer composites than pristine CNTs.[4-8] Meanwhile, to fully take advantage of such multi-scale combinations of CNTs with other nano or micrometric materials, it is required to have the essential connection between them, and especially the optimal CNT distribution and orientation in the matrix. Indeed, as previously reported, [4, 9] CNTs are often in form of entangled aggregates and disorderly distributed in polymer matrix. Therefore, the development of more efficient hybridization ways and the control of CNT distribution and organization are two urgent issues, which need to be solved.

In-situ grafting of CNTs on the surface of micrometric substrates using chemical vapor deposition (CVD) is an efficient way to produce nano-micro hybrid structures.[10-12] As largely reported about CNT growth on flat substrate, the diameter, length, area number density and organization of CNTs on micrometer-size particles depend on both substrate properties, including their size, morphology and their structure, and also on CVD synthesis parameters, such as carbon source, catalyst precursor, gas atmosphere, hydrogen ratio, temperature, growth time, gas flow etc. The submicron SiO<sub>2</sub> spheres (diameter: ~ 0.5-1 μm) and CNT hybrid structures, reported by Huang[13], were obtained by pyrolyzing iron (II) phthalocyanine at 800-1000 °C. Then, isolated CNTs were perpendicularly grown on the surface of high curvature SiO<sub>2</sub> particles. Selective growth of aligned CNTs was obtained on the photolithographically patterned SiO<sub>2</sub> particles.

Micro-nano hybrid structures obtained by directly growing CNTs on micro SiC particles using CVD, demonstrated improved interfacial strength between the fillers and matrix in composites.[11] Large scale growth of vertically aligned CNT arrays on big diameter (~ 700 μm) ceramic spherical particles have been reported by Zhang et al. [14, 15] and Xiang et al. [16] using ethylene or liquefied petroleum gas as carbon source, and ferrocene as catalyst precursor. It was also demonstrated that CNT arrays crack randomly into different bundles on the ceramic particles when the length of CNTs is

above 400  $\mu\text{m}$ . The growth of MWCNTs on alumina particles (volumetric diameter  $\sim 322 \mu\text{m}$ ) supported iron catalyst powders were studied by Philippe et al. [17] in a fluidized bed-catalytic CVD, using ethylene as carbon source. The aligned MWCNT mats were first grown around the catalyst grains. Then entangled CNTs were formed from particles located inside the porosities of the support, with a fragmentation of the catalyst grains. In addition, hybrid structures of CNTs on ceramic fibers and carbon fibers have been produced by directly growing CNTs using CVD. Afterwards, these hybrid structures have been used to improve mechanical and thermal properties of composite materials [12, 18-20].

However, the control of CNT organization and orientation in the hybrid structures has not been deeply investigated yet, especially in the case of micro ceramic particles without any pretreatment. But it is desirable to control CNT arrangements in the hybrid structures for achieving advanced multifunctional composite properties. The widely reported well-aligned CNT architectures, like the forms of arrays of CNT carpets, pillars, forests, etc...[8, 13, 21-25], were generally obtained by exploring pre-patterned substrates or predefining catalyst nanoparticles into certain morphologies on the corresponding substrate. Then the selective decomposition of carbon sources resulted in different CNT patterns. It is worth mentioning that the pattern procedures are generally limited to be applicable to large flat surfaces. Obviously, these complex pretreatment techniques and strict application conditions greatly increase the difficulty and costs of elaborating aligned CNTs. Therefore, it is relevant to propose a facile CVD method to produce multiform hybrid architectures constituted of well organized CNTs and micro ceramic particles without any pretreatment.

In this paper, we present multiform nano-micro hybrid structures of CNTs and micro-spherical alumina particles ( $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ ). The well-organized hybrid structures are achieved by the self organization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on no pre-patterned  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  during CVD synthesis process. We find that the CNT organization on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  is strongly dependent on their diameter, length and area number density. Three hybrid structures with distinct distribution patterns of CNTs and their evolution are demonstrated by changing CNT growth temperature, time and hydrogen ratio. The self-organization of the hybrids is explained by the CNT bending deflection caused by van der Waals interactions, using a CNT cantilever model.

## ***4.2 Experimental***

### ***4.2.1 Sample preparation***

The synthesis of CNTs was carried out by catalytic chemical vapor deposition (CVD) in a quartz tube (110 cm long, inner diameter 45 mm), which was heated to a given temperature (ranging from 450 to 900 °C) by a horizontal tube furnace (60 cm long). [19] Micro spherical alumina particles ( $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , size ranging in 3-10  $\mu\text{m}$ , with 99.8% purity including 800 ppm  $\text{SiO}_2$ , 600 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$ ), purchased from Performance Ceramic company (Peninsula, OH USA), were used as substrate. One layer ( $\sim 0.5$  mm thick) of particles were first homogeneously dispersed on the surface of a quartz plate ( $3 \times 50$   $\text{cm}^2$ ), which was then put in the center of the furnace. The substrate was heated to the set temperature under the carrier gas argon and hydrogen (two flow rates were used: 1  $\text{l min}^{-1}$  and 0.8  $\text{l min}^{-1}$ , with a varied hydrogen ratio.). Gas flows were accurately controlled by electronic mass flow meters (Bronkhorst, France). Ferrocene ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , concentrated at 0.05  $\text{g ml}^{-1}$ ) was dissolved in xylene ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ) to serve as catalyst precursor. Then, the mixture was fed by a syringe system (at a rate of  $\sim 0.2$   $\text{ml min}^{-1}$ ) and carried into the preheated stable reaction zone in the form of spray by carrier gaz. In particular, acetylene ( $10$   $\text{ml min}^{-1}$ ) was injected when hydrogen ratio was changed at 550 °C. In general, the CNT growth time was 15 min. At the end, the furnace was cooled down under argon and hydrogen atmosphere ( $1$   $\text{l min}^{-1}$ ).

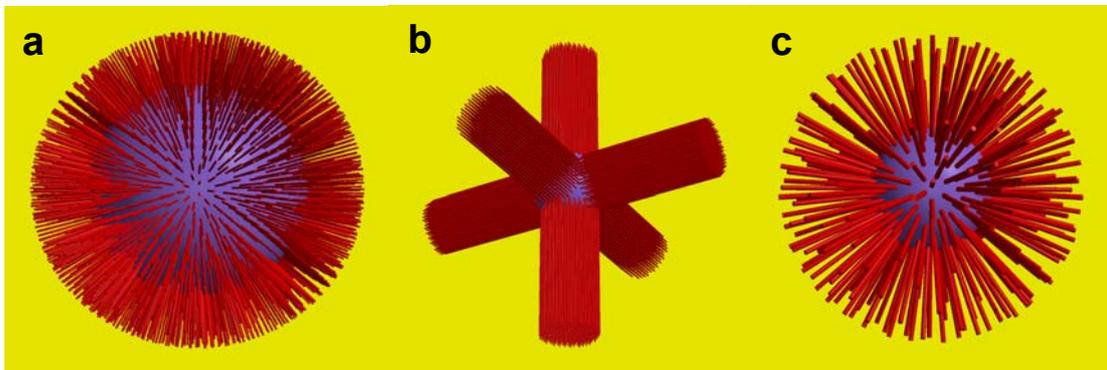
### ***4.2.2 Characterization***

The collected samples were characterized by the following techniques: Scanning Electron Microscope (SEM, LEO Gemini 1530), Transmission electron microscope (TEM, Jeol 1200 EX), High resolution transmission electron microscope (HRTEM, Philips CM20-UT), Raman spectrometer (Jobin Yvon), X-ray diffraction (Siemens D5000, Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54069$  Å)).

## ***4.3 Results and discussion***

The general formation mechanisms of the hybrid structures consist in two steps. First, nanoscale catalyst particles are formed on micro alumina substrate by the

decomposition of ferrocene. In a second step, the formed catalyst particles generate MWCNT nucleation and growth. Therefore, this ensures that CNTs are connected to  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  along their axial direction, which is essential to build efficient charge and load transfer interfaces. Here, pristine spherical  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  particles with no pretreatment are chosen as substrate for the following reasons. First, alumina is an efficient substrate for CNT growth in CVD process. Second, the big curvature ( $\sim 106 \text{ rad m}^{-1}$ ) and symmetric geometry of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  promote the CNT dispersion. Finally, its excellent thermal conductivity, dielectric properties, wear-resistance and high temperature stability favor it to develop advanced multifunctional hybrid structures for a variety of applications. Three resulting distinct hybrid structures are schematically described as follows: “short-dense-homogeneous”, “six-branch”, and “urchin-like” (Figure 1). This classification is based on CNT diameter, length, area number density and their organization states. As shown in the schematic, the consecutive structure transformation from “short-dense-homogeneous” to “urchin-like” is like flowering process in nature. These transformations are greatly dependent on CNT diameter and length, which are modulated by just changing hydrogen ratio and temperature in the CVD process.



**Figure 1.** Schematic of three distinct MWCNT- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid structures due to different CNT distribution patterns. (a) “short-dense-homogenous”: highly dense and vertically aligned short CNTs homogeneously cover the whole surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) “six-branch”: CNTs in independant branches are uniformly distributed in six directions. (c) “urchin-like”: low area number density and long CNTs get out from  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  like the spines of sea urchin.

### ***4.3.1 Influence of the CNT length on the hybrid organization***

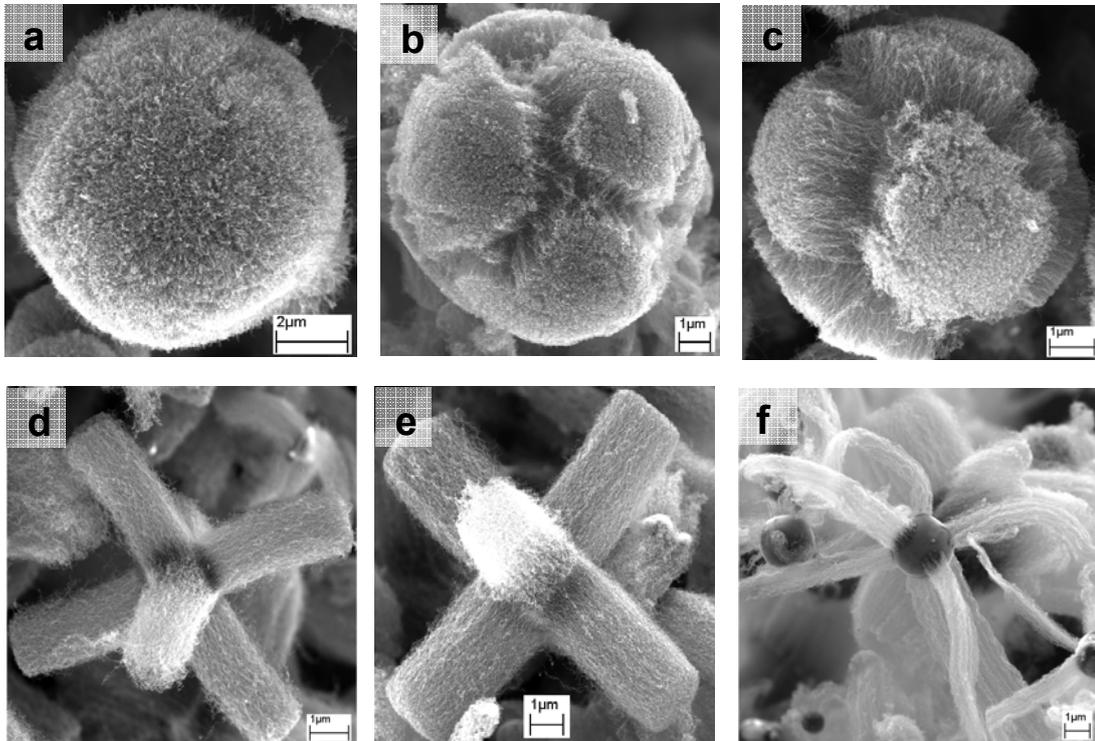
Figure 2 shows different CNT organizations on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  and their consecutive transformation with increasing CNT length and aspect ratio (L/D, length/diameter). The aspect ratio was changed by adjusting hydrogen ratio in the total carrier gas flow (1 l  $\text{min}^{-1}$ ). Hydrogen flow varied from 0.4 to 0 l  $\text{min}^{-1}$  in series of 0.4, 0.2, 0.1, 0.05 and 0 l  $\text{min}^{-1}$ . The synthesis temperature of CNTs was 550 °C. In particular, acetylene was fed at 10 ml  $\text{min}^{-1}$  simultaneously with the xylene solution. At this temperature, only few amount of xylene is decomposed, simply because it has a high decomposition temperature. Therefore, in this case, xylene served mainly as a solvent for dissolving catalyst precursor. Then the dissolved solution was then injected in form of spray into the CVD furnace by a syringe. In this way, it is much easier to control the carbon/iron ratio for the growth of CNTs. However, acetylene is here the major carbon source for CNT growth, and it has much higher decomposition rates, even at low temperatures ([26-28]). This is clearly seen through the analysis of SEM images corresponding to hybrid structures obtained at 550 °C, using in the first case a mixture of xylene and acetylene as carbon source, and in the second one, only xylene.

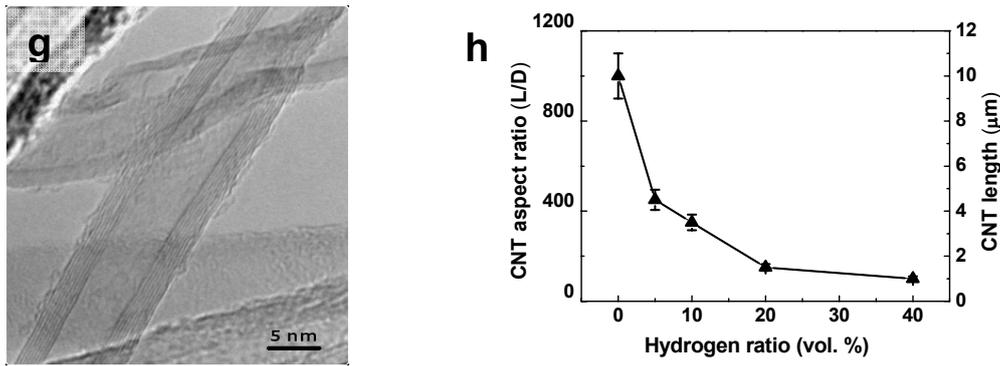
Hydrogen plays an important role in controlling the CNT length, and particularly in influencing the decomposition of catalyst precursors and carbon sources.[29] Additionally, it avoids the formation of amorphous carbon on the surface of iron catalysts and thereby promotes the effective lifetime of the catalyst.[30, 31] As shown in Figure 2h, CNT average length decreases gradually while the hydrogen ratio increases. However, its diameter in different organization patterns is always about 10 nm (Figure 2g). Thereby the CNT aspect ratio and length decrease simultaneously with increasing the hydrogen ratio (Figure 2h). It is found that the CNT organization pattern changes progressively from short homogenous state to six equally separated branches on the surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , with increasing the aspect ratio.

In Figure 2a, CNTs are organized in “short-dense-homogenous” patterns when their length is 1  $\mu\text{m}$  and their aspect ratio 100. Scanning electron microscopy (SEM) and Transmission electron microscopy (TEM) characterizations display homogeneously and vertically aligned CNTs on the surface of the alumina substrate. Such hybrid structures are obtained when hydrogen ratio is 40 vol. %. However, at the same hydrogen level, the whole continuous CNT layer gradually splits into six equal parts when the aspect

ratio is 120 (Figure 2b). The decrease of hydrogen ratio (20 %, 10 % and 5 %) yields to an increase of the CNT average length, and further to an augmentation of aspect ratio ( $\sim 150$  when  $H_2 = 20\%$  (Figure 2c);  $\sim 350$  when  $H_2 = 10\%$  (Figure 2d) and  $\sim 450$  when  $H_2 = 5\%$  (Figure 2e). The lower is hydrogen ratio, bigger is the CNT aspect ratio, and finally the more evident is the “six-branch” morphology. In the absence of hydrogen, six thinner and longer CNT branches grow at the six poles of the spherical alumina microparticle, as shown in Figure 2f. This is explained by the fact that the decompositions of both catalyst precursor and carbon source are accelerated when hydrogen is removed from the reaction system. Whereas, a supplementary contribution of  $\mu Al_2O_3$  substrate to CNT growth is limited.

The change of MWCNT organization from low to high aspect ratio lets us thinking about a natural flowering process. During this process from “short-dense-homogenous” to “six-branch”, the CNT diameter and area number density keep nearly the same value, except in the absence of hydrogen. Therefore, in this case, the increases of CNT length and aspect ratio are the main factors responsible for their organization on the  $\mu Al_2O_3$  particles.





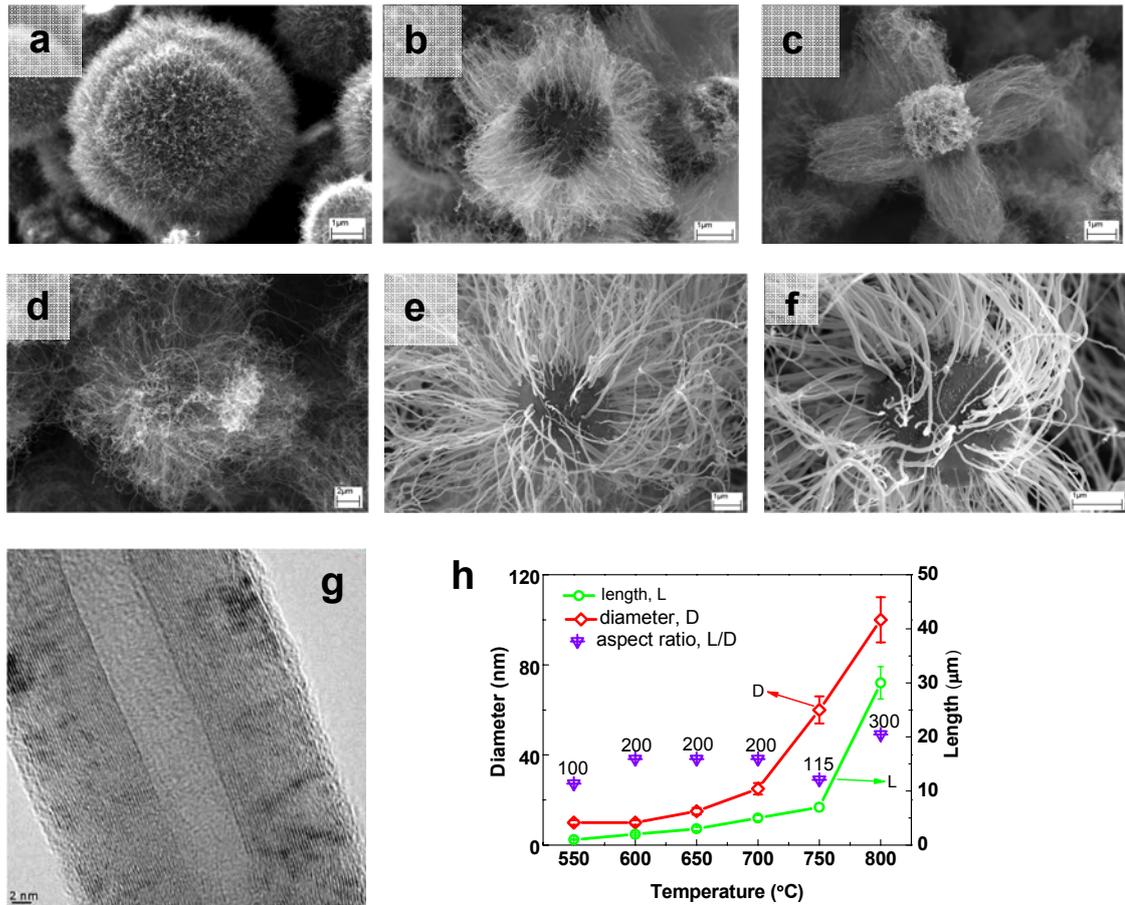
**Figure 2.** SEM images of self organized CNT patterns on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  with different aspect ratios (L/D). The hybrid organization changes from “short-dense-homogenous” to “six-branch” when the hydrogen ratio decreases from 40 % to 0. (a) L/D =100 when 40 %  $\text{H}_2$ ; (b) L/D =120 when 40 %  $\text{H}_2$ ; (c) L/D =150 when 20 %  $\text{H}_2$ ; (d) L/D =350 when 10 %  $\text{H}_2$ ; (e) L/D =450 when 5 %  $\text{H}_2$ ; (f) L/D =1000 when no  $\text{H}_2$ . (g) High resolution TEM image of CNTs obtained when hydrogen ratio is 10 %. (h) The curve represents the evolution of CNT length and aspect ratio with decreasing hydrogen ratio.

### 4.3.2 Influence of the CNT diameter and area number density on the hybrid organization

Figure 3 shows the different CNT organizations on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  and the corresponding consecutive transformations from “six-branch” to “urchin-like” states, while the CNT diameter increases. These hybrid structures were prepared using xylene as carbon source at temperatures ranging from 550 to 800 °C. The total gas flow rate was fixed to  $0.8 \text{ l min}^{-1}$ , in which hydrogen and argon flow rates were fixed at  $0.08 \text{ l min}^{-1}$  and  $0.72 \text{ l min}^{-1}$ , respectively. Highly dense MWCNTs grown in six different parts are vertically aligned on the  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  at 550 °C (Figure 3a), and their diameters and lengths are  $\sim 10 \text{ nm}$  and  $1 \mu\text{m}$ , respectively. When CNT diameters are around 10 nm (600 °C) or 15 nm (650 °C), they are always configured in “six-branch” (Figure 3b and c). However, the “six-branch” structures become less evident when CNT average diameters are  $\sim 20 \text{ nm}$  at 700 °C (Figure 3d). Beyond this temperature, the chemical decomposition of ferrocene and xylene is intensified. Finally, both the average diameter and length increase continuously with the temperature, while the area number density decreases.

As a result, the “urchin-like” hybrid architecture appears at 750 and 800 °C (Figure 3e-f). The CNT diameters have a considerable augmentation and vary in a large region at these temperatures. Indeed, SEM and TEM observations confirm a decrease of

CNT area number density on the surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ . The influence of the temperature on MWCNT diameter, length and aspect ratio is shown in Figure 3h. Both diameter and length of CNTs increase continuously with the temperature, and even drastically after 700 °C. Whereas, the CNT aspect ratio in these cases fluctuates in a narrow range, especially from 100 to 300. At this point, it is worth to mention that the diameter variations contribute more than the length to the hybrid structuration.

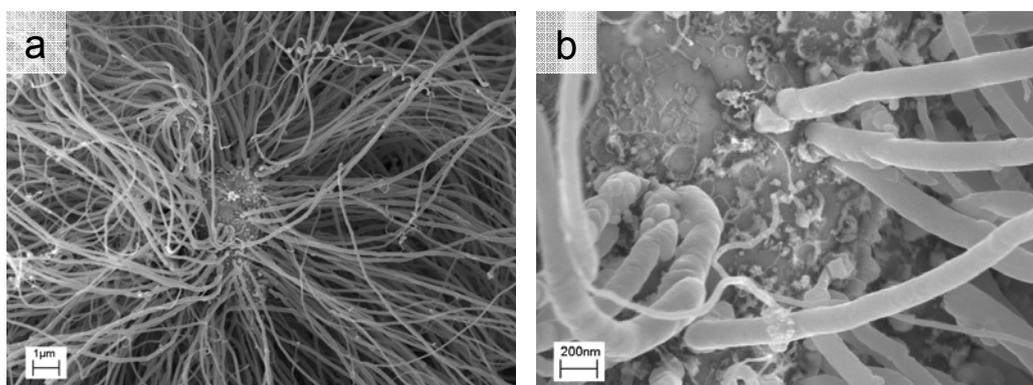


**Figure 3.** SEM images of the self-organized CNT patterns on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  obtained at different temperatures. The diameter and length were modulated by increasing the synthesis temperature from 550 to 800 °C with a step of 50 °C, as chronologically represented in images a-f. (g) High resolution TEM image of one CNT obtained at 750 °C. (h) Temperature dependence of the average diameter and length of CNTs and the corresponding aspect ratio.

It is worth noticing that CNT diameter is generally related to the area number density of CNTs on the surface of particles in the catalytic CVD process. This could be previously seen in figures 2 and 3. CNTs with small diameters have normally higher area number density than those with big diameters. The high CNT growth temperature

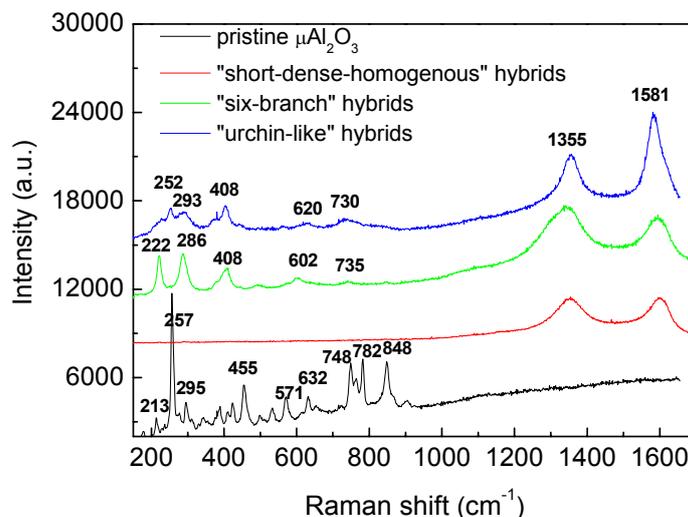
promotes normally the formation of “urchin-like” structures with lower area number density of CNTs when xylene is used as carbon source.

Sometimes, “urchin-like” hybrid structures with high area number density of CNTs could also be seen even at high temperature, especially for particles located in the front part of the quartz plate. In this area, near the injection zone of carrier gases and carbon source-catalyst precursor solution, higher density catalyst precursors and their decomposed fragments are present. In addition, this zone contains high concentration of decomposed carbon sources promoting CNT growth. Consequently, CNTs with high area number density on micro alumina spheres are formed, as shown in figures 4.a-b. As it is shown, CNTs with high area number density have still “urchin-like” structures, as in the case of low area number density. This is different than the previous cases (Figures 2-3), where the high area number density of CNTs generates preferentially “six-branch” structures at low synthesis temperature. Such “urchin-like” structures show that big diameter CNTs, obtained at high temperature maintain their vertical alignment on the surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , even at high area number density. This confirms that the diameter contributes more than the area number density to the self-organization of the hybrids.



**Figure 4.** “Urchin-like” hybrid structures with high CNT area number density on micro alumina particles. The synthesis was conducted at 800 °C using xylene as carbon source. The solution (ferrocene dissolved in xylene with a concentration of  $0.1 \text{ g ml}^{-1}$ ) was injected into the furnace at  $0.2 \text{ ml min}^{-1}$  for 15 min. (a) high CNT area number density: collected from the front of quartz plate ( $\sim 20 \text{ cm}$  before the middle part); (b) high magnification SEM of image a.

### 4.3.3 Raman spectroscopy of the three hybrid structures



**Figure 5.** Raman spectra of pristine  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  and hybrid structures with three different morphologies. The spectra were obtained at room temperature using an excitation wavelength of 514.5 nm. The legend indicates: pristine  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  powders without any treatment and decomposition of carbon; “short-dense-homogeneous” hybrid structures (shown in Figure 2a) produced at 550 °C using  $0.4 \text{ l min}^{-1} \text{ H}_2$  and  $10 \text{ ml min}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2$ ; “six-branch” hybrid structures (shown in Figure 2d) produced at 550 °C using  $0.1 \text{ l min}^{-1} \text{ H}_2$  and  $10 \text{ ml min}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2$ ; “urchin-like” hybrid structures (shown in Figure 3e) produced at 750 °C using  $0.1 \text{ l min}^{-1} \text{ H}_2$  and  $0.05 \text{ g ml}^{-1}$  ferrocene in xylene.

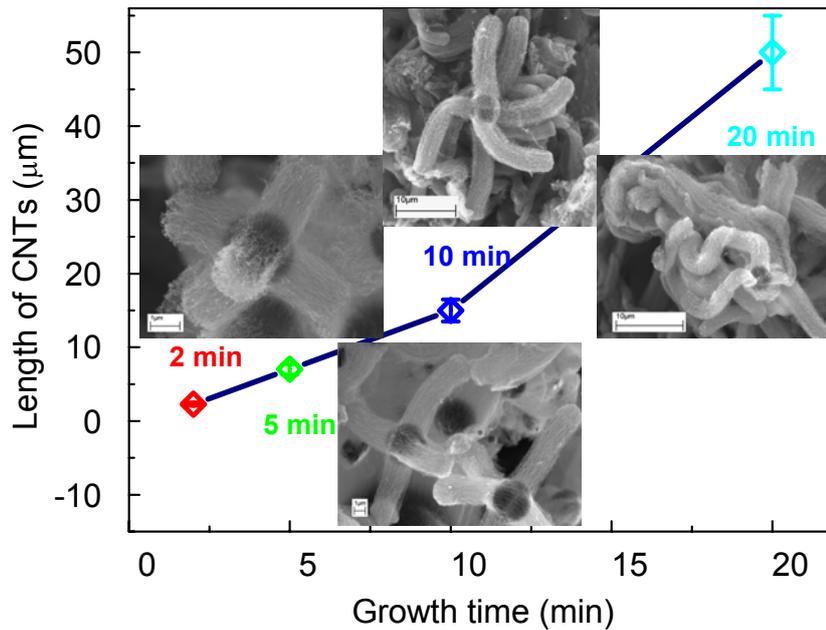
Hybrid structures were characterized by Raman spectroscopy in order to understand their chemical structures and homogeneity. Raman spectra corresponding to the three different hybrid structures and pristine spherical alumina are plotted in Figure 5. In the case of “six-branch” and “urchin-like” structures, the common evident peaks related to alumina are visible around 220, 286 and  $408 \text{ cm}^{-1}$ , and two slight ones at 610 and  $730 \text{ cm}^{-1}$ . But the peaks relative intensity ratios differ for these two types of structures. Furthermore, one significant peak ( $252 \text{ cm}^{-1}$ ) for “urchin-like” structures disappears in the spectrum of “six-branch” structure. But for “short-dense homogeneous” structure, Raman peaks between 200 and  $900 \text{ cm}^{-1}$  are not visible. This can be attributed to the different CNT coverage levels on alumina surface which influence the accessibility of the excitation laser. Indeed, high area number density CNTs recover almost the entire surface of the ceramic particles, and thus, no evident signals are detected for the “short-dense homogeneous” structure.

Then, the disorder-induced D-band ( $\text{sp}^2$ -hybridized carbon materials) is clearly visible at  $1350 \text{ cm}^{-1}$  in all three cases. The graphite-like G band corresponding to in-

plane tangential mode of two carbon atoms in a graphene unit cell is identified around  $1581\text{ cm}^{-1}$ . [1] Graphitization rate of CNTs in hybrid structures could be evaluated by the half width at half-maximum of G band, the intensity of D band and the relative intensity ratio ( $I_D / I_G$ ). [32] A general comparison of the characteristic peaks of CNTs shows that “urchin-like” structures have the highest graphitization rate, in terms of sharper peaks at  $1350$  and  $1580\text{ cm}^{-1}$  and the smallest intensity ratio  $I_D/I_G$ .

#### ***4.3.4 Influence of CNT growth time on the hybrid organization***

The evolution of CNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrids at different growth times has been shown in figure 6. The hybrids were produced using acetylene ( $0.01\text{ l min}^{-1}$ ) and xylene (at an injection rate of  $\sim 0.2\text{ ml min}^{-1}$ ) as carbon source at  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . The carrier gas flow rate is  $1\text{ l min}^{-1}$  including 30 % hydrogen and 70 % argon. The hybrids with different CNT synthesis times were analyzed. It is found that under the selected conditions the hybrids have always the “six-branch” structure from a short CNT growth time (2 min) to a larger one (20 min). The length of CNT branches progressively augments in a quasi linear manner with the growth time, which is similar to the case reported by Zhang et al. [14] and Xiang et al. [16]. Consequently, the vertically aligned branches with short length (Figure 6, at 2 min) grew gradually into the curved ones with irregular wave shapes (Figure 6, at 20 min) due to the surrounding neighbor particles when the CNT length increases. At the same time CNT branches are more sensitive to deformation. However, it should be noticed that there is no evident change of the CNT area number density at different growth times.



**Figure 6.** Evolution of the morphologies of CNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrids with growth time. The CNT growth was conducted at 600 °C using 30 vol. % hydrogen, at different times: 2, 5, 10 and 20 min.

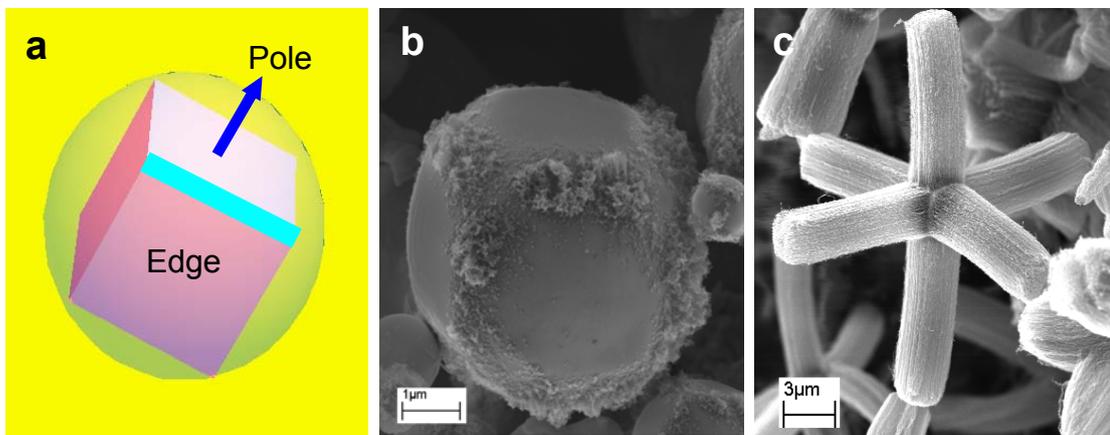
#### 4.3.5 Mechanism discussion for the formation of multiform MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ hybrids

The precedent analyses have in fact involved three configurations of MWCNT- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrids and their transformation processes, as schematically given in Figure 1. It has been shown that the variations of the diameter, length and CNT area number density play a key role in the final morphologies. Besides, the hybrid structures, especially “six-branch” ones, are also related to the special characteristics of the morphology and structure of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ . In order to understand deeply the formation mechanism of the hybrids, the following parts give more detailed discussions, which are developed around two significant aspects:  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  crystallography and CNT self-organization behavior.

##### 4.3.5.1 Micro alumina particles crystallography

As shown in figure 2, homogeneously and vertically aligned CNTs on the surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  will crack or break into different bundles when their length is larger than 1  $\mu\text{m}$ . Similar phenomenon was also reported in the cases using fibers and other spherical ceramic particles as substrate when CNT lengths exceed one critical value. However, in

our case, large quantities of regular “six-branch” structures are formed rather than, random and irregular bundles, as reported elsewhere [14, 16, 17]. Moreover, the same “six-branch” hybrid structures appear even though the experiment conditions are changed. It was also found that the starting point of the self assembly is located at the six polar zones of the  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ . Then it expands to broader region when changing the synthesis conditions, and finally it is limited to twelve lines, which form an inscribed cube in the micro sphere, as displayed in figure 7a. The cubic morphology is clearly seen from the distribution of MWCNTs, which are obtained at 450 and 550 °C by the addition of  $\text{C}_2\text{H}_2$  during 15 minutes (Figures 7b-c).



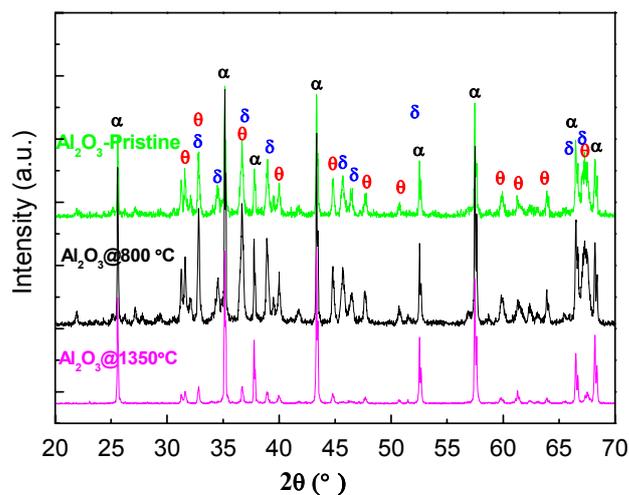
**Figure 7.** (a) Schematic representing the spherical alumina particle containing 6 poles and 12 edges.(b) SEM image of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  spherical particles after exposing in  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) during 15 minutes at 450 °C. The regions of MWCNT growth is like the 12 edges of the cube inscribed in the micro sphere alumina. (c) MWCNTs organized in “six-branch” on the surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  particles with  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) at 550 °C during 15 min. The total flow rate of carrier gas was  $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  and the concentration of ferrocene in xylene was  $0.05 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

The cubic boundary for the “six-branch” hybrid structures may derive from the crystallographic characteristics of the micro substrate. The spherical alumina particles were fabricated by melting in a plasma flame irregular alumina particles, which were previously sized and fused. Afterwards, the molten droplets of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were formed in spherical shapes due to surface-tension effects. As previously reported [33], the alumina particles produced by this way exhibit differences in crystallography because of different cooling rates in one particle.

X-ray diffraction spectrum (Figure 8) shows that they contain not only thermodynamically stable hexagonal  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , which is the predominant phase, but also

metastable tetragonal  $\delta$  and monoclinic  $\theta$  phases. Generally, the structure of  $\delta$ - and  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is located within the surface layer due to the rapid quench speed during the solidification of particles, but  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  inside the particles.[34] This is also proven by the Raman spectrum of pristine particles (Figure 5). The  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  characteristic peaks at 418 and 645  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{A}_{1g}$  modes and at 378, 433, 451, 578 and 751  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{E}_g$  modes are invisible in the spectrum. [35] Whereas, the intensities of Raman shift between 200 and 900  $\text{cm}^{-1}$ , associated to  $\delta$ - and  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , are more evident.

The six evident peaks are present at the positions around 257, 455, 632, 748, 782 and 848  $\text{cm}^{-1}$ . It indicates that the predominant  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is surrounded inside the sphere by a layer of  $\delta$ - and  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  structure, so that only small amount of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  can be accessed by the laser source. The X-Ray spectrum corresponding to  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  particles at 800 °C reveals that no phase-transformations have occurred in comparison with the spectrum of pristine  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ . Meanwhile, these metastable phases could occur certain structural transformation after moderate heat treatment, and transform completely to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  when the heat treatment temperature is higher than 1473 K (Figure 8).[34] This specific structure could be the origin of an inherent inscribed cube and potentially cause heterogeneous nucleation and growth of CNTs on the  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  surface. More detailed influences of the  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  particles crystallographic structures on the CNT organization mechanisms are still under research. However, these differences can be relatively intensified or weakened according to synthesis condition during MWCNT growth.



**Figure 8.** X-ray diffraction spectra of pristine micro alumina spherical particles before grafting MWCNTs on their surface. For comparison, the particles have been heated at 800 and 1350 °C during 4 hours.

#### 4.3.5.2 CNT self-organization model

It is noticed that each of the three hybrid structures possesses specific CNT diameter, length and area number density on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ . It is desirable to propose an appropriate model, which could globally describe the relationship between CNT diameter, length, area number density and in consequence the hybrid structure organizations. In the following parts, we use a CNT nano-cantilever model to analyze the deflection of a single CNT in two positions: from vertically aligned to parallel with the neighbor CNTs, as shown in figure 9a. This model is based on the analysis of the weak van der Waals interaction (vdW) forces between two CNTs which promote individual CNTs to form bundles.

Indeed, vdW forces exist extensively in CNT growth process and remain in the obtained materials. For instance, vdW forces contribute largely to the self-assembly of single-walled CNTs into bundles, and also to the self-folding of one CNT into racket-structures.[36-39] Another significant effect of vdW forces is the formation of high area number density vertically aligned single-walled or MWCNT arrays which are normally produced on flat substrate by CVD method [23, 40, 41]. As previously indicated, the exceptional mechanical properties, especially high Young's modulus ( $\sim 1$  TPa) [2, 3], ensure short CNTs high stiffness to resist to the bending deformation, and to grow perpendicularly to the surface of the substrate.

In the case of "short-dense-homogenous" and "urchin-like" hybrid structures, CNTs grow vertically to the surface of spherical particles. Meanwhile, in "six-branch" structures, CNTs self-assemble into bundle structures, where parallel CNTs are only aligned along six-directions due to their own deflection. And this deflection of CNTs results from the interaction between vdW forces and the resistance to bending caused by their high rigidity.

The continuum Lennard-Jones (LJ) model is widely used to evaluate the vdW potential energy of interactions in any types of graphitic structures, including CNTs.[36, 39, 42] It was found that the interaction potentials between two arbitrary CNTs have the same curve when plotted in terms of certain reduced parameters, the well depth  $\phi(R_0)$ , and equilibrium vdW gap ( $R_0-\rho$ ), which is from 3.107 to 3.169 Å.[36, 42, 43] As Sun suggested,  $R_0-\rho$  has a given value of 3.15 Å.  $R_0$  is the equilibrium spacing at the minimum energy for the two interacting entities;  $\rho$  corresponds to the sum of the

diameters of two interacting CNTs. The potential of two parallel and infinitely long single-walled CNTs can be represented by a simple analytical form as suggested by Girifalco[36] et al. and Sun et al.[42], as follows:

$$\tilde{\phi}(\tilde{R}) = -\frac{1}{0.6} \left[ \left( \frac{3.41}{3.15\tilde{R} + 0.28} \right)^4 - 0.4 \left( \frac{3.41}{3.15\tilde{R} + 0.28} \right)^{10} \right] \quad (1)$$

where  $\tilde{\phi}(\tilde{R}) = \frac{\phi(R)}{|\phi(R_0)|}$ ,  $\tilde{R} = \frac{(R-\rho)}{(R_0-\rho)}$ ,  $\phi(R)$  is the potential energy of interaction per unit length, and  $R$  is the perpendicular distance between CNT centers, which could be written as:

$$R = \tilde{R}(R_0 - \rho) + \rho \quad (2)$$

Therefore, the interaction potential between two MWCNTs could be written as:

$$\phi^{AB}(R) = -\frac{|\phi(R_0)|}{0.6} \left[ \left( \frac{3.41}{R-\rho+0.28} \right)^4 - 0.4 \left( \frac{3.41}{R-\rho+0.28} \right)^{10} \right] \quad (3)$$

At this point, the problem is transferred to how to obtain the value of  $\phi(R_0)$ .

Here, we use the method proposed by Sun et al [42, 43] to evaluate approximately the potential expression. Two MWCNTs A and B interaction are expressed by an index  $(r_{inner}^A, n_A)$ - $(r_{inner}^B, n_B)$  in the continuum model.  $r_{inner}^A$  and  $r_{inner}^B$  indicate the inner radii for tubes A and B, respectively.  $n_A$  and  $n_B$  stand for the number of layers in tubes A and B, respectively. The interlayer spacing is assumed constant,  $c=3.39$  Å. The potential energy ( $\phi^{AB}$ ) for  $(r_{inner}^A, n_A)$ - $(r_{inner}^B, n_B)$  was calculated by summarizing all the interactions ( $\phi^{ij}$ ) between the  $i$  layer of tube A and the  $j$  layer of tube B, here  $i=1, 2, \dots, n_A$  and  $j=1, 2, \dots, n_B$ . As proposed by Sun et al. [43], the well depth of two MWCNTs  $\phi_0^{AB}$  could be approximately estimated by:

$$\begin{aligned} \phi_0^{AB} = & \phi_0^{n_A n_B} + 0.13(\phi_0^{(n_A-1)n_B} + \phi_0^{n_A(n_B-1)}) + 0.03(\phi_0^{(n_A-2)n_B} + \phi_0^{(n_A-1)(n_B-1)} + \phi_0^{n_A(n_B-2)}) \\ & + 0.01(\phi_0^{(n_A-3)n_B} + \phi_0^{(n_A-2)(n_B-1)} + \phi_0^{(n_A-1)(n_B-2)} + \phi_0^{n_A(n_B-3)}) \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\text{where } \phi_0^{ij} = -\sqrt{(3.13 - 37.9\sqrt{R_i^A}) \times (3.13 - 37.9\sqrt{R_j^B})} \quad (4b)$$

$$R_i^t = R_{inner}^t + (i-1) \times c, \text{ with } (i=n_t, \dots, n_t-3; t=A, B) \quad (4c)$$

Potential terms ( $\phi_0^{AB}$  and  $\phi_0^{ij}$ ) and radii ( $R_i^t$  and  $R_{inner}^t$ ) are in units of meV/Å and Å, respectively.

In our case, CNT diameter is homogeneous in “short-dense-homogeneous” and “six-branch” hybrid structures. According to HRTEM observations, its inner radius is  $\sim 25 \text{ \AA}$ , and one CNT contains 8 layers. It is therefore reasonable to assume all the CNTs with the same index, in the form ( $r_{inner}$ , 8). Then, we calculate using equations 4 the potential between any pair of CNTs  $\phi_0^{AB} = -360.72 \text{ meV}$ . Furthermore, the potential  $\phi_0^{AB}$  could be finally expressed by

$$\phi^{AB}(R) = -\frac{360.72}{0.6} \left( \left( \frac{3.41}{R-50+0.28} \right)^4 - 0.4 \left( \frac{3.41}{R-50+0.28} \right)^{10} \right) \quad (5)$$

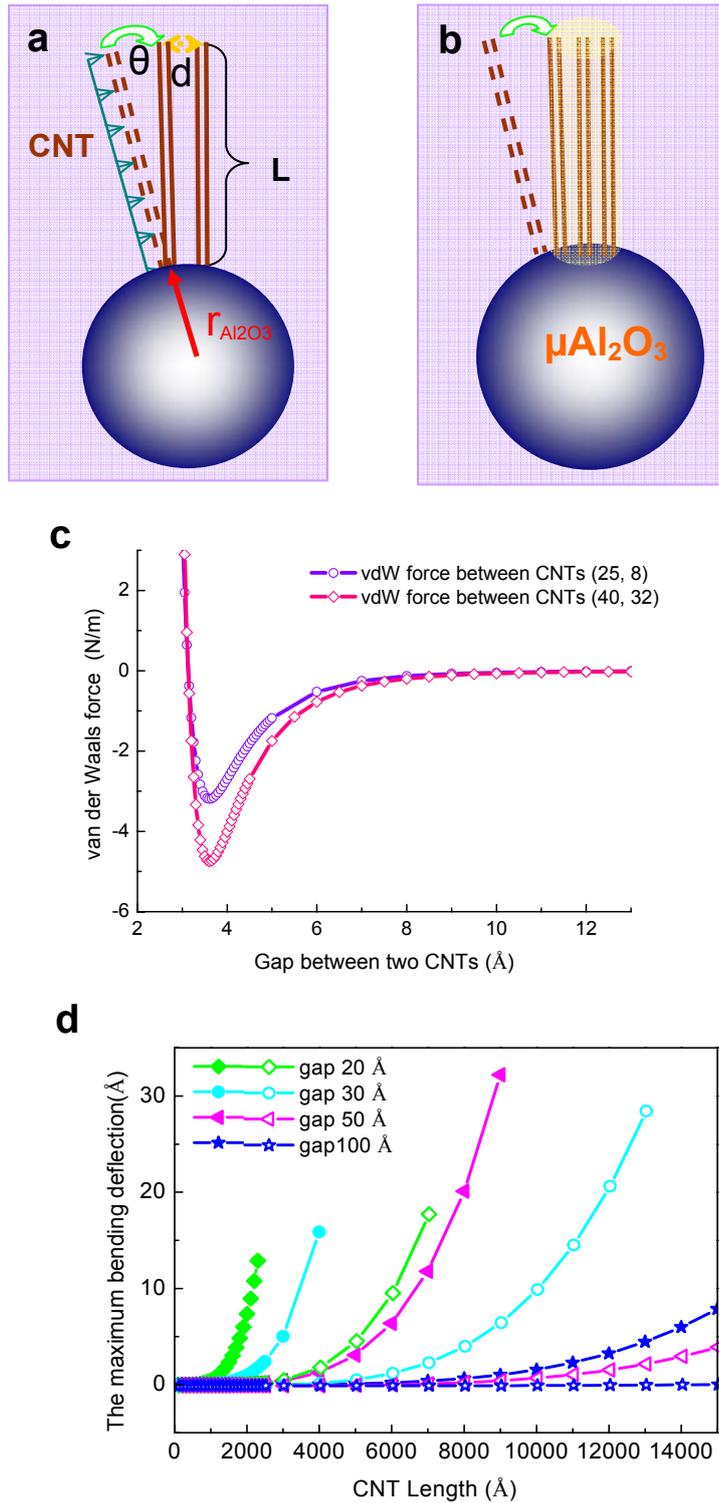
The force between two MWCNTs resulting from vdW interaction potential is:

$$f(R) = -\frac{d\phi^{AB}(R)}{dR} \quad (6)$$

Using the above expression, the interaction force could be expressed by

$$f(R) = 1.602 \times 10^{-12} \times 705.22 \times \left( \left( \frac{3.41}{R-50+0.28} \right)^{11} - \left( \frac{3.41}{R-50+0.28} \right)^5 \right) [\text{N/ \AA}] \quad (7)$$

Evidently, in all hybrid structures, MWCNTs are grown on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  through base growth mode.[44] That is, one end of MWCNTs is fixed on the substrate by catalyst particles, but the other one is free. In order to emphasize the role of the length and diameter in the self organization mechanism, we assume MWCNT as hollow homogeneous cylindrical cantilever, as reported in earlier experimental and theoretical studies.[38, 45] The beam endures an attractive force from adjacent CNTs. For vertically aligned CNT arrays, the distance R between two CNTs could be approximately estimated by  $R \cong 1/\sqrt{N}$ , here N is the CNT area number density. The interaction forces of two adjacent CNTs are simply seen as a uniform distributed vdW force,  $f(R)$ , along the length (L) of the beam axis, as shown in Figure 9a. The resulting vertically aligned CNTs are displayed in figure 9b.



**Figure 9.** Weak interactions between CNTs and nano-cantilever model to analyze the agglomeration of CNTs on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ . (a) Schematic of the interaction (uniform distribution loading) of two adjacent CNTs: perpendicularly grown CNTs ( $L$ , length) are seen as nano-cantilevers with one end fixed to the surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , with radius  $r_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . The gap between two CNTs at the root is noted with  $d$ .  $\theta$  corresponds to the angle resulting from the deflection of one CNT. (b) Schematic of the initial agglomeration of CNTs into bundles at one pole of alumina particle due to the weak vdW interactions; (c) Curves of vdW forces

between two pairs of parallel MWCNTs indicated by CNT(25,8)-(25,8) and CNT(40,32)-(40,32), according to Girifalco[36] et al. and Sun et al.[42] proposed model; (d) Relationships between the maximum deflections of CNTs (25, 8)-(25,8) and (40, 32)-(40, 32), and their lengths, when CNT gaps are 20, 30, 50 and 100 Å, respectively. Solid and hollow symbols indicate CNT(25, 8) and CNT(40, 32), respectively.

According to Euler-Bernoulli equation, the deflection of the beam  $u(x)$  at the position  $x$  is given by:

$$EI \frac{d^4 u}{dx^4} = f(R) \quad (8)$$

where  $E$  is the Young's modulus of CNT and  $I$  is the second moment of its cross-section. The moment is:

$$I = \frac{\pi}{64} (d_o^4 - d_i^4) \quad (9)$$

where  $d_o$  and  $d_i$  are the outer and inner diameters of CNT, respectively.[46] As we only consider small bending deflection of the short beam ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), the shear force can be neglected. Moreover, we assume the vdW forces as constant because of the high area number density of CNTs and their small deflection angle. After integrating equation 8, the CNT maximum bending deflection can be expressed by

$$u_{\max}(L) = \frac{f(R)L^4}{8EI} \quad (10)$$

It is noticed that the maximum bending deflection of one CNT depends on the vdW forces, the rigidity ( $EI$ ) and the length of CNT. MWCNT rigidity is proportional to the second moment of its cross-section, which is a function of the outer and inner diameters (equation 9). In addition, vdW forces are related to the distance between two CNTs. Therefore, the CNT deflection is controlled by the CNT diameter, length and its area number density on the surface of the alumina sphere.

To analyze the characteristics of CNT interaction in there different hybrids, two types of CNTs are chosen for detailed discussions. CNT (25, 8) correspond to the “short-dense-homogeneous” and “six-branch” structures and CNT (40, 32) represents the “urchin-like” one, as shown in figures 2g and 3g, respectively. According to the obtained vdW forces depicted in figure 9c, the bending deflection of two CNTs with the length increase is calculated at different gaps between two CNTs (Figure 9d).

First, it can be seen that the maximum bending deflections of both two groups of CNTs change substantially with the distance between CNTs, or CNT area number density. Smaller is the distance between two CNTs, much easier is the deflection, with higher rates. Meanwhile, when the gap between two CNTs increases from 20 to 100 Å, the deflection falls down suddenly. This phenomenon becomes more and more evident with increasing the distance. Second, for a given gap distance, CNT(40, 32) exhibits much higher resistance to the bending deflection than CNT(25, 8). This could be first seen from the fact that small diameter CNT(25, 8) losses always the stability (deflection increases rapidly) earlier than CNT(40, 32), for the same gap distance. This phenomenon is much more evident when the gap distance is smaller. The same relationship of the difference between two deflection augmentation rates and CNT gap distance has been found. The difference of the rigidities of CNTs is less important to deflection due to weak vdW forces, when the distance between two CNTs is big, as shown in figure 9d (gap =100 Å,  $L \sim 1 \mu\text{m}$ ). A considerable difference of the deflections of CNT(25, 8) and CNT(40, 32) is only found when CNT is long.

CNT area number density is more than  $10^{15} \text{ m}^{-2}$  in the “short-dense-homogeneous” and “six-branch” structures. This means that the gap between CNTs with diameter of 10 nm is less than 100 Å. From the figure 9d, we find that the CNT under the vdW forces starts having an evident deflection when the CNT length is  $1 \mu\text{m}$ . However, the area number density is much lower than  $10^{14} \text{ m}^{-2}$  for CNTs in “urchin-like” hybrid structures. For instance, for CNTs with diameter of 50 nm, the gap between the CNTs will be about 5000 Å, therefore the deflection of the CNT is negligible and it will keep growing perpendicularly on the surface of alumina particle.

The analyses described above show that weak vdW forces in CNTs with a diameter about 10 nm are large enough to create clusters, when their length reach certain critical value. In our research, the value is around  $1 \mu\text{m}$  for  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  spheres, which have diameters around 2-5  $\mu\text{m}$ . However, we noticed that CNTs grown on ceramic spheres with diameters about 700  $\mu\text{m}$ , would evidently crack into different bundles only when their length is more than 400  $\mu\text{m}$ [14]. This is due to the substrate constituted of ceramic spheres which have smaller curvature  $\sim 10^3$  whereas, in our case the curvature of alumina is nearly about  $10^6$ .

In order to stand parallel to their neighboring CNTs, the maximum deflection of one CNT on the spherical substrate can be estimated by  $u_0 \cong L \frac{d}{r_{sub}}$ , where  $L$  is the CNT length,  $d$  is the gap between two CNTs, and  $r_{sub}$  is the radius of the sphere. If we consider the area number density of CNTs and  $u_0$  as constant, a critical value of the ratio  $\frac{L}{r_{sub}}$  is required to obtain bundle structures on spherical substrates. That corresponds to:  $\frac{L_{01}}{L_{02}} \cong \frac{r_{sub1}}{r_{sub2}}$ , where  $L_{01}$ ,  $L_{02}$  are the critical lengths of the CNTs, and  $r_{sub1}$ ,  $r_{sub2}$  are the radii of the spherical particles. Finally, we find that in our materials, the CNT crack length is 1  $\mu\text{m}$  on the 2-5  $\mu\text{m}$  alumina spheres, which is coherent with the 400  $\mu\text{m}$  length determined by Zhang et al. for  $\sim 700 \mu\text{m}$  ceramic spheres.[14]

Therefore, when the length is smaller than 1 $\mu\text{m}$  (even for high area number density and small diameter  $\sim 10$  nm), CNT stiffness is sufficient enough to resist to bending deflection. Finally, CNTs stand vertically on the spherical surface of  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ , such as “short-dense-homogenous” structures (Figure 1a). Nevertheless, when the diameter remains about 10 nm, the increasing length greatly promotes the deflection. As a result, MWCNTs agglomerate into branches, like “six-branch” structures (Figure 1b). MWCNTs with diameters beyond 20 nm have an enhanced rigidity, which prohibits the deflection of the elongated beam. As a consequence, the most favorable structure is the “urchin-like”, which has lower CNT area number density on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure 1c).

## 4.4 Conclusions

In summary, we have demonstrated that well-organized multi-scale MWCNT- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid structures have been obtained using a classical CVD process by directly growing CNTs on  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  without any preliminary pretreatment. The CNT organization, which is strongly dependent on the diameter, length, and area number density yields to three distinct architectures: “short-dense-homogeneous”, “six-branch” and “urchin-like”. The influence of these parameters on the organization of the hybrid structures is described by a nano-cantilever beam model. This latter shows that the variation of the CNT diameter and length results in significant deflection differences. This model takes into account the weak van der Waals interaction forces between two CNTs which promote individual CNTs to form bundles.

Finally, MWCNTs are initially organized in “short-dense-homogenous” state for small diameter (10 nm) and have low aspect ratio ( $L/D=100$ ), then in “six-branch” for higher aspect ratio due to length increase, and last in “urchin-like” for diameter increase. Moreover, the consecutive transformations of the hybrid material let us thinking about a flowering process in nature. Ultimately, the reported multiform hybrid structures can be easily produced in large scales (see figure S1, Supplementary Content). They are therefore promising to contribute to the enhancement of advanced multifunctional composite materials thanks to well-organized CNT dispersion and arrangement in a polymer matrix.[47]

## REFERENCES

- [1] Jorio A, Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications (Topics in Applied Physics 111). New York: Springer- Verlag Berlin Heidelberg 2008.
- [2] Popov VN. Carbon nanotubes: properties and application. *Mat Sci Eng R* 2004;43(3):61-102.
- [3] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications *Science* 2002;297( 5582):787 - 92.
- [4] Aiping Yu PR, Xiaobo Sun, Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Robert C Haddon,. Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet - Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites. *Adv Mater* 2008;20(24):4740-4.
- [5] Yang C-K, Zhao J, Lu JP. Magnetism of Transition-Metal/Carbon-Nanotube Hybrid Structures. *Phys Rev Lett* 2003;90(25):257203.
- [6] Nasibulin AG, Pikhitsa PV, Jiang H, Brown DP, Krashennnikov AV, Anisimov AS, et al. A novel hybrid carbon material. *Nat Nanotechnol* 2007;2(3):156-61.
- [7] Li XL, Liu YQ, Fu L, Cao LC, Wei DC, Wang Y. Efficient Synthesis of Carbon Nanotube-Nanoparticle Hybrids. *Adv Funct Mater* 2006;16(18):2431-7.
- [8] Han ZH, Yang B, Kim SH, Zachariah MR. Application of hybrid sphere/carbon nanotube particles in nanofluids. *Nanotechnology* 2007;18(10):105701-4.
- [9] Liu L, Grunlan JC. Clay Assisted Dispersion of Carbon Nanotubes in Conductive Epoxy Nanocomposites. *Adv Funct Mater* 2007;17(14):2343-8.
- [10] Gournis D, Karakassides MA, Bakas T, Boukos N, Petridis D. Catalytic synthesis of carbon nanotubes on clay minerals. *Carbon* 2002;40(14):2641-6.

- [11] Ci L, Bai J. Novel Micro/Nanoscale Hybrid Reinforcement: Multiwalled Carbon Nanotubes on SiC Particles. *Adv Mater* 2004;16(22):2021-4.
- [12] Thostenson ET, Li WZ, Wang DZ, Ren ZF, Chou TW. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites. *J Appl Phys* 2002;91(9):6034-7.
- [13] Huang S. Growing carbon nanotubes on patterned submicron-size SiO<sub>2</sub> spheres. *Carbon* 2003;41(12):2347-52.
- [14] Zhang Q, Huang J-Q, Zhao M-Q, Qian W-Z, Wang Y, Wei F. Radial growth of vertically aligned carbon nanotube arrays from ethylene on ceramic spheres. *Carbon* 2008;46(8):1152-8.
- [15] Zhang Q, Huang JQ, Wei F, Xu GH, Wang Y, Qian WZ, et al. Large scale production of carbon nanotube arrays on the sphere surface from liquefied petroleum gas at low cost. *Chin Sci Bull* 2007;52(21):2896-902.
- [16] Xiang R, Luo G, Qian W, Wang Y, Wei F, Li Q. Large area growth of aligned CNT Arrays on spheres: towards large scale and continuous production. *Chem Vapor Depos* 2007 Oct;13(10):533-6.
- [17] Philippe R, Caussat B, Falqui A, Kihn Y, Kalck P, Bordere S, et al. An original growth mode of MWCNTs on alumina supported iron catalysts. *J Catal* 2009;263(2):345-58.
- [18] Yamamoto N, John Hart A, Garcia EJ, Wicks SS, Duong HM, Slocum AH, et al. High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites. *Carbon* 2009;47(3):551-60.
- [19] Ci LJ, Zhao ZG, Bai JB. Direct growth of carbon nanotubes on the surface of ceramic fibers. *Carbon* 2005;43(4):883-6.
- [20] Zhao ZG, Ci LJ, Cheng HM, Bai JB. The growth of multi-walled carbon nanotubes with different morphologies on carbon fibers. *Carbon* 2005;43(3):663-5.
- [21] Wei BQ, Vajtai R, Jung Y, Ward J, Zhang R, Ramanath G, et al. Assembly of Highly Organized Carbon Nanotube Architectures by Chemical Vapor Deposition. *Chem Mat* 2003;15(8):1598-606.
- [22] E.J. Bae, W.B. Choi, K.S. Jeong, J.U. Chu, G.-S. Park, S. Song, et al. Selective Growth of Carbon Nanotubes on Pre-patterned Porous Anodic Aluminum Oxide. *Adv Mater* 2002;14(4):277-9.

- [23] Hata K, Futaba DN, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2004;306(5700):1362-4.
- [24] Sohn JI, Lee S, Song Y-H, Choi S-Y, Cho K-I, Nam K-S. Patterned selective growth of carbon nanotubes and large field emission from vertically well-aligned carbon nanotube field emitter arrays. *Appl Phys Lett* 2001;78(7):901-3.
- [25] Hart AJ, Slocum AH. Rapid Growth and Flow-Mediated Nucleation of Millimeter-Scale Aligned Carbon Nanotube Structures from a Thin-Film Catalyst. *J Phys Chem B* 2006;110(16):8250-7.
- [26] Ren ZF, Huang ZP, Xu JW, Wang JH, Bush P, Siegal MP, et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science* 1998;282(5391):1105-7.
- [27] Kim K-E, Kim K-J, Jung WS, Bae SY, Park J, Choi J, et al. Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene. *Chem Phys Lett* 2005;401(4-6):459-64.
- [28] Hernadi K, Fonseca A, Nagy JB, Siska A, Kiricsi I. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Appl Catal A: Gen* 2000;199(2):245-55.
- [29] Zhang G, Mann D, Zhang L, Javey A, Li Y, Yenilmez E, et al. Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2005;102(45):16141-5.
- [30] Wasel W, Kuwana K, Reilly PTA, Saito K. Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs. *Carbon* 2007;45(4):833-8.
- [31] Nessim GD, Hart AJ, Kim JS, Acquaviva D, Oh J, Morgan CD, et al. Tuning of Vertically-Aligned Carbon Nanotube Diameter and Areal Density through Catalyst Pre-Treatment. *Nano Lett* 2008;8(11):3587-93.
- [32] Endo M, Kim YA, Hayashi T, Fukai Y, Oshida K, Terrones M, et al. Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core. *Appl Phys Lett* 2002;80(7):1267-9.
- [33] Chráska P, Dubsky J, Neufuss K, Písacka J. Alumina-base plasma-sprayed materials part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia. *J Ther Spray Technol* 1997;6(3):320-6.

- [34] Kittaka S, Morimoto T. Spherical particles and their surface properties. III. Formation of spherical particles of metal oxides by O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> flame fusion. *Bull Chem Soc Jpn* 1981;54(10):2882-5.
- [35] Porto SPS, Krishnan RS. Raman Effect of Corundum. *J Chem Phys* 1967;47(3):1009-12.
- [36] Girifalco LA, Hodak M, Lee RS. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Phys Rev B* 2000;62(19):13104.
- [37] Henrard L, Hernandez E, Bernier P, Rubio A. van der Waals interaction in nanotube bundles: Consequences on vibrational modes. *Phys Rev B* 1999 Sep;60(12):R8521-R4.
- [38] Kis A, Csanyi G, Salvétat JP, Lee T-N, Couteau E, Kulik AJ, et al. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging. *Nat Mater* 2004;3(3):153-7.
- [39] Buehler MJ. Mesoscale modeling of mechanics of carbon nanotubes: Self-assembly, self-folding, and fracture. *J Mater Res* 2006 Nov;21(11):2855-69.
- [40] Fan SS, Chapline MG, Franklin NR, Tomblor TW, Cassell AM, Dai HJ. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science* 1999;283(5401):512-4.
- [41] Dai HJ. Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. *Accounts Chem Res* 2002;35(12):1035-44.
- [42] Sun C-H, Yin L-C, Li F, Lu G-Q, Cheng H-M. Van der Waals interactions between two parallel infinitely long single-walled nanotubes. *Chem Phys Lett* 2005;403(4-6):343-6.
- [43] Sun C-H, Lu G-Q, Cheng H-M. Simple approach to estimating the van der Waals interaction between carbon nanotubes. *Phys Rev B* 2006;73(19):195414-5.
- [44] Baker RTK. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* 1989;27(3):315-23.
- [45] Wong EW, Sheehan PE, Lieber CM. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes *Science* 1997;277(5334):1971-5.
- [46] Gere JM, Timoshenko SP. *Mechanics of materials* Boston: PWS-Kent 1984.
- [47] Bozlar M, He D, Bai J, Chalopin Y, Mingo N, Volz S. Carbon nanotube microarchitectures for enhanced thermal conduction at ultra-low mass fraction in polymer composites *Adv Mater* 2009;Doi: 10.1002/adma.200901955.

## ***5 Transport thermique dans les nanocomposites à matrice polymère***

Cette partie regroupe de manière concise l'ensemble de nos travaux de recherche sur les propriétés thermiques des nanocomposites à matrice polymère et renforcés par différents types de nanomatériaux. Au cours de notre thèse, nous avons non seulement analysé l'influence des CNTs sur la conductivité thermique des nanocomposites à matrice polymère, mais aussi celles de renforts hybrides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs, ou encore celles de microparticules d'alumine.

Nos travaux ont fait l'objet d'une publication<sup>[70]</sup> en décembre 2009 dans le journal *Advanced Materials*, DOI: 10.1002/adma.200901955. Les coauteurs de cette publication intitulée « Carbon Nanotube MicroArchitectures for Enhanced Thermal Conduction at Ultra-Low Mass Fraction in Polymer Composites » sont : **Michael Bozlar, Delong He, Jinbo Bai, Yann Chalopin, Natalio Mingo, Sebastian Volz.**

Nous présentons ci-dessous ces travaux tels qu'ils ont été publiés. Les références bibliographiques citées dans cette partie sont indépendantes de celles du manuscrit global.

### ***5.1 Carbon Nanotube MicroArchitectures for Enhanced Thermal Conduction at Ultra-Low Mass Fraction in Polymer Composites***

Among a broad range of carbonaceous materials, such as exfoliated graphite[1], graphene or diamond, carbon nanotubes (CNTs) are widely used as thermal filler because of their exceptional intrinsic thermal conductivity (TC) and aspect ratios larger than 1000. The TC of single-walled CNTs (SWNTs) has been reported[2] as high as 6000 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> and the one of multi-walled CNTs (MWNTs) was experimentally measured at 3075 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> at room temperature[3], which remains above the performances of diamond (TC = 2200 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).[4, 5] Therefore the improvement of the TC of composites based on CNTs was extensively investigated through the past years.[6, 7] A recent work revealed that a TC of 0.28 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> or a 40% increase had been reached in composites with a 10% weight fraction (wt%) of CNTs dispersed in polyvinylacetate matrix by using classical sonication method.[8] Another optimised

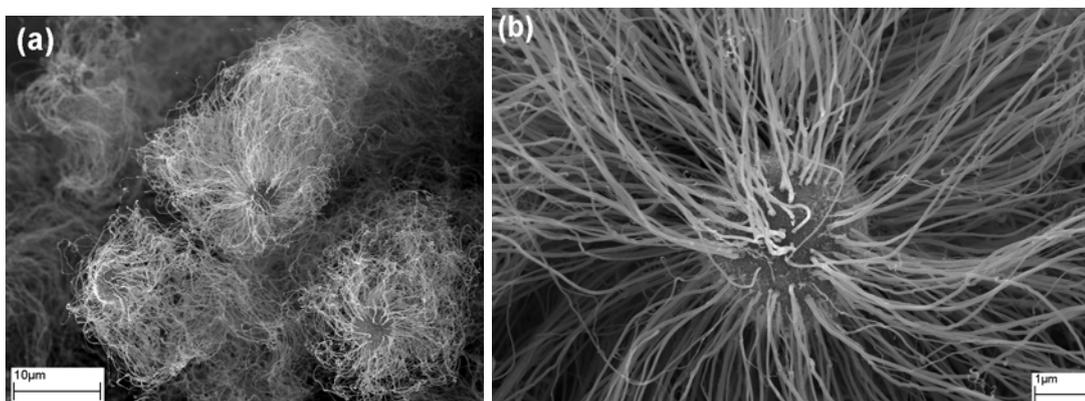
configuration was proposed by Haddon and coworkers who brought into play a hybrid filler based on the combination of SWNTs and graphite nanoplatelets.[9] An improved TC of  $1.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  -about a fivefold increase- was obtained for epoxy composites. The hybrid loading mass fraction was as high as 10%, including 7 wt% graphite nanoplatelets and 3 wt% SWNTs.

Those wt% appear to be far larger than the one of percolation, which should be smaller than 0.1% in CNT reinforced composites.[10] The percolation should yield a significant TC augmentation that was never observed so far. A previous investigation on CNT based nanofluids emphasized that the mixture TC remains thirty times lower than the expected theoretical value and much worse at low mass fractions.[11] This unsatisfying behaviour was attributed to interfacial contact resistances[12], which several teams tried to decrease, but with little success. We have also evaluated the TC of CNT pellets in vacuum from the number of thermal contacts between CNTs and obtained stringent theoretical limitations that are confirmed by experiment.[13] It is very plausible that the TC improvement at percolation was never achieved in practice due to insufficient CNT dispersion leading to the predominance of thermal contact resistances.[11] In many cases indeed, no efficient percolating networks are visible.[8]

In this communication, we demonstrate that epoxy composites with extremely low CNT wt% corresponding to the percolation can have the predicted TC values, which are as high as those previously obtained at wt% one order of magnitude larger.

This new field of properties can indeed be reached by a microarchitecture involving  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microparticles and MWNTs. These multi-scale fillers belong to a new generation of hybrid materials where alumina microparticles provide efficient structures in terms of dispersion the CNT network within the polymer matrix. To further improve the dispersion, we have also implemented a mechanical dispersion of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNTs hybrid fillers without any chemical pre-treatment. The result is a drastic decrease of the number of thermal contacts between CNTs. As a consequence, our modelling reveals that the TC of the obtained material does not depend on the contact resistances between CNTs, but only on the CNTs thermal conductivity and geometry. Indeed, the percolation is generated and the predicted TC enhancements of 130% at CNT mass fractions of only 0.15%, ten times lower than previous state of the art research, is measured.

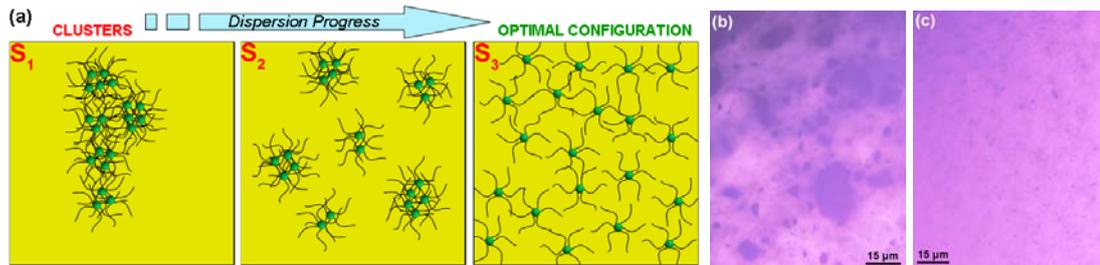
Two types of fillers (CNTs and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs) are prepared using chemical vapor deposition[14] (CVD) synthesis as described in our precedent works.[15, 16] Pristine MWNTs are formed in bundles with a density of 1.87 g cm<sup>-3</sup> and the well structured hybrid fillers are obtained by growing in-situ MWNTs that are homogeneously self organized on the surface of micrometric ceramic particles (Fig. 1). The spherical particles are present in the  $\alpha$ -alumina (hexagonal) crystal phase with an average diameter D ranging from 2 to 7  $\mu\text{m}$  and a density of 3.69 g cm<sup>-3</sup>. Further Raman spectroscopy was performed on the two types of fillers and pristine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (see Supporting Information, Fig. S1). Specific peaks corresponding to alumina and CNTs were identified in conformity with previous studies.[17, 18] The two fillers have similar structures and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> does not favor the formation of defects in CNTs.



**Figure 1.** SEM images of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT hybrids. Homogeneously structured micro-nanometric hybrids are obtained by CVD. The overall diameter of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT hybrid filler is  $\sim 30 \mu\text{m}$ , the average length and diameter of the MWNTs are 13  $\mu\text{m}$  and 40 nm, respectively. Thermogravimetric analyses indicate that the average wt% of CNTs on one alumina particle is 20%.

The Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA), commonly known as epoxy, serves as the matrix in the nanocomposites. Among the methods cited in the literature for dispersing micrometric or nanometric fillers[19, 20], chemical surface functionalization is widely used.[16, 21, 22] Nevertheless, hard chemical modifications using surfactants can deteriorate CNTs electrical and thermal properties. Therefore, an alternative method involving mechanical strains is implemented in this work. A three-roll mill allows for applying controlled pressure and shear forces on the fluid containing the mixture of CNTs and epoxy resin.[23] By controlling the gap between the rolls, their rotation speed and the residence time of the liquid in the machine, we have finally

optimized the dispersion of the fillers, as displayed in Fig. 2. Naturally, the viscosity of the blend decreased due to the mechanical forces applied on it. It has thus been deduced that the nanofiller organization is strongly related to the blending time and the gap between the rolls. Note that a too long blending time generates the detachment of CNTs from the surface of ceramic particles leading the nanofillers to aggregate again.



**Figure 2.** Fillers dispersion in epoxy. (a) The schematic represents the spatial arrangements of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT fillers within a polymer. Fillers dispersion is chronologically represented from the state S1 (beginning of the dispersion process) to S3 (end). Optical microscope images indicate pristine CNT dispersion in the monomer obtained by using a contrast enhanced silicon wafer after 5 (Fig. 2b, heterogeneous dark areas) and 20 minutes (Fig. 2c, homogeneous medium).

TC characterizations were carried out on nanocomposites (1 mm thick, 10x10 mm<sup>2</sup> cross section) with a non-contact method thanks to a light flash apparatus LFA 447[12, 24] at 20 °C. Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses were performed to estimate the samples specific heat  $C_p$  at 20 °C (see Supporting Information, Tables 1, 2). The average bulk densities  $\rho$  for the epoxy/CNTs and epoxy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs nanocomposites were measured at 1.10 g cm<sup>-3</sup> and 1.13 g cm<sup>-3</sup>, respectively. Finally, the TC ( $\kappa$ ) is calculated from the relation:

$$\kappa = \rho C_p \alpha. \quad (1)$$

The room temperature TCs of epoxy polymer and  $\alpha$ -alumina particles of  $\kappa_m = 0.17$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 46 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> respectively, are obtained from the literature and confirmed by our experiments.[19, 25] The prediction of  $\kappa$  is conducted in a preliminary stage by deriving the non percolating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT hybrid fillers. The approximations of a small volume fraction  $\eta$  of the filler (<0.3%) and a large filler TC compared to the one of the matrix yield:[26]

$$\kappa = \kappa_m (1 + 3\eta), \quad (2)$$

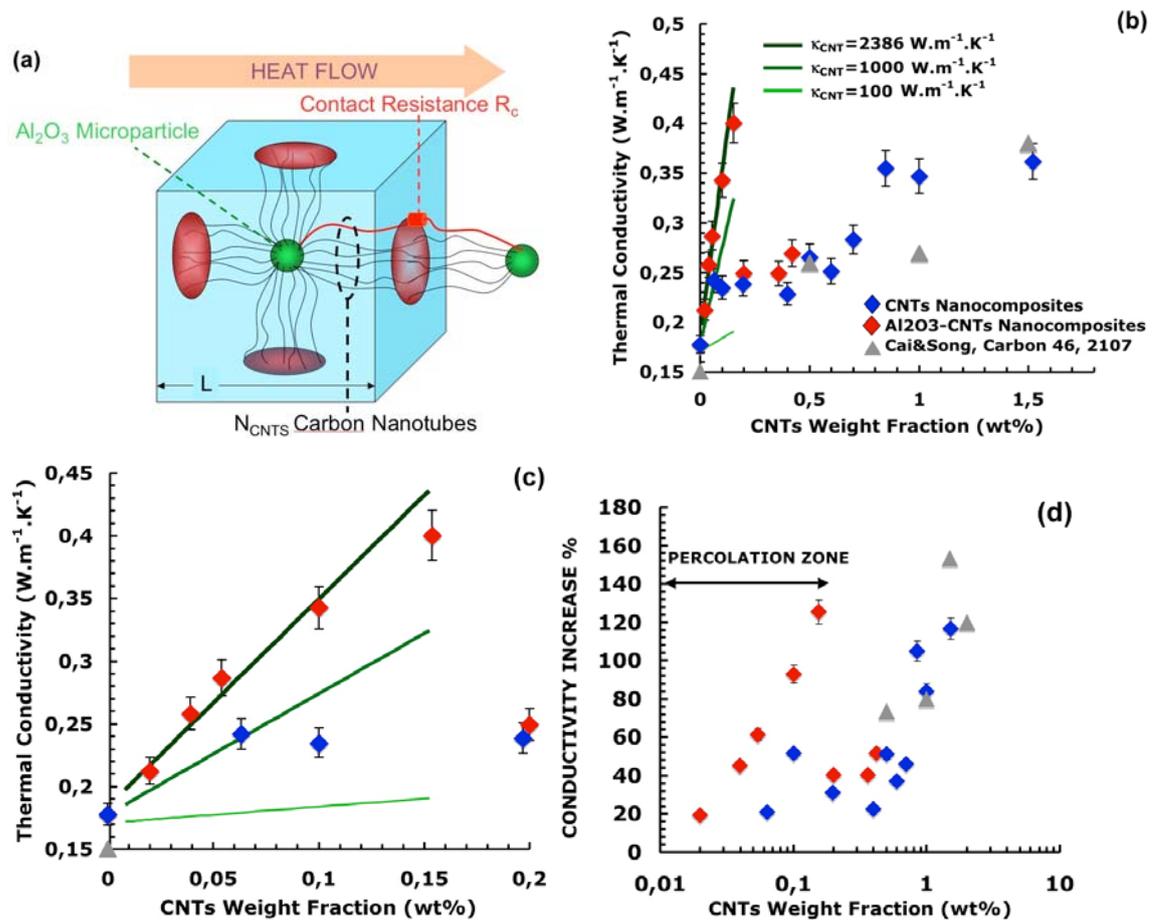
Note that the contact resistance between the filler and the matrix is neglected, which is a reasonable guess due to the very low TC of the epoxy. Eq. (2) clearly shows (i) that the TC contribution of the hybrid fillers is added to the one of the matrix which supports the idea that the filler contribution is not correlated to the one of the matrix and (ii) that this TC contribution in relative value should not exceed the wt% because  $3\eta \approx \eta\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\rho_{\text{Epoxy}} = < 1$  wt%. The increase in TC obtained when adding CNTs is larger than 100% instead. The result of Eq. (2) therefore leads to the conclusion that only percolating CNTs are responsible for this outstanding augmentation. Another consequence to Eq. (2) is that the effect on heat conduction of alumina microparticles, if taken as the only filler, is remarkably negligible. This point supports the assertion that the only role of the microparticles is to structure CNTs with optimal dispersion in such a way that it seems sound to compare the TCs of hybrid charges and pure CNT based samples according to their CNT wt%.

First, this model quantifies the nanocomposites TC for a specified microparticle diameter  $D$  by establishing a simple model based on a cubic element of edge length  $L$  that includes one microparticle and its surrounding CNTs, as illustrated in Fig. 3a. We express the thermal resistance in one direction in this volume at the percolation threshold. This resistance is decomposed into the microparticle resistance, the thermal resistances of the CNTs having approximately the same direction as the heat flow and the contact resistance between the CNTs linking two microparticles. It can be easily shown that the microparticle resistance is significantly smaller than the one of CNTs and of the CNTs-CNTs contact. Consequently, the filler TC  $\kappa_F$  arises from the Fourier Law of heat conduction as a function of the CNT length  $L_{\text{CNT}}$ , cross section  $S_{\text{CNT}}$  and TC  $\kappa_{\text{CNT}}$  as well as of the number  $N_{\text{CNTs}}$  of CNTs linking two microparticles in the following form:

$$\kappa_F = N_{\text{CNTs}} \left[ \frac{2L_{\text{CNT}}}{\kappa_{\text{CNT}} S_{\text{CNT}}} + R_C \right]^{-1} / L = N_{\text{CNTs}} \frac{G_{\text{CNT}}}{L}, \quad (3)$$

The term inside brackets can be identified as the conductance  $G_{\text{CNT}}$  associated with two CNTs in contact.  $R_C$ , which represents the contact resistance between two CNTs due to weak Van der Waals interactions, can be derived from reference 13 by rescaling the published data obtained for small CNT diameters by the ratio of the CNT cross sections -the resistance  $R_C$  being reversely proportional to the contact area and the ratio of the contact areas being equal to the ratio of the cross sections-, which provides

the value of  $R_C = 9.26 \cdot 10^6 \text{ K W}^{-1}$ .  $\kappa_{\text{CNT}}$  is extracted from reference 3 owing to a linear interpolation depending on the CNT diameter. The obtained value of  $\kappa_{\text{CNT}} = 2386 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  is kept as a reference. The total number of CNTs noted  $N$  on one microparticle can be deduced from the known ratio of 0.25 between the mass of the  $N$  and the mass of one microparticle. We assume a homogenous percolation where the microparticles form a cubic lattice in such a way that  $N_{\text{CNTs}} = N/6$  CNTs are linked with another microparticle because of the six possible directions available in a cubic lattice. The second neighbours are not percolating and are consequently excluded.



**Figure 3.** (a) Schematic of the cubic element used in the model yielding the hybrid filler TC. (b-d) Nanocomposites TCs versus CNT wt%. In schematic (a), the thermal resistance of the cube is modelled in the direction of the heat flow.  $R_C$  is the thermal contact resistance between two CNTs linking two microparticles belonging to two neighbouring cubes.  $N_{\text{CNTs}}$  is the number of those CNTs having the length  $L_{\text{CNT}}$ , the cross section  $S_{\text{CNT}}$  and the TC  $\kappa_{\text{CNT}}$ . Note that CNTs with directions perpendicular to the cube front face are not represented. (b-d) The measured TCs of the hybrid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microparticles-CNT fillers (red diamonds) and of the CNTs (blue diamonds) based composites described in this work are

reported as well as the recent data from the literature 27 (grey triangles). The prediction of Eq. (6) is also indicated for CNTs TC of  $2386 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (dark green thick line)  $1000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (green line) and  $100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (light green thin line). (c) The TC enhancement at ultra-low mass fraction of hybrid fillers is clearly identified. Fig. 3d displays the epoxy TC increase as a function of the CNTs wt%. The one order of magnitude difference in wt% between the hybrid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNTs and pristine CNTs TC augmentation is clearly emphasized.

The ratio between the contact resistance  $R_C$  and CNTs resistances  $2L_{CNT}/\kappa_{CNT}S_{CNT}$  being in the order of 0.516, we infer that the contributions of the contact resistance and the CNTs resistances are in competition. A noticeable predominance of CNTs resistance can still be established.

In a second phase, the distribution of the microparticle diameter, which is supposed to be uniform, is taken into account. The values of  $N_{CNTs}$  and  $L = 2L_{CNT}+D$  at a given microparticle diameter  $D$  are indeed imposed by the homogenous percolation or the equality between  $L$  and the lattice constant of a cubic lattice formed by the microparticles. This equality yields the following mass fraction at percolation:

$$wt = 0.13 \frac{\rho_{Al_2O_3}}{\rho_{Epoxy}} \left( \frac{D}{L} \right)^3 \quad (4)$$

This simplified expression is obtained by noticing that the CNT mass in the cubic element equals to the mass of one microparticle divided by four. Considering  $D$  in the range of 2 to 7  $\mu\text{m}$ , the corresponding mass fraction is found in the interval of 0.01 to 0.3%. Introducing the mass fraction in Eq. (3) brings the following new expression for the TC:

$$\kappa(wt) - \kappa_m = wt \frac{m_{Epoxy}}{6m_{CNT}} \frac{G_{CNT}}{L} \quad (5)$$

where  $m_{CNT}$  and  $m_{Epoxy}$  are the masses of one CNT and of the epoxy included in the  $L^3$  volume, respectively. Starting from the lowest mass fraction where only the smallest microparticles will percolate, we progressively add the contributions of larger microparticles as  $wt$  increases by integrating and normalizing the second term in the RHS of Eq. (5) between the lowest and the running mass fractions,  $wt_{min}$  calculated from Eq. (4) when  $D = 2 \mu\text{m}$  and  $wt$ , respectively, in order to reach the following expression:

$$\kappa_{tot}(wt) - \kappa_m = \frac{wt + wt_{min}}{2} \frac{m_{Epoxy}}{6m_{CNT}} \frac{G_{CNT}}{L} \quad (6)$$

The TC increase appears as proportional to the wt% as well as to  $\kappa_{\text{CNT}}$  and  $S_{\text{CNT}}$  and reversely proportional to  $L$  and  $L_{\text{CNT}}$ . The validity of this cumulative description relies on the assumption that the percolating networks based on microparticles with different diameters do not interfere. The TC measurements for nanocomposites filled with hybrids and CNTs are reported in Fig. 3b-d versus the CNT wt%, together with those of the literature[27] when the CNTs are chemically treated with sodium dodecyl sulphate (SDS) surfactant.

The agreement between our model and experimental values appears when  $\kappa_{\text{CNT}}$  approaches the reference value of  $2386 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , an optimal match between the model and the four first points is reached when  $\kappa_{\text{CNT}} = 2180 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , which proves that the TC of the single CNT is retrieved within an inaccuracy range smaller than 10% in the composite, and that the theoretical percolation limit is also obtained. In Fig. 3b-d, the TC of the hybrid filler based composite increases rapidly at wt% starting from 0.02 to 0.15% and reaches the value of  $0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , which is 130% more than the epoxy TC. To our knowledge, none of the previous works proposing CNTs based nanocomposites could succeed in preserving the unique thermal property of one MWNT when including it as filler in a polymer composite. This increase also proves that the early percolation due to the high aspect ratio of CNTs is adequately generated starting with the smaller microparticles and then involving larger ones. When comparing the TCs of hybrid filler composite materials to those of CNTs based samples, the curves in Fig. 3 reveal that the same TC increase appears, but at a wt% smaller by one order of magnitude. The comparison with previous experimental data of the literature[19, 23, 27] tends to emphasize that our mechanical dispersion process seems to be superior to the ones based on chemical treatment[27] (e.g. SDS surfactant) of CNTs, because the TC of our CNTs without any pre-treatment increases at lower wt%. This outcome is supported by previous works showing that CNT dispersion in a thermoplastic polymer is efficiently achieved under mechanical strains.[28]

After the extraordinary increase of the TC for wt% up to 0.15%, the TC of the hybrid filler based sample drastically decreases to the level of the CNT composites. The first explanation is that the CNT surface becomes so large that the liquid matrix cannot fill all the interstices in such a way that air bubbles with a very low TC remain in the composite. DSC analyses confirm that at high filler loadings, the structure of the polymer matrix is altered, which leads to the disruption of the nanotube-polymer

interface, and also to interphase creation.[29] This change in behaviour is indicated by the modification of the glass transition temperature  $T_g$  located at 70 °C at low mass fractions but reaching higher values  $\sim 100$  °C for loadings larger than 0.15 %. Such increase of the  $T_g$  attests the earlier arrest of the molecular chain dynamics. During composite preparation, the viscosity of the blend strongly increases for CNT mass fractions larger than 0.15 %, in such a way that the mixing between epoxy and hybrid fillers becomes more difficult to achieve. Ultimately, when nanocomposites have high filler loadings, only few air bubbles are visible during SEM analyses (see Supporting Information, Fig. S2). The second explanation is that the area occupied by the CNTs on the microparticle increases more rapidly than the microparticles surface as the wt% increases. Our fabrication process implies that the ratio between both surfaces is indeed proportional to  $wt^{1/3}$ . When the CNT density on the microparticle surface becomes too high, CNTs agglomerate and form only a few very wide bundles in such a way that the percolation is broken (see Supporting Information, Fig S3). The last reason for the TC diminution at  $wt = 0.15\%$  is the increase of the number of contacts between CNTs when the mass fraction exceeds the one of percolation.

Additional fabrication and characterization of epoxy- $Al_2O_3$  nanocomposites loaded at 0.5 and 1 wt% have provided TCs of 0.23 and 0.16  $W m^{-1} K^{-1}$ , respectively. Those figures highlight the degradation of the thermal performances after reaching  $wt\% = 1\%$  even without the presence of CNTs. This result tends to corroborate the evolution of the TC in our  $Al_2O_3$ -CNT polymer composites. These explanations might open the path for new improvements but we emphasize that using CNTs at mass fractions larger than the one of percolation does not take advantage of the CNT assets that are put forward in this work.

In summary, we report in this communication on the remarkably low percolation threshold and high TC of  $Al_2O_3$ -CNT filler based nanocomposites taking advantage of the large aspect ratio of CNTs as well as of their unique TC. Preserving the TC of one MWNT and observing the theoretical percolation from the TC evolution is proven for the first time in this work. This new field of performances is unlocked by generating a CNT microarchitecture as well as by developing a mechanical dispersion. We believe that those structuration and dispersion have significantly reduced the number of thermal contact resistances between CNTs. The result is an excellent CNT dispersion leading to the observed limit properties. We expect very significant impacts for thermal interface

materials especially concerning microelectronic devices through the increase of the packaging materials TC. The design of an industrial composite material combining improved thermal performances and satisfying mechanical properties that are not affected by a high filler loading, also becomes achievable.

### ***5.1.1 Experimental***

#### ***5.1.1.1 Filler and composite preparation***

The as received  $\alpha$ -alumina powder (Sumitomo Chemical Co. Ltd, Japan) with a purity of 99.8 % was scattered on the surface of a SiO<sub>2</sub> substrate. In a second step, a mixture of xylene, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> and ferrocene, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> with concentration of (0.05 g mL<sup>-1</sup>) was injected into a reactor at 750 °C, during ten minutes, for the CNT growth. A solution constituted of fillers and monomer was dispersed thanks to a three-roll mill (Exakt Vertriebs GmbH, Germany) following a well established protocol. Then, an appropriate amount of hardener at the relevant stoichiometry was added to the latter solution. Afterwards it was cast into an aluminium mould (designed in our laboratory in agreement with ISO 527 and ASTM D638 standards) and followed by successive vacuum in order to remove air bubbles. Samples were cured at room temperature during 12 h. Finally, a postcure at 90 °C for 6 h was performed to ensure complete of curing.

#### ***5.1.1.2 Thermal analyses***

The thermal diffusivity  $\alpha$  was measured by using the following methodology: first, the front side of the sample was heated by a short Xenon light impulse while an infrared detector measured the resulting temperature rise on the back surface versus time. Secondly, the detector signal was analyzed with the one-dimensional transient heat conduction equation yielding the value of  $\alpha$  within 5% of accuracy. The measurements were repeated 3 times and excellent reproducibility of the experiments was concluded. DSC analyses were performed on nanocomposites (weights between 5-8 mg) with a Diamond DSC Perkin Elmer. To confirm curing, a first cycle from 30 to 260 °C by a 10 °C min<sup>-1</sup> temperature ramp, and then cooling at 5 °C min<sup>-1</sup> back to 30 °C was realized. T<sub>g</sub> and C<sub>p</sub> were acquired on a second cycle from 0 to 200 °C (heating) and then cooling to 30 °C.

### 5.1.1.3 SEM characterizations

Field-emission SEM observations were realized using a LEO Gemini 1530 operated at 5 kV. Nanocomposites were broken in liquid nitrogen and the fractured surface was metalized with tungsten using a Gatan 682 coating system.

### 5.1.1.4 Spectroscopy

Raman spectroscopy was performed using a microspectrometer Renishaw Raman RM, (resolution:  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) at room temperature. Spectra were acquired with the 514.5 nm line from an Argon Ion laser for excitation.

## REFERENCES

- [1] L. M. Veca, M. J. Meziani, W. Wang, X. Wang, F. Lu, P. Zhang, Y. Lin, R. Fee, J. W. Connell, Y. P. Sun, *Adv. Mater.* 2009, 21, 2088.
- [2] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 4613.
- [3] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 8721, 4.
- [4] T. H. Kim, W. M. Choi, D. H. Kim, M. A. Meitl, E. Menard, H. Q. Jiang, J. A. Carlisle, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* 2008, 20, 2171.
- [5] J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, J. A. Herb, C. F. Gardinier, *Nature* 1992, 359, 401.
- [6] H. M. Duong, D. V. Papavassiliou, K. J. Mullen, S. Maruyama, *Nanotechnology* 2008, 19, 8.
- [7] H. Huang, C. H. Liu, Y. Wu, S. S. Fan, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1652.
- [8] C. Yu, Y. S. Kim, D. Kim, J. C. Grunlan, *Nano Lett.* 2008, 8, 4428.
- [9] A. P. Yu, P. Ramesh, X. B. Sun, E. Bekyarova, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Adv. Mater.* 2008, 20, 4740.
- [10] M. Endo, M. S. Strano, P. M. Ajayan, in *Carbon Nanotubes*, Vol. 111, Springer-Verlag Berlin, Berlin 2008, 13.
- [11] S. T. Huxtable, D. G. Cahill, S. Shenogin, L. P. Xue, R. Ozisik, P. Barone, M. Usrey, M. S. Strano, G. Siddons, M. Shim, P. Keblinski, *Nat. Mater.* 2003, 2, 731.
- [12] W. Lin, K. S. Moon, C. P. Wong, *Adv. Mater.* 2009, 21, 2421.

- [13] a) R. S. Prasher, X. J. Hu, Y. Chalopin, N. Mingo, K. Lofgreen, S. Volz, F. Cleri, P. Keblinski, *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 105901. b) Y. Chalopin, N. Mingo, S. Volz, *J. Appl. Phys.*, 2009, 105, 84301.
- [14] Y. L. Li, I. A. Kinloch, A. H. Windle, *Science* 2004, 304, 276.
- [15] L. J. Ci, J. B. Bai, *Adv. Mater.* 2004, 16, 2021.
- [16] M. Bozlar, F. Miomandre, J. B. Bai, *Carbon* 2009, 47, 80.
- [17] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* 1997, 388, 257.
- [18] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Nakamura, *J. Phys.-Condes. Matter* 1995, 7, L129.
- [19] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Macromolecules* 2006, 39, 5194.
- [20] P. M. Ajayan, J. M. Tour, *Nature* 2007, 447, 1066.
- [21] J. Zhu, J. D. Kim, H. Q. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera, *Nano Lett.* 2003, 3, 1107.
- [22] X. H. Peng, S. S. Wong, *Adv. Mater.* 2009, 21, 625.
- [23] E. T. Thostenson, T. W. Chou, *Carbon* 2006, 44, 3022.
- [24] S. Shaikh, L. Li, K. Lafdi, J. Huie, *Carbon* 2007, 45, 2608.
- [25] D. G. Cahill, S. M. Lee, T. I. Selinder, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 5783.
- [26] Y. Benveniste, *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 2840.
- [27] D. Y. Cai, M. Song, *Carbon* 2008, 46, 2107.
- [28] S. B. Kharchenko, J. F. Douglas, J. Obrzut, E. A. Grulke, K. B. Migler, *Nat. Mater.* 2004, 3, 564.
- [29] K. W. Putz, M. J. Palmeri, R. B. Cohn, R. Andrews, L. C. Brinson, *Macromolecules* 2008, 41, 6752.

## 5.1.2 Supporting Information

### 5.1.2.1 Table 1. Thermal properties and DSC measurements of Epoxy/CNT nanocomposites at 20 °C

CNT [wt%]	$\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	$\alpha$ [mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Cp (LFA) [J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Cp (DSC) [J.g <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> ]	Tg [°C]
0	1.12	0.13	1.33	1.21	74
0.06	1.09	0.15	1.36	1.53	70

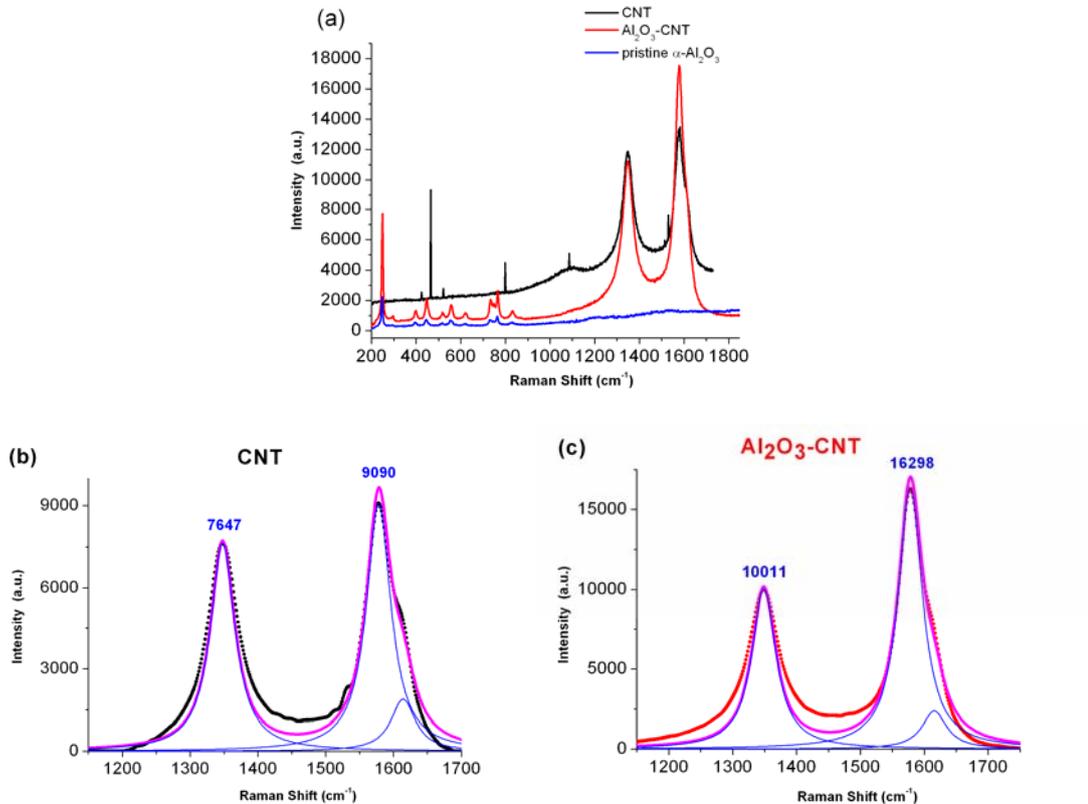
0.1	1.11	0.17	1.43	1.25	68
0.2	1.11	0.16	1.32	1.35	71
0.4	1.06	0.15	1.40	1.46	67
0.5	1.11	0.17	1.41	1.39	67
0.6	1.10	0.18	1.25	1.29	68
0.7	1.11	0.19	1.25	1.36	70
0.85	1.10	0.24	1.37	1.33	64
1	1.11	0.23	1.28	1.36	110
1.5	1.10	0.25	1.40	1.32	96

Cp (LFA) column refers to specific heat measurements with the LFA apparatus by employing a comparative method based on a differential identification of a known standard sample of alumina. The Cp (DSC) column indicates the measurements obtained by a Diamond Perkin Elmer DSC machine. However, TCs were calculated considering Cp values measured by DSC rather than the ones obtained by the LFA 447 method, which slightly overestimated the values.

**5.1.2.2 Table 2. Thermal properties and DSC measurements of Epoxy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT nanocomposites at 20 °C**

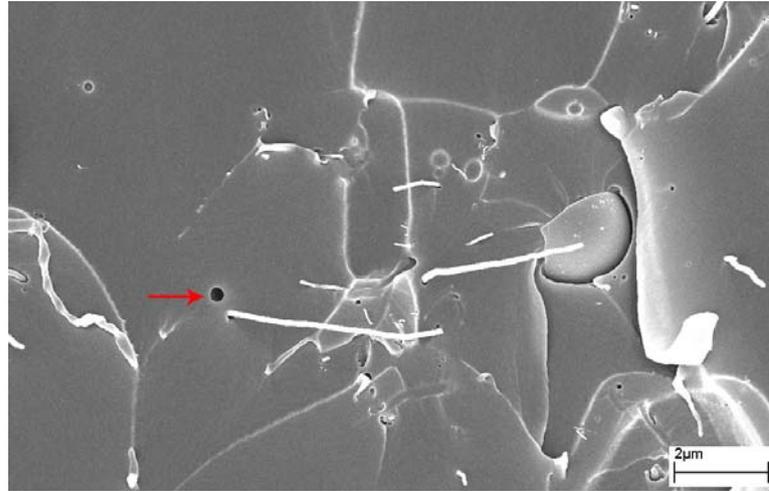
CNT [wt%]	$\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	$\alpha$ [mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Cp (LFA) [J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Cp (DSC) [J.g <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> ]	Tg [°C]
0	1.12	0.13	1.33	1.21	74
0.02	1.13	0.14	1.44	1.39	70
0.04	1.15	0.20	1.35	1.15	71
0.06	1.17	0.20	1.21	1.25	72
0.10	1.10	0.22	1.46	1.39	69
0.16	1.09	0.28	1.56	1.32	71
0.2	1.13	0.17	1.11	1.29	98
0.36	1.13	0.18	1.24	1.26	120
0.42	1.13	0.18	1.27	1.29	89

### 5.1.2.3 Raman spectroscopy

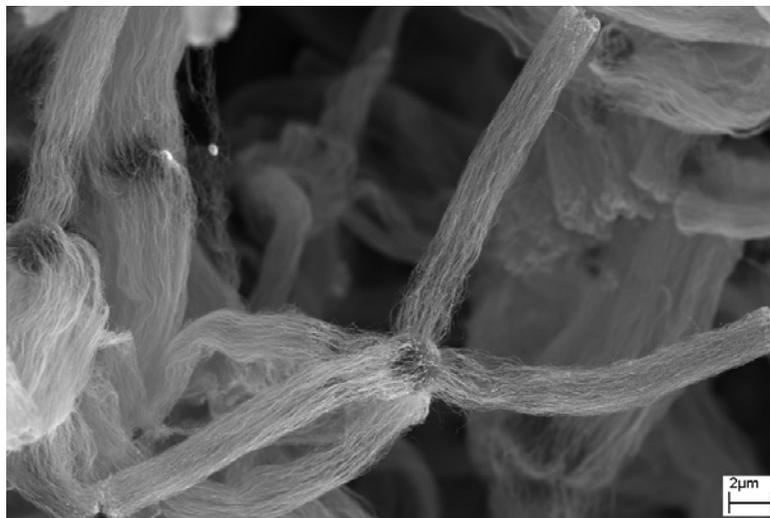


**Figure S1.** Raman spectra of CNTs, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs and pristine α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. (a) For CNT based materials, the disorder-induced D-band (sp<sup>2</sup>-hybridized carbon materials) is clearly visible at 1350 cm<sup>-1</sup>. The graphite-like G band corresponding to in-plane tangential mode of two carbon atoms in a graphene unit cell, is identified around 1580 cm<sup>-1</sup>. Note that the sharp peaks below 1350 cm<sup>-1</sup> are not representative of CNTs. They are only due to diffusion of the silica substrate (microscope slide) where CNT were deposited for analysis. The Raman spectrum of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT hybrids is determined by the weight modulated sum of the spectra of each component. Therefore, the presence of alumina is justified by the Raman lines below 900 cm<sup>-1</sup> in accordance with reference 18. (b-c) Spectral noises and background broadband deformations from pristine CNT spectrum are removed with the Savitzky-Golay smoothing procedure. Peak fitting under Lorentzian function for D and G-bands indicates intensity ratios I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> equal to 0.84 and 0.61, for CNT and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT, respectively. This shows that the CNTs grown on alumina microparticles have better graphitization rate than the pristine ones.

#### 5.1.2.4 SEM analyses



**Figure S2.** SEM image of the fracture surface of epoxy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT composite loaded at 0.2 wt%. The alumina particle is partly visible with surrounding CNTs. Note that some CNTs are pulled off from the alumina particles and others are not visible because the image represents a fracture surface of the composite, broken in liquid nitrogen. The metallization process of the fractured surface for SEM observations explains also the fact that CNTs are detached from the surface of the ceramic particle. An air bubble, with an average diameter of 3 nm is visible, as represented with a red arrow.



**Figure S3.** SEM image of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT hybrids with high CNT density. Fillers with such a configuration yield composites with lower TC than the ones from Fig. 1. Ultimately, in these fillers CNT wt% becomes so large that they tend to aggregate into wide bundles, which breaks the percolation.

## 6 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la fabrication de nanocomposites avec des performances optimales requiert la maîtrise de certaines techniques spécifiques. En particulier, la dispersion des renforts dans une matrice polymère est un paramètre clé. A ce sujet, nous avons développé des protocoles spécifiques permettant d'obtenir une dispersion homogène des renforts.

En termes de propriétés électriques des nanocomposites, nos travaux montrent certaines limitations lors de l'utilisation de CNT ou de renforts hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT dans une matrice polymère. D'une part en régime continu, les niveaux de conductivité électrique obtenus ne sont pas suffisamment élevés par rapport à certaines études citées dans la littérature. Nos études en régime alternatif ont révélé une forte dépendance en fréquence des différents paramètres diélectriques.

Par conséquent, nous avons été amenés à agir au niveau de la structure des CNTs. Une alternative proposée consiste à contrôler la morphologie des structures hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT. Les propriétés électriques et thermiques de ces renforts hybrides varient sensiblement suivant l'organisation des CNTs à la surface de la particule micrométrique d'alumine.

Ainsi, notre étude sur les phénomènes de transports thermiques dans les nanocomposites utilisant différents types de renforts a mis évidence le rôle déterminant de la structuration des CNTs à l'aide d'une particule céramique. Une telle architecture favorise la conduction thermique et permet donc d'atteindre des niveaux de conductivité élevés à des fractions massiques en CNTs très faibles.

Les résultats obtenus dans ce chapitre mettent en évidence un besoin capital à agir au niveau de l'interface matrice/renfort pour améliorer les propriétés multifonctionnelles des nanocomposites. La modification de surface des CNTs est une solution que nous avons envisagée dans le chapitre 3. En effet de nombreuses études ont formellement démontré à partir d'études numériques et expérimentales que la fonctionnalisation des CNTs pouvait améliorer les performances électriques, thermiques ou mécaniques des nanocomposites à base de CNTs<sup>[131, 132]</sup>. En effet, les CNTs en contact avec la matrice polymère sont sujets à des phénomènes physico-chimiques de diverses natures. D'une part, une bonne adhésion entre la matrice et le renfort est un

paramètre fondamental qui implique des actions chimiques pour favoriser la cohésion entre ces deux éléments. D'autre part, la superposition et les grandes aires de contacts entre les CNTs<sup>[133]</sup> introduits dans la matrice polymère sont sources de résistances de contacts<sup>[134]</sup> qui peuvent atteindre plusieurs M $\Omega$ .

C'est dans cette optique et dans le but d'améliorer les propriétés multifonctionnelles des nanocomposites que nous proposons de déposer un film polymère conducteur électronique à la surface des CNTs. Ce thème sera abordé au prochain chapitre.



# Chapitre III

Les nanohybrides

nanotubes de carbone-

polymère conducteur

électronique



## ***Introduction***

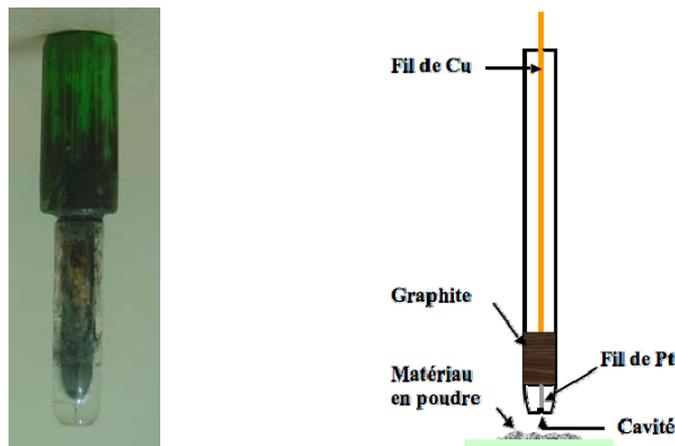
Dans ce dernier chapitre sera abordée la seconde partie de ce travail de recherche qui consiste en la modification de surface des CNTs. Nous présentons les solutions proposées pour tenter de répondre aux limitations rencontrées au chapitre précédent du point de vue des caractéristiques multifonctionnelles des nanocomposites. En effet, les propriétés finales du matériau composite polymère-CNT sont fortement liées aux phénomènes à l'interface matrice/renfort. C'est pourquoi, il est nécessaire d'agir au niveau de la surface des CNTs.

Nous décrivons dans ce chapitre les méthodes électrochimiques développées pour fonctionnaliser les CNTs à l'aide de ECPs. Pour ce faire, notre choix s'est rapidement orienté vers une voie électrochimique plutôt qu'une oxydation chimique. En effet, comme nous l'avons indiqué au chapitre 1 (section 4.1.1.2), l'électrochimie présente de nombreux avantages. Elle est adaptée pour déposer des couches fines de ECPs sur des substrats. De plus, elle permet aussi bien de synthétiser que de caractériser le polymère électrodéposé. Finalement, c'est une technique permettant de contrôler précisément l'épaisseur de la couche de polymère électrogénéré.

La première partie décrit les techniques employées et les résultats obtenus en utilisant une microélectrode à cavité. Il s'agit simplement de déposer une certaine épaisseur de ECP à la surface des MWNTs. Ces travaux nous ont permis de contribuer à la rédaction d'un ouvrage paru en juin 2009. Dans la seconde partie, nous présentons l'efficacité de ce dispositif pour préparer des nanohybrides CNT/Poly(N-méthylpyrrole) avec des morphologies contrôlées. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Carbon*, en septembre 2008. Finalement, la troisième partie traite de la mise au point de techniques électrochimiques spécifiques que nous avons développées pour contrôler l'épaisseur de la couche de Ppy déposée de manière homogène à la surface des CNTs.

## 1 Utilisation d'une microélectrode à cavité pour l'élaboration de nanohybrides à base de CNT et de polymère conducteur électronique

Les nanohybrides de type CNT-Ppy ont été élaborés pour la première fois par Windle et al. en utilisant une méthode électrochimique<sup>[135]</sup>. Depuis de nombreux développements et méthodes de synthèse ont été proposés. Cependant, l'élaboration d'hybrides avec des morphologies contrôlées et homogènes de manière reproductible n'a pas vraiment vu le jour, principalement à cause des caractéristiques géométriques de l'électrode de travail. Pour répondre à cette question, nous avons utilisé pour la première fois une microélectrode à cavité (CME)<sup>[136-138]</sup>.



**Figure 60.** Photo et schéma technique<sup>[139]</sup> de la microélectrode à cavité fournie par le réseau UMEC du CNRS.

Dans cette première partie, nous présentons nos résultats obtenus pour la fabrication de nanomatériaux en utilisant la CME. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication<sup>[140]</sup> sous forme de chapitre dans le livre intitulé *Microélectrode à cavité*, paru en juin 2009, sous le numéro : ISBN 9782862725000. Les coauteurs de ce chapitre intitulé « Utilisation de la microélectrode à cavité pour l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites à base de polymères conducteurs électroniques », sont **Fabien Miomandre, Pierre Audebert, Michael Bozlar, Jinbo Bai**.

Ce chapitre rapporte plus précisément l'utilisation de la CME pour élaborer des nanomatériaux combinant des ECPs avec des CNTs et des nanoparticules de silice.

## 1.1 Nanohybrides CNT-poly(*N*-méthyl)pyrrole

### 1.1.1 Propriétés de la microélectrode à cavité

La microélectrode à cavité présente un intérêt certain pour la réalisation de ce type de nanohybrides, du fait du confinement qu'elle impose par rapport à une électropolymérisation réalisée sur une électrode millimétrique. L'accessibilité réduite du monomère vis-à-vis de l'électrode limite la croissance du polymère à l'interface avec la surface des CNTs, électriquement connectée aux parois de la cavité. On peut ainsi empêcher la croissance de nodules d'ECPs indépendants des CNTs au cours de l'électropolymérisation. D'autre part, l'utilisation de techniques pulsées permet de restreindre fortement la durée de polymérisation afin de réaliser des épaisseurs nanométriques de ECPs à l'interface conductrice. Enfin, la CME permet un contrôle in-situ de la couche formée simplement en remplaçant le milieu de synthèse contenant le monomère électropolymérisable par un milieu qui en est dépourvu : on caractérise ainsi les propriétés (électroactivité, épaisseur) du nanohybride sitôt que celui-ci a été formé.

### 1.1.2 Protocole de synthèse en microélectrode à cavité

Les observations de la figure 1, effectuées au microscope électronique à balayage muni d'un canon à émission de champ (FESEM) représentent un tapis de CNTs avec leurs caractéristiques (longueur : 100  $\mu\text{m}$ , diamètre :  $\sim 100$  nm).

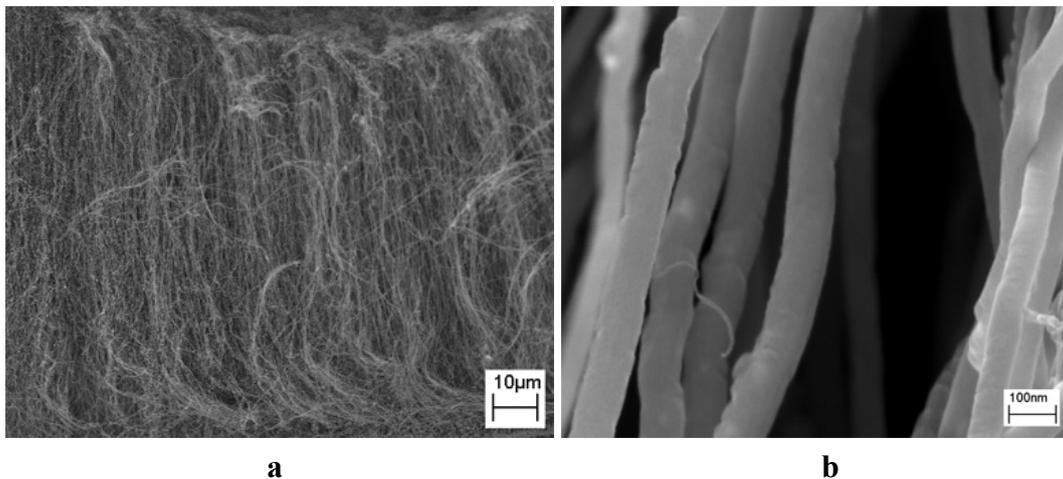
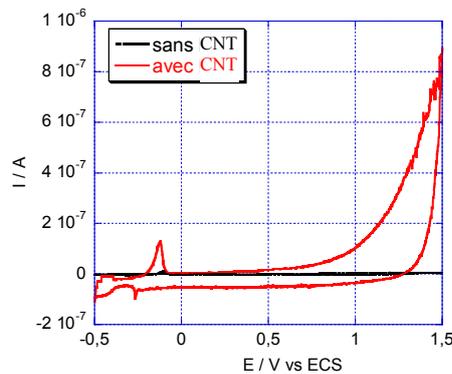


Figure 1 : Observations FESEM d'un tapis de CNT :  
a) agrandissement faible ; b) agrandissement élevé.

La CME est mise en contact avec une solution aqueuse de perchlorate de lithium 0.5 M dans une cellule à 3 électrodes, comprenant une ECS (électrode de référence) et une électrode de platine (électrode auxiliaire). Le remplissage de la cavité est contrôlé par l'enregistrement de la voltammétrie cyclique avant et après introduction des CNTs (cf. figure 2). Le monomère (N-méthylpyrrole) est ensuite introduit dans la solution (concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  M). L'électropolymérisation est réalisée soit de manière potentiodynamique (1 cycle entre -0,5 et +0,9 V à  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ) soit par application d'un pulse de -0,5 à +0,9 V pendant 1 s. Les caractéristiques électrochimiques du film sont ensuite contrôlées en remplaçant la solution contenant le monomère par une solution d'électrolyte seule et en enregistrant une nouvelle voltammétrie après rinçage des électrodes (figure 3), qui sera décrite dans le paragraphe 1.1.3.



*Figure 2 : Voltammogramme en l'absence et en présence de CNTs dans la cavité, en présence d'une solution aqueuse de perchlorate de lithium ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).*

Enfin, les nanohybrides sont récupérés par sonication dans le THF pendant 15 à 20 minutes. Les clichés de microscopie peuvent être réalisés par évaporation d'une goutte de suspension des nanohybrides dans le THF sur la grille du microscope (cf. § 1.1.3)

### ***1.1.3 Caractérisation des nanohybrides***

La figure 3 montre le voltammogramme obtenu après synthèse du nanohybride par application d'un pulse de 1 s : on observe la réponse redox réversible du ECP pour un potentiel de +0.15 V vs. ECS.

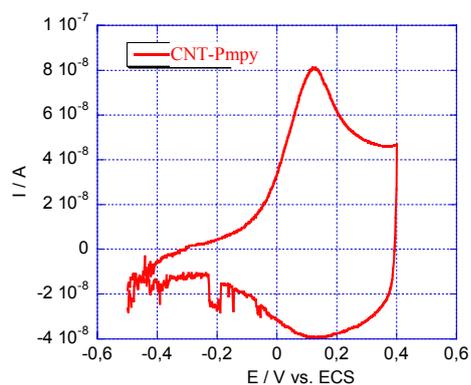
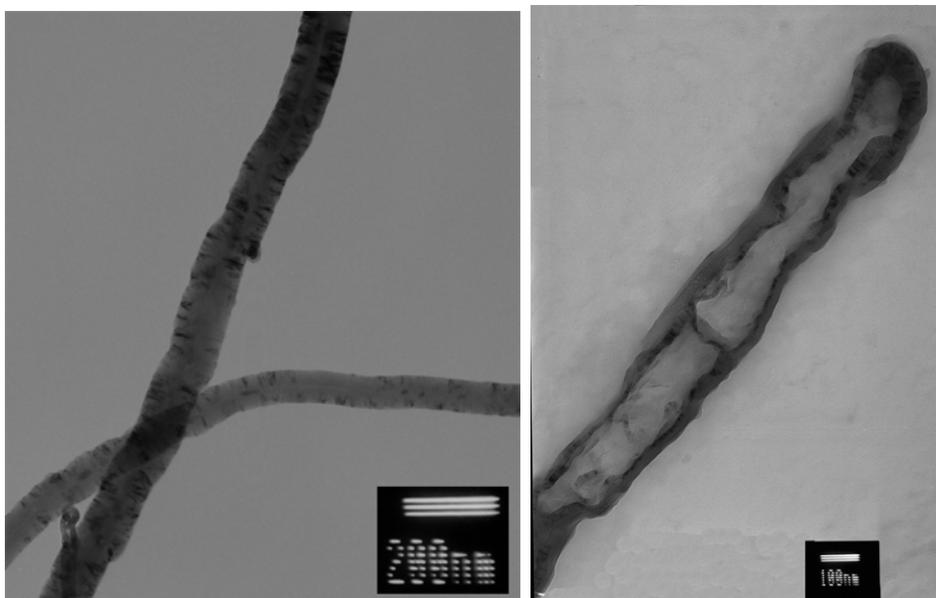


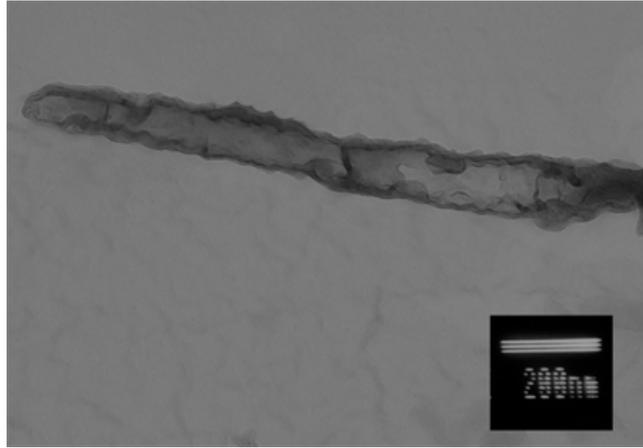
Figure 3 : Voltammogramme réalisé pour un dépôt de Pmpy sur CNT dans la CME en milieu aqueux à partir d'un pulse de potentiel pendant 1 s ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ).

La figure 4 montre les clichés TEM des nanohybrides obtenus. On observe grâce au contraste l'enrobage uniforme des CNTs par une couche de poly(N-méthylpyrrole) (Pmpy), avec une épaisseur un peu plus importante au niveau de la pointe des nanotubes.



(a)

(b)



(c)

Figure 4 : Clichés TEM des nanohybrides CNT-Pmpy obtenus par électropolymérisation dans la CME : (a) CNTs seuls ; (b) pulse de 1 s ; (c) 1 cycle entre -0,5 et +0,9 V à  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Compte tenu des dimensions initiales des CNTs (100 nm de diamètre pour environ 100  $\mu\text{m}$  de longueur), il est possible de déduire du diamètre final du nanohybride l'épaisseur moyenne du dépôt de ECP sur la surface du CNT, soit dans notre cas environ 45 nm. On observe également une épaisseur plus importante au niveau de la pointe du nanotube, probablement du fait de lignes de courants plus denses dans cette zone.

Ainsi, l'utilisation de la microélectrode à cavité permet de réaliser de manière optimale des dépôts de ECP à la surface de nanotubes de carbone en minimisant la croissance du polymère en dehors des nanotubes. La méthode permet également de contrôler directement après l'électrosynthèse la présence du ECP et son taux de dopage.

## 1.2 Conclusion

L'étude publiée dans l'ouvrage intitulé *Microélectrode à cavité*<sup>[140]</sup> illustre l'intérêt que peut présenter la CME dans l'élaboration et la caractérisation de nanohybrides comportant un composant électroactif.

Cette première partie nous a démontré que l'utilisation de la CME dans un dispositif classique d'électrochimie permet de déposer des couches de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur à la surface des CNTs.

Notre second objectif consiste désormais à réduire à quelques nanomètres seulement l'épaisseur de la couche de polymère déposée. En effet, la plupart des résultats cités dans la littérature montrent des épaisseurs de plusieurs dizaines de nanomètres<sup>[141, 142]</sup>.

## ***2 Utilisation de la CME pour déposer des films de polymères de quelques nanomètres d'épaisseurs à la surface des CNTs***

Dans cette partie, nous exposons les résultats de nos travaux de recherche visant à apporter de l'originalité à la communauté scientifique. Il s'agit plus exactement de démontrer qu'il est tout à fait possible de déposer une couche homogène, et seulement de quelques nanomètres d'épaisseur de ECP sur des CNTs. Le polymère utilisé dans cette étude est le poly(N-méthylpyrrole).

Cette étude a été publiée en septembre 2008 sous forme d'article intitulé : « Electrochemical synthesis and characterization of carbon nanotube/modified polypyrrole hybrids using a cavity microelectrode ». Les coauteurs de cette publication sont : **Michael Bozlar, Fabien Miomandre, Jinbo Bai**. Les références correspondantes sont : *Carbon* 2009, 47, 80.

Nous présentons ci-dessous ces travaux tels qu'ils ont été publiés. Les références bibliographiques citées dans cette partie sont indépendantes de celles du manuscrit global.

### **ABSTRACT**

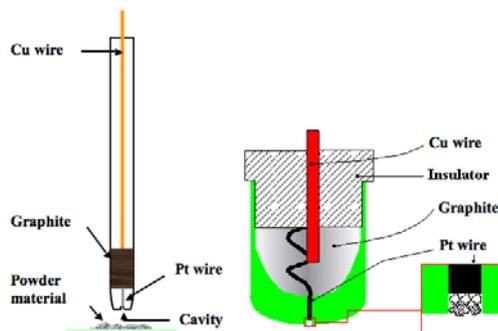
A cavity microelectrode (CME) was used to perform an electrochemical synthesis of hybrid materials made of carbon nanotubes (CNTs) and conducting polymers. The confinement of the CME is used to produce a uniform nanometric coating of an electronically conducting polymer such as poly(N-methylpyrrole) (Pmpy) on multiwalled carbon nanotubes. The CME also allows easy characterization of the presence of the polymer layer on the surface of the CNTs by cyclic voltammetry. Transmission electron microscopy allowed us to measure the thickness and confirm the homogeneity of the Pmpy coating around the CNTs. Finally Raman spectroscopy brings additional information on the electrogenerated hybrid materials.

### ***2.1 Introduction***

Hybrid materials constituted from CNTs and electronically conducting polymer (ECP) have been extensively studied these last years, mainly because of their wide potential applications, from supercapacitors to biochips, including gas sensors [1-5]. In most cases, the effective electrical conductivity of the hybrid is enhanced compared to the conductivity of the conducting polymer alone, but is lower than the conductivity of CNTs [6, 7]. Our motivation for the present research started with the necessity to address the three following issues. The first one concerns the need to reduce electrical contact resistance between CNTs (used as fillers) in a thermoplastic or thermoset polymer matrix [8]. Secondly, we are interested in improving the mechanical properties of the CNT/polymer matrix interface [9]. The last issue is justified by achieving a biocompatibility of the CNTs (because of their eventual toxicity). In this work, we focused on Pmpy as an example of stable electroactive layer for nanotubes [10].

Most of CNT/ECP hybrids are synthesized by using conventional chemical oxidative polymerization techniques, especially for CNT/Polypyrrole hybrids, as used for the elaboration of ECPs for about 25 years [11]. However, the generation of hybrids with stable and controlled structure, such as “core-shell” ones, requires an adequate dispersion of the CNTs in the synthesis medium. This was obtained mainly by the micro or miniemulsion polymerization or the use of surfactants [12-15]. Another way to generate well defined structures of CNT/Polypyrrole hybrids is the application of radiations [16]. Besides chemical polymerization approaches, electrochemical routes are often applied to obtain ECPs, but much less frequently in the case of CNT/ECP hybrids [17-19]. However, electropolymerization presents several advantages over oxidative chemical methods, among which a better control of the thickness of the electrodeposited layer through the injected charge and the absence of purification steps after the synthesis. A challenge is to limit the electropolymerization outside the CNTs resulting in a disordered incorporation of the CNTs in the ECP matrix, which often occurs when starting from a dispersion of the CNTs in the monomer containing electrolyte solution. Controlled structure hybrids can be obtained for example when performing the electrodeposition on a well aligned CNT array [18, 20] or by using a surfactant as the supporting electrolyte to favor the electropolymerization on the CNT surface [19]. Recently an electrochemically induced deposition method of the CNTs on ITO electrode was described [21], which constitutes an interesting way to confine the CNTs on the location where electropolymerization takes place. We propose here an alternative

solution to this issue by using the CME sketched in Fig. 1. This electrode was first described by Cha et al. [22] and later developed on the one hand by Vivier for conducting polymers [23, 24], battery materials [25] and on the other hand by Chen [26] for molten salt applications. It is especially designed to deal with small amounts of materials, but the main interest in our case comes from the confinement of the CNTs in a very small volume close to the electrode surface, thus favouring the polymer deposition on the CNT surface, while this is much more difficult to achieve with conventional millimeter-size electrode. This makes it possible to avoid the use of surfactants, which may influence the properties of the electrogenerated hybrid material. Moreover, thanks to pulse electrochemical techniques, very thin layers of conducting polymers can be coated homogeneously onto the surface of CNTs in a one-step easy method that could be successfully scaled up to continuous coating processes.

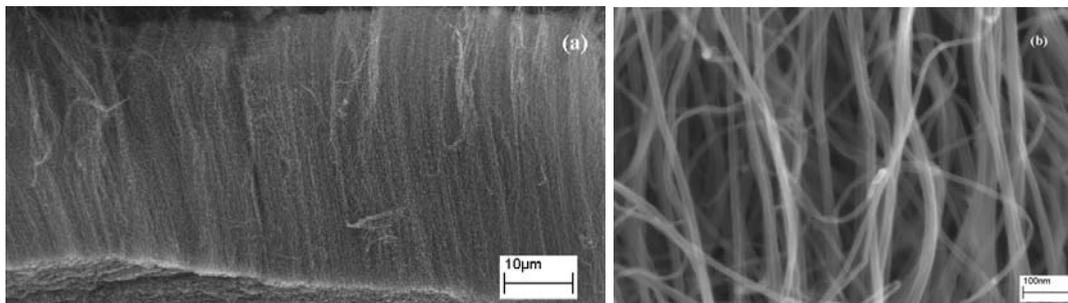


*Fig. 1 - Scheme of the cavity microelectrode used for electropolymerization.*

## **2.2 Experimental**

### **2.2.1 Materials**

The CNTs used in the present work have been obtained by chemical vapor deposition. A mixture of xylene,  $C_8H_{10}$  (as carbon source) and ferrocene,  $Fe(C_5H_5)_2$  (as catalyst source) with concentration of ( $0.1 \text{ g mL}^{-1}$ ) was injected into a reactor at  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , during about 10 minutes. The CNT growth was performed on a  $SiO_2$  substrate. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) reveals a carpet of aligned and clean multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) obtained using this method (Fig. 2). N-methylpyrrole monomer with purity 98 % and lithium perchlorate salt ( $LiClO_4$ ) were purchased from Aldrich.



*Fig. 2 - FESEM images of pristine CNT carpet: (a) low magnification, (b) high magnification.*

### **2.2.2 Electrochemistry**

Raw MWCNT carpets are disaggregated by a mortar and pestle. This preliminary phase promotes the CNT dispersion in the CME. Then, using the CME as a pestle, CNTs are inserted into the cavity (dimensions: ca. 15 by 30 μm). The electrochemical measurements were performed using an EGG Princeton Applied Research PAR273 Potentiostat/Galvanostat electrochemical workstation, with a three-electrode cell at room temperature. Hence, the CME was involved as the working electrode in an aqueous solution of lithium perchlorate (0.5 M); a platine wire and an Ag|AgCl wire were used as the counter and reference electrodes respectively. The presence of CNTs within the CME is confirmed by the cyclic voltammograms in Fig. 3a. Afterwards, the monomer (N-methylpyrrole) was injected into the solution (concentration  $10^{-2}$  M). Electropolymerization was achieved following two procedures. In the first one, we carried out classical cyclic voltammetry methods (1 cycle from 0 V to +1.2 V with a scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) and in the second one, we applied an electrochemical pulse (0 V to +1.2 V for 0.5 s). Then, the electrochemical features of the Pmpy coating are identified by substituting the solution containing the monomer by a pure electrolyte solution and applying 1 cycle from -0.6 V to +0.6 V with a scan rate of  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (Fig. 3b). Ultimately, the hybrids are collected by sonication in tetrahydrofuran (THF) for 20 minutes at 45 kHz. Observations and analyses are carried out by evaporating a droplet of the hybrids suspending in the previous solution onto a copper grid (with randomly perforated carbon tape) (Agar Scientific).

### ***2.2.3 Other characterization***

Pristine CNT carpets were observed using FESEM (LEO 1530 Gemini operated at 5 kV). The morphology and the structure of the CNT/Pmpy hybrids were analyzed with Transmission electron microscopy (TEM) (FEI Tecnai G2). In-situ Raman spectroscopy was performed using a microspectrometer Labram, Jobin Yvon with a resolution:  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

## ***2.3 Results and discussion***

### ***2.3.1 Electrochemistry***

The electrochemical features of the CNT/Pmpy hybrid are displayed in Fig. 3. The Fig. 3a shows the residual currents recorded without monomer, respectively in presence and absence of CNTs. The increase of the electroactive area results in a slightly higher current when CNTs are introduced in the CME. Once the electropolymerisation performed, the electroactivity of the electrogenerated polymer appears on the cyclic voltammograms of Fig. 3b, recorded after substituting the monomer containing solution by a pure electrolyte one. The comparison with cyclic voltammogram of pure Pmpy powder synthesized under similar conditions in the CME but without CNTs shows very similar features: in particular the peak potential for the redox process converting the polymer from the neutral reduced form into the conducting oxidized one is almost the same (ca. 0.38 vs. 0.4 V). This shows that the conjugation length in the Pmpy layer in the hybrid is not altered by the presence of CNTs compared to pure Pmpy. The reversibility of the doping process is also fully maintained in the hybrid. The cyclic voltammogram of Pmpy electrosynthesized on a conventional Pt electrode and cycled in the CME also exhibits the same features, demonstrating that the use of the CME for electropolymerization has no influence on the polymer electroactivity.

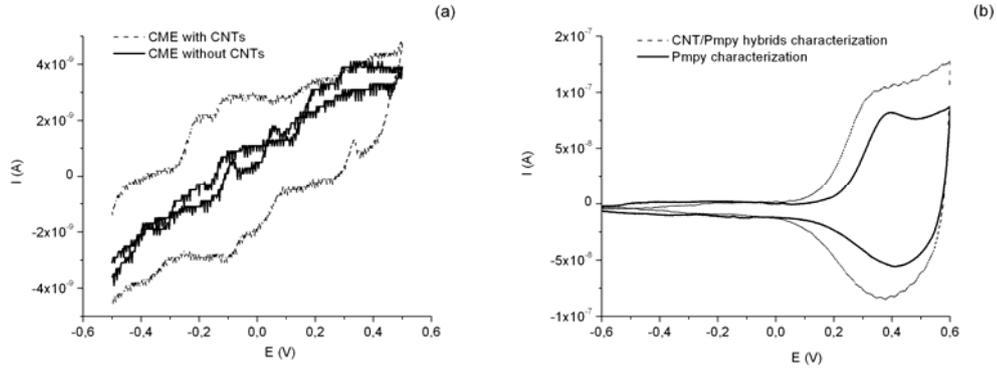


Fig. 3 – (a) Cyclic voltammograms showing residual currents in the electrolyte solution without monomer (scan rate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). (b) Cyclic voltammograms of the CNT/Pmpy hybrids, and Pmpy characterizations (scan rate:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ).

The doping level  $\delta$  of the ECP can be estimated from the following equation, assuming an electropolymerization yield of 100 %:

$$\delta = \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r}, \quad (1)$$

where  $Q_r$  ( $Q_r = 490 \text{ nC}$ ) and  $Q_s$  ( $Q_s = 4.5 \text{ } \mu\text{C}$ ) correspond to the redox and synthesis charges respectively [11]. In our case,  $\delta$  has a value about 0.25 which is in accordance with usual values for doped polypyrrole.

As the volume of the cavity is about  $1.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ , this implies a material mass (CNTs) of approximately 15 ng assuming a volume filling rate of 50%. Knowing the average dimensions of the CNTs (average diameter: 15 nm; average length: 45  $\mu\text{m}$ ) and their density ( $1.87 \text{ g cm}^{-3}$ ), we can evaluate the corresponding area of the CNTs inserted into the CME to be roughly equal to ca.  $2 \text{ mm}^2$ . Therefore, if we neglect the side-wall surface of the cavity non-in contact with the CNTs, we can estimate the value of the synthesis charge to ca.  $200 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ . In general, the thickness of a polypyrrole coating on the surface of an electrode is related to the synthesis charge  $Q_s$  and the surface of the electrode  $A$ , as follows [11]:

$$\ell_{/\mu\text{m}} \cong 4 \left( \frac{Q_s}{A} \right)_{/\text{C.c.m}^{-2}}, \quad (2)$$

which leads to a thickness of ca. 0.8 nm. This value is certainly much lower than the actual thickness. Indeed, the area has been overestimated by ignoring the non connected nanotubes as well as those within entanglements. Nevertheless, the order of magnitude of the coating thickness is nanometric, as confirmed by electron microscopy.

### 2.3.2 TEM

TEM images of the produced hybrids (Fig. 4) show clearly the location of the Pmpy coating on the CNT walls. The average thickness of the amorphous polymer layer is 1.5 nm. We can mention that the coating thickness is slightly higher at the edge and at some irregular areas (if any) of the CNT, probably because these edges or defects promote higher current areas for electropolymerization and thus act as favored nucleation sites. A detailed analysis of the TEM images shows a significant difference in the structure of the Pmpy film depending on the synthesis method employed. In comparison with cyclic voltammetry, the pulse technique has shown its ability to improve the regularity and homogeneity of the coating. Such results demonstrate the ability of the CME to produce reliable and very thin coatings of ECP on CNTs.

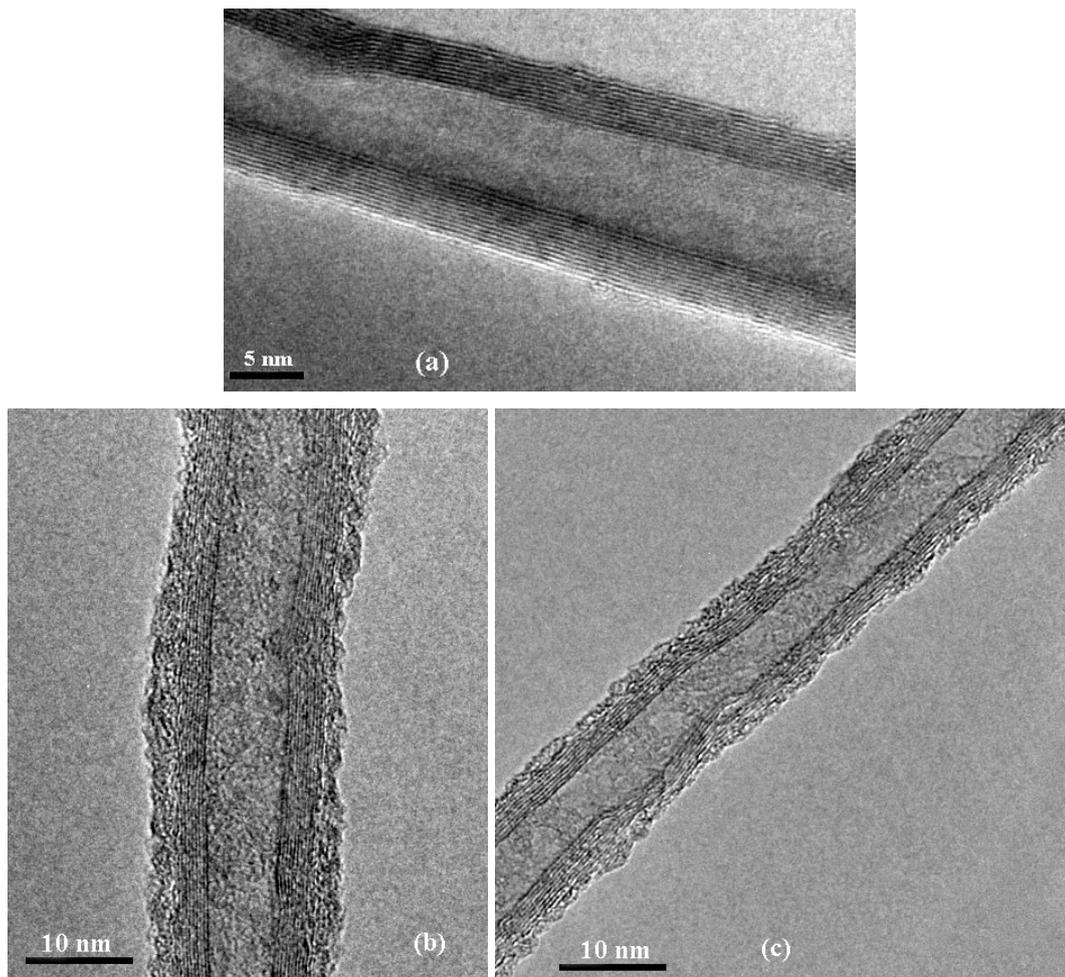
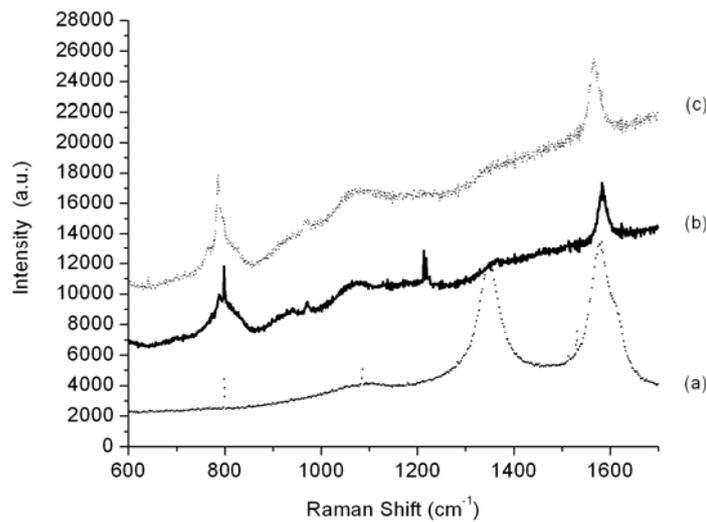


Fig. 4 - Raman spectroscopy of pristine MWCNTs (a) and CNT/Pmpy hybrids obtained using two different methods: pulse for 0.5 s (b), cyclic voltammetry (c). Fig. 4 - TEM

*images of a pristine MWCNT (a), two crossing CNT/Pmpy hybrids obtained by electropolymerization: 0.5 s pulse (b) and cyclic voltammetry (c).*

### 2.3.3 Raman spectroscopy

The Fig. 5 shows the Raman spectra of the different materials studied in this work. The MWCNTs are identified by their two characteristic peaks: the D band (disordered  $sp^2$  band) at around  $1350\text{ cm}^{-1}$ , and the G band (atomic motions in the graphene plane) at around  $1580\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 5a).



*Fig. 5 - Raman spectroscopy of pristine MWCNTs (a) and CNT/Pmpy hybrids obtained using two different methods: pulse for 0.5 s (b), cyclic voltammetry (c).*

The spectra obtained for CNT/Pmpy hybrids (synthesized by cyclic voltammetry and potential pulse) are in accordance with previous works [15, 27]. Especially, the broad peaks due to the CNT graphene sheets (D and G modes, see Fig. 5a) are hidden in presence of the coating layer (see Fig. 5b-c). Independently on the synthesis method, the spectra reveal specific peaks due to CNT/Pmpy hybrids. The C=C backbone stretching is observed at  $1580\text{ cm}^{-1}$ , and the antisymmetrical C-H in-plane deformation at  $1210\text{ cm}^{-1}$  (it is shifted to  $1400\text{ cm}^{-1}$  in the case of cyclic voltammetry). The symmetrical C-H in-plane deformation is represented by the peak at  $1065\text{ cm}^{-1}$ . We assume that the peak at  $970\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the quinoidic polaronic structure, associated with the polymer doping. The broad bands below  $900\text{ cm}^{-1}$  are due to diffusion of silica of the glass substrate around the electrode.

In the meantime, we have also reproduced the spectra corresponding to pristine Pmpy prepared electrochemically in aqueous LiClO<sub>4</sub>. In this latter case, we note the presence of peaks at 1370 cm<sup>-1</sup> (ring stretching) and 1580 cm<sup>-1</sup> (C=C backbone stretching). Peaks recorded at 1000 cm<sup>-1</sup> and 1150 cm<sup>-1</sup> are characteristic of C-H in-plane deformation. A peak at 680 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the symmetric stretching mode of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> dopants.

## **2.4 Conclusions**

A simple method is reported for coating the surface of CNTs with thin layer of conducting polymer (poly N-methylpyrrole) by electropolymerization using a CME. This electrode provides appropriate confinement allowing localization of the polymer coating at the CNT surface, without any additive (surfactant). The results reveal the production of high-quality CNT/Pmpy hybrids with uniform coverage of the nanotube. Moreover, this work shows an innovative way to modify precisely the surface of CNTs and especially those with small diameters, whereas previous studies used mainly large diameter CNTs. To overcome the problem of the small amounts of material obtained with such a method, we are currently developing a new experimental setup based on the same concept, but likely to produce larger amounts of similar hybrids to reinforce conventional polymer matrix.

## **REFERENCES**

- [1] Baibarac M, Gomez-Romero P. Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: From fancy materials to functional applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2006;6(2):289-302.
- [2] An KH, Jeon KK, Heo JK, Lim SC, Bae DJ, Lee YH. High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002 Aug;149(8):A1058-A62.
- [3] Hughes M, Chen GZ, Shaffer MSP, Fray DJ, Windle AH. Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole. *Chemistry of Materials*. 2002 Apr;14(4):1610-3.
- [4] Xu Y, Jiang Y, Cai H, He PG, Fang YZ. Electrochemical impedance detection of DNA hybridization based on the formation of M-DNA on polypyrrole/carbon nanotube modified electrode. *Analytica Chimica Acta*. 2004 Jul;516(1-2):19-27.

- [5] Philip B, Xie JN, Chandrasekhar A, Abraham J, Varadan VK. A novel nanocomposite from multiwalled carbon nanotubes functionalized with a conducting polymer. *Smart Materials & Structures*. 2004;13(2):295-8.
- [6] Peng C, Jin J, Chen GZ. A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*. 2007 Dec;53(2):525-37.
- [7] Pumera M, Smid B, Peng XS, Golberg D, Tang J, Ichinose I. Spontaneous coating of carbon nanotubes with an ultrathin polypyrrole layer. *Chemistry-a European Journal*. 2007;13(27):7644-9.
- [8] Li CY, Thostenson ET, Chou TW. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*. 2007 Nov;91(22).
- [9] Ajayan PM, Schadler LS, Giannaris C, Rubio A. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness. *Advanced Materials*. 2000;12(10):750-+.
- [10] George PM, Lyckman AW, LaVan DA, Hegde A, Leung Y, Avasare R, et al. Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics. *Biomaterials*. 2005 Jun;26(17):3511-9.
- [11] Audebert P, Miomandre F. Electrochemistry of conducting polymers. In: Skotheim T, Reynolds JR, eds. *Handbook of Conducting Polymers*, vol 3. Boca Raton: CRC Press 2006.
- [12] Ham HT, Choi YS, Jeong N, Chung IJ. Single wall nanotubes covered with polypyrrole nanoparticles by the miniemulsion polymerization. *Polymer*. 2005;46:6308.
- [13] Yu YJ, Chu OY, Gao Y, Si ZH, Chen W, Wang ZQ, et al. Synthesis and characterization of carbon nanotube/polypyrrole core-shell nanocomposites via in situ inverse microemulsion. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. 2005;43(23):6105-15.
- [14] Wu TM, Lin SH. Characterization and electrical properties of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composites synthesized by in situ chemical oxidative polymerization. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2006;44(10):1413-8.

- [15] Wu TM, Lin SH. Synthesis, characterization, and electrical properties of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composites. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. 2006;44(21):6449-57.
- [16] Karim MR, Lee CJ, Chowdhury AMS, Nahar N, Lee MS. Radiolytic synthesis of conducting polypyrrole/carbon nanotube composites. *Materials Letters*. 2007;61(8-9):1688-92.
- [17] Chen GZ, Shaffer MSP, Coleby D, Dixon G, Zhou WZ, Fray DJ, et al. Carbon nanotube and polypyrrole composites: Coating and doping. *Advanced Materials*. 2000 Apr;12(7):522-+.
- [18] Chen JH, Huang ZP, Wang DZ, Yang SX, Li WZ, Wen JG, et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole films over each of well-aligned carbon nanotubes. *Synthetic Metals*. 2001 Dec;125(3):289-94.
- [19] Zhang XT, Zhang J, Liu ZF. Conducting polymer/carbon nanotube composite films made by in situ electropolymerization using an ionic surfactant as the supporting electrolyte. *Carbon*. 2005 Aug;43(10):2186-91.
- [20] Chen JH, Huang ZP, Wang DZ, Yang SX, Wen JG, Ren ZR. Electrochemical synthesis of polypyrrole/carbon nanotube nanoscale composites using well-aligned carbon nanotube arrays. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. 2001;73(2):129-31.
- [21] Aziz MA, Yang H. Surfactant and polymer-free electrochemical micropatterning of carboxylated multi-walled carbon nanotubes on indium tin oxide electrodes. *Chemical Communications*. 2008(7):826-8.
- [22] Cha CS, Li CM, Yang HX, Liu PF. Powder microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994 Apr;368(1-2):47-54.
- [23] Vivier V, Cachet-Vivier C, Michel D, Nedelec JY, Yu LT. Voltamperometric study of chemically made polyaniline powder with cavity microelectrode technique. *Synthetic Metals*. 2002 Feb;126(2-3):253-62.
- [24] Cachet-Vivier C, Vivier V, Cha CS, Nedelec JY, Yu LT. Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME). *Electrochimica Acta*. 2001 Sep;47(1-2):181-9.
- [25] Vivier V, Cachet-Vivier C, Nedelec JY, Yu LT, Joubert JM, Percheron-Guegan A. Electrochemical study of  $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$  by cavity microelectrode in 7 mol l(-1) KOH solution. *Journal of Power Sources*. 2003 Nov;124(2):564-71.

[26] Qiu GH, Ma M, Wang DH, Jin XB, Hu XH, Chen GZ. Metallic cavity electrodes for investigation of powders. *Journal of the Electrochemical Society*. 2005;152(10):E328-E36.

[27] Han GY, Yuan JY, Shi GQ, Wei F. Electrodeposition of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite films. *Thin solid Films*. 2005 Mar;474(1-2):64-9.

### ***3 Contrôle de l'épaisseur du film de Ppy déposé à la surface des CNTs***

L'objectif recherché lors de la fonctionnalisation des CNTs avec le Ppy est leur utilisation future, en tant que renforts dans les nanocomposites à matrice polymère. Ainsi, il s'avère nécessaire de maîtriser précisément cette modification des CNTs. C'est pourquoi, nous avons travaillé sur l'homogénéité et le contrôle de l'épaisseur de la couche de ECP électrodéposé.

Dans cette troisième partie, nous allons énoncer nos travaux démontrant que l'épaisseur de Ppy électropolymérisé à la surface des CNTs peut être finement contrôlée grâce à des techniques électrochimiques appropriées.

Nous allons présenter nos recherches sous forme d'une publication qui va être prochainement soumise à la revue *ACS Nano*.

#### ***3.1 Synthèse, caractérisation et propriétés électriques des MWNTs recouverts d'une couche nanométrique de Ppy***

##### **RESUME**

La combinaison des CNTs avec les ECPs a été largement étudiée durant ces cinq dernières années. Dans la plupart des cas, de tels nanohybrides sont préparés par polymérisation oxydative chimique ou électrochimique. Cependant, aucune solution n'a vraiment été proposée pour produire des films homogènes et fins de ECPs à la surface des CNTs. Dans ce travail, nous démontrons la possibilité de contrôler avec précision l'épaisseur de la couche de Ppy à la surface des CNTs en l'absence de surfactants. Ceci est réalisé en utilisant une CME comme électrode de travail dans une configuration électrochimique simple, notamment en utilisant des pulses électrochimiques. Les observations HRTEM mettent en évidence des structures homogènes de CNT-Ppy, où l'épaisseur de la couche de polymère peut être proche du nanomètre. Comme le confirment les images HRTEM, l'épaisseur de la couche de Ppy varie sensiblement avec la durée du pulse électrochimique.

La structure des nanohybrides est analysée par spectroscopie Raman et spectroscopie de photoélectrons par rayons X. Les propriétés électriques des nanohybrides obtenus sont étudiées en utilisant un microscope à force atomique couplé à un résiscope.

### **3.1.1 Introduction**

Les excellentes propriétés électronique<sup>[143]</sup> et thermique<sup>[63]</sup> des CNTs leur permettent de contribuer au développement de nouveaux matériaux, et en particulier de nanocomposites à matrice polymère<sup>[119]</sup>. Néanmoins, du point de vue pratique, lorsque les CNTs sont utilisés comme renforts dans une matrice polymère, l'intégralité de leurs propriétés intrinsèques n'est pas atteinte. Les perturbations en matière de transports électronique et thermique sont principalement dues à la présence d'importantes résistances de contact<sup>[144]</sup> au niveau des jonctions inter-tubes dans les réseaux de CNTs. Du point de vue des performances mécaniques des nanocomposites, la faible interface matrice-renfort est responsable de mauvais transferts de charges de la matrice vers les renforts. Par conséquent, ces phénomènes limitent une exploitation entière des avantages des CNTs dans les nanocomposites<sup>[119]</sup>.

De ce fait, il a été communément admis que la modification de surface<sup>[145]</sup> des CNTs, par exemple par fonctionnalisation organique,<sup>[146]</sup> est une solution envisageable pour améliorer les propriétés multifonctionnelles des nanocomposites<sup>[147-149]</sup>. Dans cette optique, nous présentons ici une méthode originale basée sur des interactions non-covalentes pour déposer une couche mince et homogène de Ppy à la surface des CNTs.

Les nano-hybrides CNT-Ppy sont des candidats potentiels pour le développement de matériaux multifonctionnels en électronique ou en matériaux composites. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler l'épaisseur de la couche de ECP déposé. Une solution rigoureuse à cette problématique aura très certainement un impact sur les propriétés des matériaux qui emploient des structures de type CNT-Ppy.

De nombreux travaux ont été effectués au sujet de la fonctionnalisation des CNTs par liaisons covalentes et non covalentes<sup>[150, 151]</sup>. Les approches covalentes couvrent une large gamme de processus, y compris l'hydrogénation<sup>[152]</sup>, l'addition de radicaux<sup>[153]</sup> ou le traitement par plasma<sup>[154, 155]</sup>. Certains types de polymères, tels que le polyméthacrylate de méthyle<sup>[156]</sup>, la polyvinylpyridine<sup>[157]</sup> ou le polystyrène<sup>[158]</sup> peuvent être greffés de manière covalente sur des CNTs par une polymérisation in situ appropriée. Toutefois, dans une étude récente, Miyako et al. ont mis l'accent sur le fait

que la fonctionnalisation covalente perturbe la structure électronique mono-dimensionnelle des CNTS, et peut de ce fait dégrader leurs propriétés électroniques et optiques<sup>[159, 160]</sup>.

Par ailleurs, les interactions non-covalentes<sup>[9]</sup> sont basées sur les forces de Van der Waals ou les liaisons  $\pi$ - $\pi$ . Ce type de fonctionnalisation a été largement utilisé pour l'enrobage de CNTs avec différentes classes de polymères, tel que les thermodurcissables et thermoplastiques<sup>[161]</sup>. Nous pensons que les approches non covalentes sont des techniques plus prometteuses que les covalentes, car elles gardent à peu près intacte la structure électronique des CNTs<sup>[149]</sup>.

Toutefois, les deux types de fonctionnalisation mentionnés ci-dessus sont couramment utilisés pour synthétiser des ECPs à la surface des CNTs<sup>[162]</sup>. En raison de leurs propriétés électroniques particulières, les polymères conjugués sont d'un grand intérêt, surtout lorsqu'ils sont combinés avec des CNTs pour constituer des nanomatériaux multifonctionnels<sup>[139, 163]</sup>.

Les nanomatériaux combinant des CNTs et ECPs, tels que le Ppy ou la polyaniline sont obtenus par polymérisation chimique<sup>[87, 164]</sup>, ou électrochimique<sup>[135, 141, 165]</sup>. Le Ppy est un polymère stable et biocompatible<sup>[101, 166]</sup> avec de bonnes propriétés mécaniques<sup>[103]</sup> et il se présente en général sous forme amorphe. Lorsque les CNTs sont utilisés comme substrats pour le dépôt de Ppy, la qualité de la couche de polymère - en termes d'homogénéité et de niveau de dopage - varie sensiblement avec la technique de polymérisation. Les méthodes chimiques présentent l'avantage de traiter la quantité de matière souhaitée, alors qu'en électrochimie, cette quantité est limitée par la surface de l'électrode de travail.

L'élaboration de nanohybrides CNT-Ppy par polymérisation chimique nécessite impérativement une activation de la surface des CNTs. Cela est souvent réalisé par l'ajout de groupes carboxyliques par exemple<sup>[151, 167]</sup>. Ces traitements de surface préliminaires des CNTs sont couramment réalisés par l'utilisation de surfactants, comme par exemple le sodium dodécyl sulfate<sup>[168]</sup>. Ce dernier est utilisé pour promouvoir l'activation et la dispersion des CNTs afin de permettre ensuite une polymérisation. En outre, un surfactant cationique, à savoir le bromure de cetyltriméthylammonium a également montré son rôle dans la synthèse de nanohybrides CNT-Ppy par polymérisation chimique oxydante<sup>[169]</sup>.

Hormis ces limitations citées plus haut, il est essentiel de mentionner une restriction majeure de la polymérisation chimique de Ppy à la surface des CNTs : cette technique ne permet pas un contrôle simple et précis de l'épaisseur de la couche de ECP. Malgré l'utilisation fréquente de cette méthode pour élaborer des nanohybrides CNT-Ppy, aucun travail - à notre connaissance - n'a mentionné sa capacité à contrôler précisément l'épaisseur de la couche de polymère déposé. Cependant, nous concevons que certains paramètres, tels que la concentration du monomère ou le temps de réaction, ont une influence sur l'épaisseur du film de Ppy<sup>[142, 169]</sup>, bien que peu de travaux ont démontré ceci. Ainsi, Pumera et al. ont récemment montré qu'une couche de Ppy de 15 nm d'épaisseur peut être déposée sur les CNTs par polymérisation chimique in-situ<sup>[170]</sup>. Une revue de l'état de l'art indique que ceci correspond probablement à la plus fine couche de ECP déposée à la surface des CNTs. En outre, les principales techniques citées dans la littérature ne garantissent pas l'homogénéité de la couche de Ppy<sup>[171]</sup>. En fin de compte, l'électrochimie, semble constituer une alternative prometteuse pour répondre à tous les besoins mentionnés ci-dessus.

L'électrochimie est une technique fiable, précise, à faible coût, et présente plusieurs avantages par rapport aux réactions chimiques in situ. Une de ses caractéristiques principales est à la fois l'élaboration et la caractérisation de matériaux multi-échelles<sup>[139, 172, 173]</sup>. De plus, l'adoption de cet outil permet l'électropolymérisation de polymères conjugués à la surface des CNTs sans aucun prétraitement ou activation du substrat carboné. Contrairement à la polymérisation chimique, aucun tensio-actif n'est requis avec cette méthode. Nous pensons en effet que l'utilisation d'agents tensioactifs influe considérablement sur les propriétés des CNTs. En effet, après traitement, des quantités non négligeables de ces agents restent fixées à la surface des CNTs. De récentes études ont démontré que les propriétés des nanocomposites renforcés par des CNTs, traités par surfactants, sont plus faibles (propriétés électriques, thermiques) que celles utilisant des CNTs seuls<sup>[174]</sup>. Par conséquent, l'électropolymérisation de Ppy à la surface de CNTs, par liaison non covalente, favorise le développement de nanomatériaux possédant des propriétés satisfaisantes. Plusieurs groupes de chercheurs ont mentionné la fabrication de nanohybrides CNT-Ppy par électrochimie<sup>[141, 142]</sup>. Néanmoins, en dépit des prédictions, aucun n'a vraiment réussi à contrôler l'homogénéité et l'épaisseur du film Ppy. En réalité, la plupart des expériences

citées montrent des couches de ECPs aussi épaisses que plusieurs dizaines de nanomètres<sup>[175]</sup>.

Dans la suite, nous démontrons que des films de Ppy bien homogènes et d'épaisseur nanométrique peuvent être électro-déposés à la surface des CNTs en utilisant une CME<sup>[139, 176]</sup>, dans une configuration simple d'électrochimie. L'originalité de cette étude provient de l'effet de confinement réalisé par la CME et l'utilisation de pulses électrochimiques plutôt que la voltammétrie cyclique classique. Les variations de la durée du pulse permettent de contrôler précisément l'épaisseur du Ppy électrogénéré. La Microscopie HRTEM couplée à l'imagerie filtrée révèle un contrôle exact de l'épaisseur du ECP greffé à la surface des MWNTs. Entre-temps, nous voyons que l'électrochimie peut être aussi bien utilisée pour caractériser des nanomatériaux. Des analyses complémentaires de types Raman et spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) donnent des informations sur la structure chimique du ECP électropolymérisé sur les CNTs. En outre, la microscopie à force atomique couplée à un résiscope (AFM-CP) permet d'évaluer la résistance électrique des nanohybrides.

### ***3.1.2 Résultats et discussions***

Il suffit d'appliquer uniquement quelques secondes d'un pulse électrochimique pour électropolymériser le Ppy à la surface des MWNTs. Ceci peut être réalisé par Chronocoulométrie (CC), qui est une technique électro-analytique assez simple. Cependant, elle est peu utilisée, et aucun rapport n'a mentionné son utilisation pour la fabrication de nanohybrides CNT-Ppy. Dans cette étude, nous montrons que la CC permet en appliquant un saut de potentiel, de contrôler l'épaisseur du ECP grâce à la mesure de la charge (coulombs) en fonction du temps. Par conséquent, cet outil est certainement bien adapté à nos objectifs.

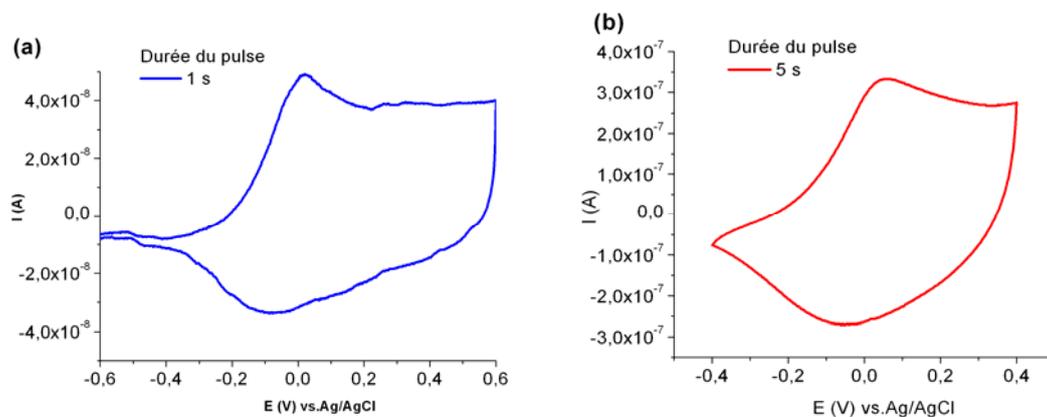
#### ***3.1.2.1 Synthèse de nanohybrides CNT-Ppy***

Toutes nos expériences électrochimiques ont été effectuées en utilisant une cellule à trois électrodes, dont la CME qui joue le rôle d'électrode de travail. Comme indiqué dans une de nos récentes études<sup>[139]</sup>, les CNTS sont confinés dans un petit volume proche de l'électrode, sans aucun prétraitement. Les MWNTs, obtenus par CVD ont les caractéristiques moyennes suivantes : ~ 12 nm de diamètre, longueur ~ 60 µm.

Les nanohybrides CNT-Ppy ont été préparés en utilisant la CC avec cinq durées de pulses différentes. Nous postulons qu'en changeant la durée des pulses de 0,3 à 5 s, nous faisons varier l'épaisseur de la couche de Ppy. En général, le Py s'oxyde à des potentiels entre 0.8 et 1.2V. Au potentiel d'oxydation le plus bas, le Ppy électropolymérisé a en principe une meilleure structure et une meilleure conductivité électronique. Mais dans de telles conditions, seules de petites quantités de matériaux sont obtenues et il est difficile de les mettre en évidence par électrochimie. Par conséquent, nous avons décidé de maintenir le potentiel d'oxydation à 1,2 V pour toutes les expériences de CC. Pour les essais préliminaires, un pulse de 1 s a été appliqué à la CME contenant des CNTs, et baignant dans la solution d'électrolyte avec le monomère Py.

### 3.1.2.2 Caractérisation électrochimique

La présence de Ppy est indiquée par les pics anodique (oxydation du Ppy) et cathodique lors de la CV (voir Fig. 61), montrant un dopage/dédopage réversible du polymère sur CNT.



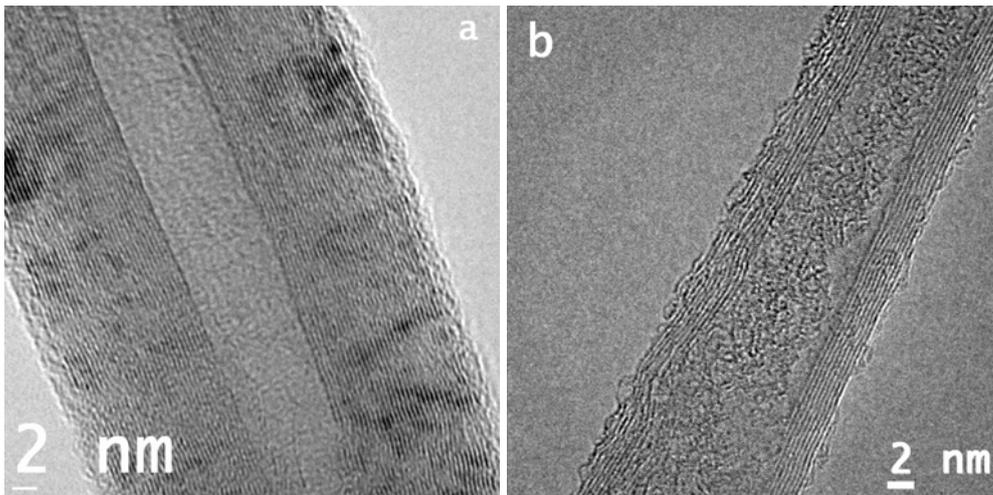
**Figure 61.** Voltammogramme caractérisant le dépôt de Ppy à la surface des CNTs. Les caractérisations montrent bien que pour un pulse court (a), les courants sont plus faibles que pour le pulse long (b). SR :50 mV/s.

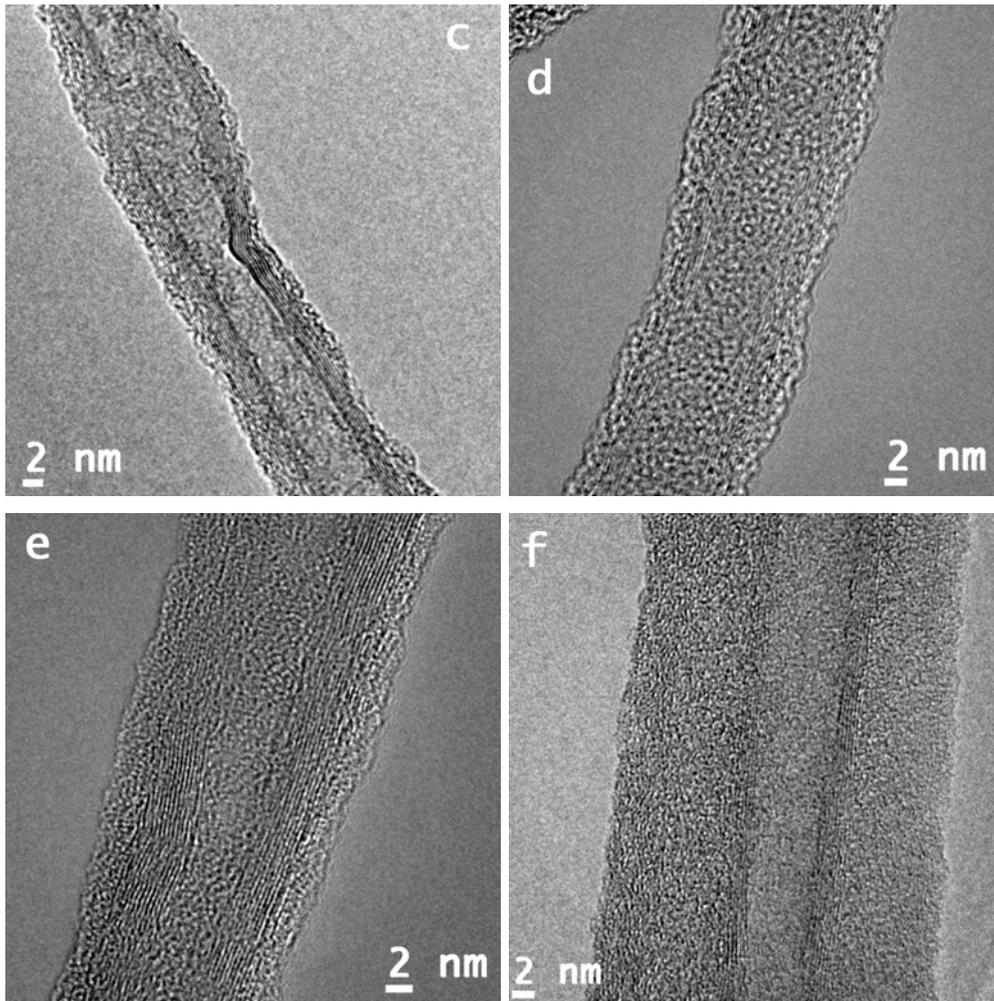
Cette méthode a été employée pour visualiser l'influence de la durée du pulse. Cette dernière fut ensuite ramenée à 0,3 s, et des conclusions similaires avec naturellement quelques différences ont été faites. Les voltammogrammes de la Fig. 61 montrent une relation cohérente entre la valeur du courant lors de l'oxydation du Ppy et la durée du pulse. En effet, les courants augmentent avec la durée du pulse. Ensuite, le

pulse a été réduit successivement à 0,2 puis 0,1 s et suivi par de la CV. Mais, les voltammogrammes correspondant à ces expériences de pulse ultra-courts indiquent des signaux très faibles. Cela est attribué à la faible quantité de Ppy déposé sur les CNTs, ce qui rend difficile sa caractérisation. D'autre part, une réaction électrochimique avec une durée de pulse plus longue corrobore notre hypothèse. Par exemple, une comparaison entre les pulses de 1 et 5 s indique que les courants augmentent de  $5 \cdot 10^{-8}$  à  $3,5 \cdot 10^{-7}$  A, respectivement. Cette augmentation implique naturellement une augmentation de la capacité, qui est donné par le rapport : courant de sortie/vitesse de balayage. Ces augmentations se traduisent par des plus grandes quantités d'ECPs déposés sur les CNTs.

### **3.1.2.3 Analyses HRTEM**

Les nanohybrides CNT-Ppy préparés dans des conditions différentes ont été analysés par HRTEM. La microscopie confirme la présence de Ppy sous forme amorphe. Les observations sont conformes aux attentes théoriques et analyses électrochimiques. De toute évidence, l'épaisseur de la couche de Ppy autour des CNTs augmente avec la durée du pulse électrochimique. Les morphologies et les structures de ces nanomatériaux sont représentées dans la figure ci-dessous :





**Figure 62.** Images HRTEM d'un CNT et de nanohybrides CNT-Ppy. (a) les MWNTs contiennent très peu de particules de catalyseurs et ont les caractéristiques suivantes :  $l \approx 50 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing \approx 12 \text{ nm}$ . (b-f) Les variations d'épaisseurs de la couche de Ppy sont clairement visibles. Les images représentent les nanohybrides CNT-Ppy pour différentes durées de pulse : (b) 0,3 s, (c) 0,5 s, (d) 1 s, (e) 2 s, (f) 5 s.

En particulier, la figure 62b montre que la couche Ppy est même inférieure à 1 nm. La couche la plus épaisse (10 nm) est obtenue pour un pulse de 5 s (Fig. 62f). Nous remarquons que dans tous les cas, la couche de polymère recouvre de manière homogène toute la surface des CNTs. Le polymère amorphe est également visible à l'intérieur du diamètre interne des MWNTs. Une analyse statistique sur les observations HRTEM révèle que, pour des conditions expérimentales données, la proportion de nanohybrides ayant la morphologie attendu est de  $\sim 90\%$ . Ceci s'explique principalement par l'effet de confinement de la CME permettant une bonne dispersion (tube isolé) des CNTs près de l'électrode de platine.

L'épaisseur ( $l$ ) de la couche de Ppy dopé par  $\text{ClO}_4^-$  peut être estimée à partir de méthodes théoriques décrites précédemment<sup>[92]</sup>. Ainsi, dans le cas d'un pulse de 2 s, la

charge de synthèse vaut  $Q_s = 6.2 \mu\text{C}$ . En calculant la surface équivalente ( $A$ ) des CNTs introduits dans la cavité, on obtient l'épaisseur théorique de Ppy :

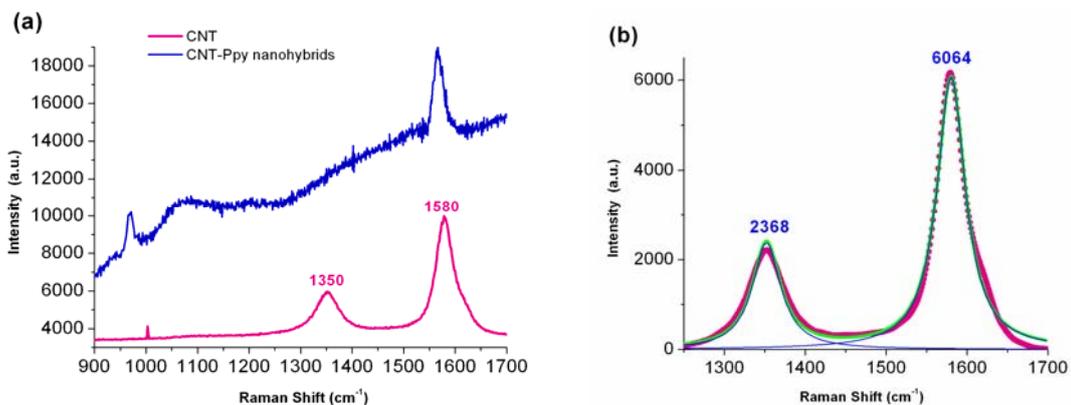
$$l \approx 4 \left( \frac{Q_s}{A} \right) = 0,62 \text{ nm} \quad (13)$$

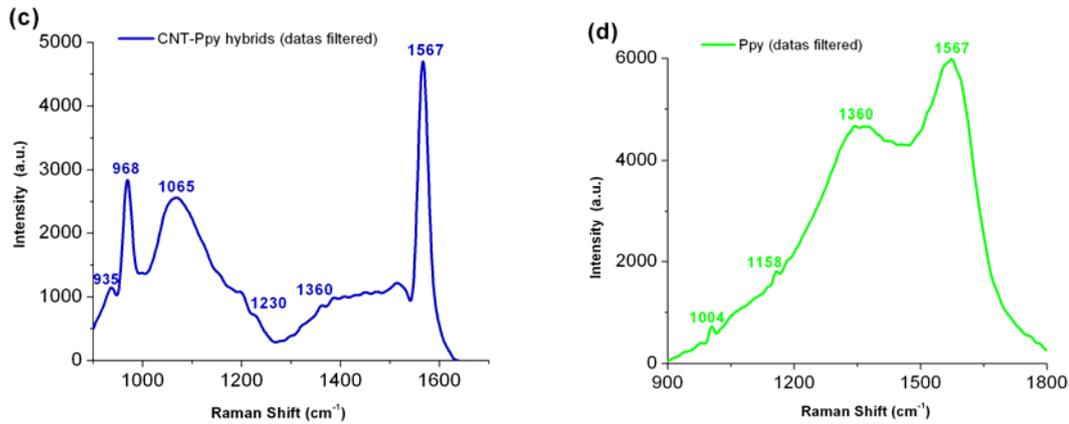
Naturellement, les calculs théoriques sont inférieurs aux valeurs réelles mesurées à partir d'images HRTEM. Les raisons expliquant ces écarts ont été détaillées dans nos travaux précédents<sup>[139, 140]</sup>.

### 3.1.2.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été effectuée sur les différents nanomatériaux obtenus afin d'étudier leurs structures moléculaires (Fig. 63). Les CNTs sont caractérisés par la bande-D, observée à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  et qui est caractéristique des matériaux carbonés ayant une hybridation de type  $\text{sp}^2$ . Le pic à  $1580 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande-G, caractéristique du graphite, qui représente les vibrations en mode plan et tangentiel de deux atomes de carbone dans une couche de graphène (Fig. 63a)<sup>[70, 177]</sup>. Nous remarquons que le pic d'intensité prononcée à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  est uniquement dû à la diffusion du substrat de silice utilisé lors des analyses spectroscopiques.

Par ailleurs, le taux de graphitisation des MWNTs est évalué par le rapport des intensités  $I_D/I_G$ , qui se réfère aux amplitudes des bandes D et G. Ainsi après un fit des pics par la fonction de Lorentz, on trouve un rapport de 0,39 pour les MWNTs synthétisés par CVD au laboratoire (Figure 63b). Ce rapport d'intensité faible laisse présager un degré de graphitisation satisfaisant de ces CNTs par rapport aux valeurs citées dans la littérature<sup>[178]</sup>.





**Figure 63.** Spectres Raman obtenus en utilisant un microspectromètre Labram Jobin Yvon avec une source laser de 514,5 nm. Les spectres (b-d) sont obtenus après filtration numérique.

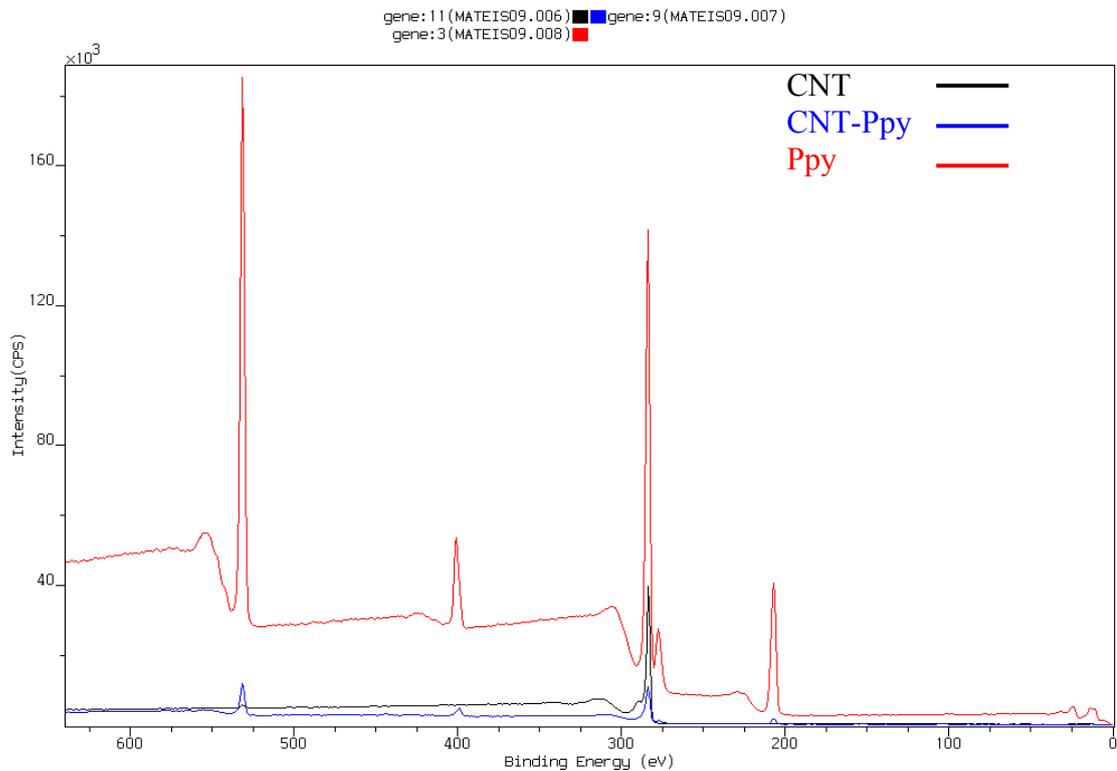
Les spectres qui caractérisent le Ppy seul et les nanohybrides CNT-Ppy révèlent la présence de pics conformes à d'autres études effectuées sur des matériaux à base de Ppy<sup>[139, 142, 179]</sup>. En outre, le spectre de CNT-Ppy met en évidence la réduction significative de la bande D. En effet, la ligne Raman de la bande D est presque invisible sur le spectre de la figure 63a. Une des raisons possibles est la modification de la structure électronique des CNTs due à l'interaction entre les CNTs et le Ppy. Par ailleurs, le spectre Raman de structures bi-couches, comme c'est le cas pour CNT-Ppy, correspond à la superposition des spectres de chaque composant.

Nous remarquons que les spectres Raman du Ppy et des CNT-Ppy contiennent des quantités abondantes de bruits provenant de la diffusion du substrat et de la fluorescence. Ces pollutions peuvent être éliminées par des techniques de filtration numérique, et plus exactement par une procédure de lissage de type Savitzky-Golay. Ces nouveaux spectres filtrés sont disponibles en Fig. 63c-d. Ils représentent plus clairement les pics spécifiques correspondant à la structure du Ppy. Dans le spectre de la Fig. 63c, la ligne Raman située à 935  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la structure quinonique bipolaronique. Les pics à 968 et 1065  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la structure quinonique polaronique, qui est caractéristique du Ppy dopé. Un pic d'intensité faible caractérisant la liaison anti-symétrique C-H dans le plan est observée à 1230  $\text{cm}^{-1}$ . L'élongation anti-symétrique C-N du Ppy est visible vers 1360  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, le pic à 1567  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la double liaison C=C. Comme prévu, nous obtenons des résultats similaires (avec quelques shifts) pour le spectre filtré du polymère seul (Fig. 63d). Il est à noter que pics à 1360 et 1567  $\text{cm}^{-1}$  sont clairement identifiables. Le petit pic enregistré à 1004  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode vibrationnel symétrique de la liaison C-H. Le mode couplé C-C et C-H

est visible autour de  $1158\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, le spectre filtré révèle la présence de pics supplémentaires cohérents pour des nombres d'ondes inférieurs à  $1200\text{ cm}^{-1}$  (par exemple au  $935\text{ cm}^{-1}$ ). Ces derniers sont généralement plus difficiles à identifier et nécessitent l'utilisation de spectromètre plus précis.

### 3.1.2.5 Analyses XPS

Les analyses XPS ont été réalisées afin de mettre en évidence la présence de Ppy à la surface des CNTs. Ce type de caractérisation permet également de quantifier précisément les différents éléments présents dans le nanomatériau.



**Figure 64.** Spectres XPS correspondant aux différentes structures préparés au laboratoire.

L'analyse quantitative confirme la présence des éléments caractéristiques des structures étudiées.

% atomiques	O	C	N	Cl
CNT	1.3	98.7	-	-
CNT-Ppy	19.2	69.5	8.5	2.8
Ppy	30.6	54.7	8.8	5.9

rappports atomiques	C/O	C/N
CNT	76	-
CNT-Ppy	4	8
Ppy	2	6

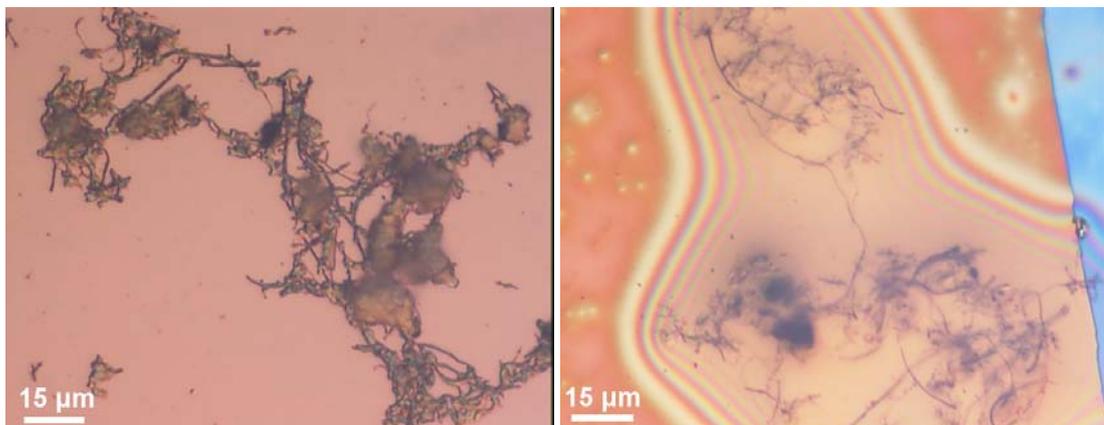
La présence de Cl confirme le dopage du Ppy. Le taux de dopage est théoriquement donné par :

$$\delta = \frac{\%Cl}{\%N} \quad (14)$$

Dans le cas des nanohybrides, le dopage est  $\sim 0,3$ .

### 3.1.2.6 Propriétés électriques des nanohybrides CNT-Ppy

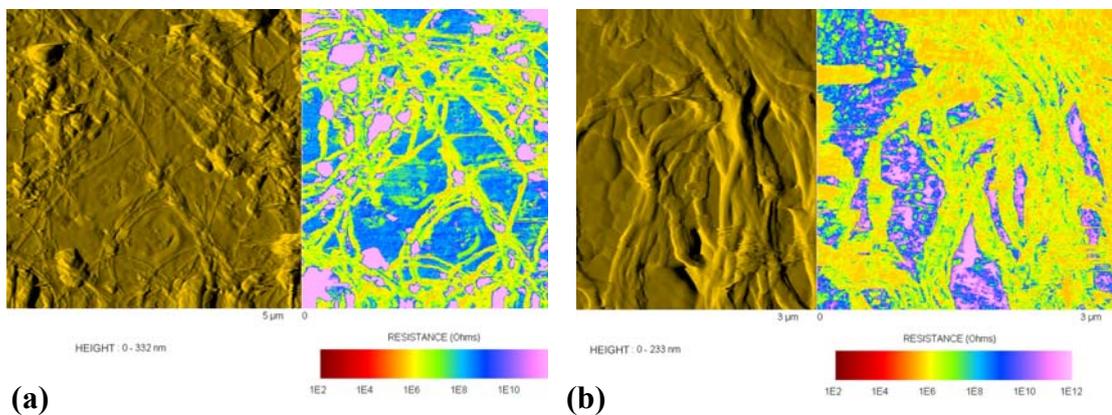
Les propriétés électriques des nanohybrides ont été étudiées à l'aide d'un AFM-CP<sup>[180]</sup>. Comme nous l'avons indiqué dans nos travaux précédents<sup>[139]</sup>, la quantité de matériaux synthétisés avec la CME est très faible ( $\sim 10$  à  $20$  ng). De ce fait, il nous a fallu réaliser 3 expériences identiques afin d'avoir suffisamment de matériau pour les caractérisations électriques. Les nanohybrides extraits de la CME par sonication dans le THF ont ensuite été déposés sur un wafer de silicium. Ce dernier est revêtu d'une couche d'or de  $50$  nm déposée par pulvérisation cathodique (Plassys, France). Les images ci-dessous prises au microscope optique montrent ces nanohybrides déposés sur un wafer.



**Figure 65.** Images au microscope optique de nanohybrides. Nous remarquons la présence de traces résiduelles de solvant.

Les mesures AFM-CP consistent tout d'abord à appliquer une différence de potentiel à la surface de l'échantillon par l'intermédiaire de la pointe conductrice de l'AFM. Ensuite dans un deuxième temps, la valeur du courant est mesurée à l'aide de dispositif spécifique<sup>[181]</sup>. Finalement, la valeur de la résistance électrique est déduite à partir de la loi d'Ohm.

Les images de la Fig. 66 représentent les mesures électriques effectuées sur des nanohybrides préparés à partir de pulses de durées différentes. Globalement, la résistance électrique varie entre  $10^4$  et  $10^6 \Omega$ . Ces résistances restent encore élevées, pour plusieurs raisons. Il est d'une part envisageable que des résidus de solvants soient toujours présents sur les nanohybrides. D'autre part, la préparation des échantillons pour l'AFM est assez contraignante. En effet, il est très difficile de déposer et puis ensuite de localiser un nanohybride isolé. Nous pensons que des résistances de contact sont toujours présentes dans les amas de CNTs, lors des mesures. Par ailleurs, nous avons rencontré des difficultés techniques lors des mesures sur les CNTs seuls, et celles-ci indiquaient une résistance des agrégats, qui est  $\sim 10^9 \Omega$ .



**Figure 66.** Cartographies AFM et distribution de la résistance électrique des nanohybrides synthétisés à partir d'un pulse de 0,3 s (a) et 2 s (b).

### **3.2 Conclusion**

Ces travaux démontrent la possibilité de synthétiser précisément des nanohybrides CNT-Ppy avec différentes épaisseurs de la couche de polymère. Ceci est rendu possible grâce à la CC. Les analyses consécutives réalisées sur les nanomatériaux obtenus montrent bien des dépôts homogènes de Ppy à la surface des CNTs. Les caractérisations électriques montrent une influence de l'épaisseur de la couche de Ppy déposée. La possibilité de moduler l'épaisseur de la couche de ECP électrogénéré sur

des CNTs permet naturellement de répondre à certaines restrictions lors de l'élaboration de nanocomposites renforcés par des CNTs.

## 4 Conception et fabrication d'une électrode à grande cavité

Les nombreux avantages de la CME par rapport aux électrodes conventionnelles ont été mis en avant tout au long de nos travaux. Cependant, la seule restriction de la CME se situe au niveau de la quantité de matériaux traités par électrochimie. En effet, en raison du très petit volume de la cavité, nous pouvons uniquement insérer des masses de l'ordre de 20 ng. Par conséquent, nous avons été amenés à développer une nouvelle électrode basée sur le concept de la CME, mais permettant d'obtenir de plus grande quantités de matériaux.

### 4.1 Aperçu

L'électrode est constituée d'un cylindre de platine de 3 mm de diamètre insérée à l'intérieur d'un tube en verre, comme représenté ci-dessous :

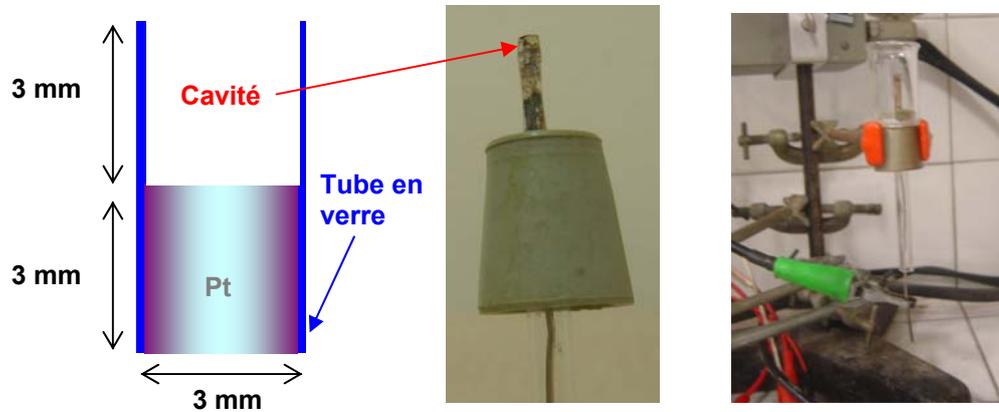
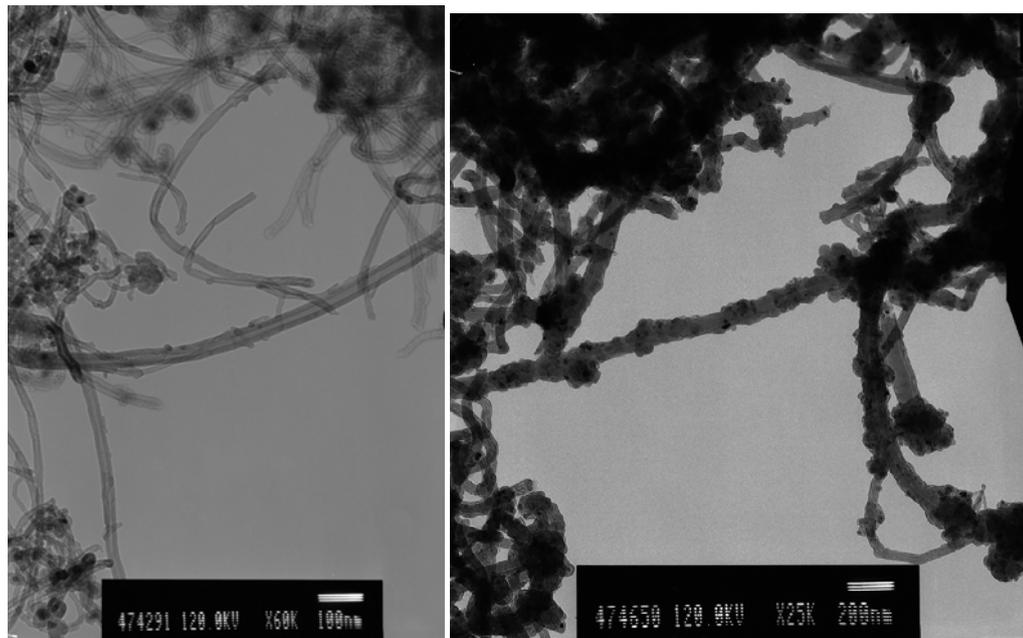


Figure 67. Schéma et photos de l'électrode à grande cavité fabriquée au laboratoire.

Cette nouvelle électrode appelée « électrode à grande cavité » permet ainsi de traiter plusieurs dizaines de mg de CNTs. Il est donc possible d'effectuer différents types d'analyses sur les matériaux élaborés. Mais l'objectif principal de l'électrode à grande cavité est la préparation de nanohybrides CNT-Ppy qui seront utilisés comme renforts dans les nanocomposites à matrice polymère.

## 4.2 Résultats obtenus

Les résultats obtenus avec l'électrode à grande cavité sont très encourageants. En effet nous avons pu traiter plusieurs dizaines de milligrammes de CNTs ou d'hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT. Les observations TEM montrent que le Ppy se dépose sur toute la surface des CNTs (Fig. 68). Cependant, le film n'est pas aussi homogène que dans le cas de la CME.



**(a)** **(b)**  
**Figure 68.** Images TEM de CNTs seuls (a) et de nanohybrides CNT-Ppy (b).

## **5 Conclusion**

Ce chapitre a montré les capacités des outils électrochimiques pour fonctionnaliser la surface des CNTs par des ECPs. Dans ce contexte, nous avons été les premiers à utiliser une CME. Cette électrode présente des avantages considérables qui permettent de contrôler avec précision la structure et morphologie du matériau final.

Nous avons tout d'abord réussi à électrodéposer des couches de plusieurs dizaines de nanomètres d'ECPs à la surface de CNTs dont les diamètres peuvent atteindre plus de 50 nm. Dans une deuxième étape, les techniques acquises ont montré l'élaboration de nanomatériaux dont l'épaisseur de la couche de ECP est inférieure à 2 nm. Finalement, nous avons démontré qu'il était possible de moduler l'épaisseur de la couche de Ppy sur les CNTs en mettant en place des techniques électrochimiques appropriées.

L'utilisation de l'électrode à grande cavité est efficace pour produire de plus grandes quantités de matériaux. En particulier, son utilisation permet également de déposer un film assez homogène d'ECP à la surface des CNTs ou bien des hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNT. Cette thématique ouvre la voie à de nouvelles perspectives. Dans ce cas, le dépôt d'un polymère à la surface des CNTs pourrait améliorer l'adhésion du CNT à la particule d'alumine, mais aussi affecter les propriétés de l'hybride.

La démarche que nous avons mise en place peut à présent être appliquée à plus grande échelle afin de fabriquer des quantités suffisantes de nanohybrides CNT-Ppy qui pourront servir de renforts dans les matrices polymères. De surcroît, le dépôt de Ppy à la surface des CNTs favorisent leur stabilité dans l'environnement et leur biocompatibilité du fait de leur éventuelle toxicité.

Conclusion générale  
et Perspectives



## ***Conclusion générale et Perspectives***

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse de doctorat à l'Ecole Centrale Paris et à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan ont permis de contribuer à la compréhension et au développement de la physique et de la chimie des matériaux à base de CNTs et de polymère. L'objectif de ce projet consistait à apporter des réponses aux restrictions inévitables lors de l'usage des CNTs, par exemple, comme élément de renfort dans les nanocomposites à matrice polymère. Cette étude a par conséquent été orientée vers la modification de surface et la combinaison des CNTs avec d'autres types de matériaux (céramiques, ECPs), pour ensuite utiliser ces CNTs modifiés avec d'autres matériaux (matrice polymère).

Le premier chapitre a été consacré majoritairement à une revue de l'état de l'art sur les fondamentaux concernant les techniques de synthèse et les propriétés des matériaux étudiés.

Nos travaux de recherche concernant les nanocomposites sont évoquées dans le deuxième chapitre. Tout d'abord, nous avons été amenés à mettre au point des techniques d'élaboration rigoureuses de nanocomposites. En particulier, des efforts ont été consacrés à l'étude des mécanismes de dispersion des renforts dans les matrices polymères. Un procédé efficace de dispersion par voie mécanique a été mis en place pour obtenir une distribution homogène des renforts nanométriques dans le polymère.

Ensuite, nous avons mesuré et analysé les propriétés électriques en régimes continu et alternatif des nanocomposites à matrice epoxy et silicone. L'utilisation de CNTs et d'hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNTs comme renforts a montré ses limites en matière de conduction électronique. Dans le cas des nanocomposites epoxy/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNTs, les résultats obtenus attestent que la morphologie du renfort hybride a une influence sur les propriétés finales du matériau.

Sur ce dernier point, nos travaux démontrent que la morphologie des CNTs à la surface des particules micrométriques d'alumine peut être contrôlée en gérant certains paramètres lors de la synthèse CVD. Au cours de ces travaux de recherche, nous avons pu démontrer que l'auto-organisation des CNTs sur le substrat d'alumine conduit à la formation de structures hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNTs multiformes.

La dernière partie du chapitre 2 résume de manière concise le travail sur l'optimisation des transferts thermiques dans les nanocomposites à matrice polymère. En utilisant une morphologie spécifique de renforts hybrides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNTs, nous avons réussi à mettre en œuvre des nanocomposites ayant des conductivités thermiques fortement améliorées par rapport à l'utilisation de CNTs seuls ou de particules céramiques micrométriques. Ainsi, nos travaux ont montré des augmentations de conductivité de 130%, ce qui correspond à  $\kappa=0,4$  W/mK, par rapport au polymère seul, et ceci à des fractions massiques inférieures à 0,2 wt%. Dès lors, nous sommes parvenus à démontrer que la conductivité thermique intrinsèque des MWNTs a été préservée dans la matrice polymère.

Le troisième chapitre de ce mémoire expose un autre objectif principal de ce travail de doctorat. Nous avons démontré qu'en mettant en place des techniques électrochimiques appropriées, nous pouvions synthétiser des nanohybrides CNT-Ppy. Pour y parvenir, nous avons privilégié une voie électrochimique plutôt que chimique.

Notre démarche préliminaire consistait tout d'abord à déposer une épaisseur plus ou moins importante d'un film de ECP à la surface des CNTs. Ceci a été rendu possible, grâce à l'utilisation d'une CME. Dans ce cas, les épaisseurs des films de Ppy sont de l'ordre de plusieurs dizaines de nm, ce qui reste conforme aux recherches publiées ultérieurement dans la littérature.

Dans un deuxième temps, nous avons orienté nos recherches vers l'élaboration de nanohybrides avec une couche de ECP plus fine (proche du nm). Ce choix a été fait en raison de l'influence potentielle de l'épaisseur de la couche de Ppy déposé sur le CNT, lorsque le nanohybride sera introduit dans une matrice polymère. Nous avons ainsi obtenus par électrodéposition une couche homogène de Ppy inférieure à 2 nm sur les MWNTs.

Dans la dernière section de ce chapitre, nous avons approfondi nos études dans le but de maîtriser l'épaisseur du film de ECP électrogénéré à la surface des CNTs. Ceci a été rendu possible grâce au développement de techniques électrochimiques spécifiques en exploitant les avantages de la CME. Les observations HRTEM indiquent clairement des variations d'épaisseurs du film de Ppy conformément à la théorie. Nous avons ainsi pu déposer des films homogènes dont l'épaisseur est inférieure à 1 nm. Un

inconvenient notable de la CME était la faible quantité (quelques dizaines de ng) de matériaux que l'on peut élaborer.

Nous avons alors conçu une électrode à grande cavité basée sur le concept de la CME. Ce nouveau concept permet d'augmenter jusqu'à plusieurs dizaines de milligrammes la quantité de matériaux traités (poudres CNTs ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs).

### *Perspectives*

Les travaux menés à bien au cours de cette thèse ont abouti à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans les domaines des ECPs et des CNTs pour l'amélioration des propriétés multifonctionnelles des nanocomposites.

D'une part, il serait intéressant de comparer les méthodes de dépôt de Ppy par voie électrochimique à celles par voies chimique ou plasma. Cette thèse a été principalement axée sur l'électropolymérisation du Ppy à la surface des CNTs, il faudrait continuer à analyser l'influence d'autres ECPs que nous avons commencé à explorer, par exemple la polyaniline.

La réalisation de test de biocompatibilité sur des nanohybrides CNT-Ppy est également un point capital qui nécessite une étude approfondie. Ceci pourrait permettre de clarifier l'influence du Ppy sur les CNTs en matière de toxicité.

D'autre part, en utilisant l'électrode à grande cavité, il faudrait envisager de produire des quantités plus importantes de nanohybrides CNT-Ppy afin de fabriquer des nanocomposites et de caractériser leurs propriétés. Ce travail peut naturellement s'étendre aux renforts hybrides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNTs.

Les essais mécaniques sur les nanocomposites que nous avons commencés au laboratoire doivent être poursuivis afin de mettre en évidence l'influence du dépôt de Ppy au niveau de l'interface des nanocomposites.



# Références



## Références

- [1] Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, *37* (4-6), 129-281.
- [2] Heimann, R. B.; Evsyukov, S. E.; Kavan, L., Carbyne and Carbynoid Structures. *Kluwer Academic Publishers* **1999**.
- [3] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162-163.
- [4] Matzinger, K., Evolution of metal catalyst during CVD synthesis of carbon nanotubes. *PhD Thesis* **2006**, *Université de Fribourg, Switzerland*.
- [5] Kim, T. H.; Choi, W. M.; Kim, D. H.; Meitl, M. A.; Menard, E.; Jiang, H. Q.; Carlisle, J. A.; Rogers, J. A., Printable, flexible, and stretchable forms of ultrananocrystalline diamond with applications in thermal management. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (11), 2171-2176.
- [6] Graebner, J. E.; Jin, S.; Kammlott, G. W.; Herb, J. A.; Gardinier, C. F., Large anisotropic thermal-conductivity in synthetic diamond films. *Nature* **1992**, *359* (6394), 401-403.
- [7] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669.
- [8] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **2008**, *8* (3), 902-907.
- [9] Israelachvili, J. N., Intermolecular and surface forces. *Academic Press, London* **1992**.
- [10] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Physical Properties of Carbon Nanotubes. *Imperial College Press, London* **1998**.
- [11] Kanari, M.; Tanaka, K.; Baba, S.; Eto, M., Nanoindentation behavior of a two-dimensional carbon-carbon composite for nuclear applications. *Carbon* **1997**, *35* (10-11), 1429-1437.
- [12] Powell, R. L.; Childs, G. E., In *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill: New York, **1972**; pp 4-142 to 4-160.
- [13] Veca, L. M.; Meziani, M. J.; Wang, W.; Wang, X.; Lu, F.; Zhang, P.; Lin, Y.; Fee, R.; Connell, J. W.; Sun, Y.-P., Carbon Nanosheets for Polymeric Nanocomposites with High Thermal Conductivity. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (20), 2088-2092.
- [14] Luo, W.; Windl, W., First principles study of the structure and stability of carbynes. *Carbon* **2009**, *47* (2), 367-383.
- [15] Heimann, R. B.; Kleiman, J.; Salansky, N. M., A unified structural approach to linear carbon polytypes. *Nature* **1983**, *306* (5939), 164-167.
- [16] Hamon, A. L., Contribution à l'étude des nanotubes: structure et contrastes en microscopie électronique, enchevêtrements et comportement mécanique. *PhD Thesis* **2001**, *Ecole Centrale Paris, France*.
- [17] Prassides, K., Fullerenes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1997**, *2* (4), 433-439.
- [18] Rao, C. N. R.; Seshadri, R.; Govindaraj, A.; Sen, R., Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1995**, *15* (6), 209-262.

- [19] Billups, W. E.; Ciufolini, M. A., Buckminsterfullerenes. *VCH Publishers (UK) Ltd* **1993**.
- [20] Harris, P. J. F., Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century. *Cambridge University Press* **1999**.
- [21] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K., Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102* (30), 10451-10453.
- [22] Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Ahn, J. H.; Kim, P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **2009**, *457* (7230), 706-710.
- [23] Zhang, Y. B.; Tan, Y. W.; Stormer, H. L.; Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **2005**, *438* (7065), 201-204.
- [24] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, *442* (7100), 282-286.
- [25] Radushkevich, L. V.; Lukyanovich, V. M., O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fistic Chim* **1952**, *26*, 88-95.
- [26] Reibold, M.; Paufler, P.; Levin, A. A.; Kochmann, W.; Patzke, N.; Meyer, D. C., Materials - Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* **2006**, *444* (7117), 286-286.
- [27] Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth* **1976**, *32* (3), 335-349.
- [28] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56-58.
- [29] Bacon, R., Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers. *Journal of Applied Physics* **1960**, *31* (2), 283-290.
- [30] Monthieux, M.; Kuznetsov, V. L., Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* **2006**, *44* (9), 1621-1623.
- [31] Doorn, S. K.; Fields, R. E.; Hu, H.; Hamon, M. A.; Haddon, R. C.; Selegue, J. P.; Majidi, V., High Resolution Capillary Electrophoresis of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (12), 3169-3174.
- [32] Heller, D. A.; Mayrhofer, R. M.; Baik, S.; Grinkova, Y. V.; Usrey, M. L.; Strano, M. S., Concomitant length and diameter separation of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (44), 14567-14573.
- [33] Huang, S.; Cai, X.; Liu, J., Growth of Millimeter-Long and Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on Flat Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (19), 5636-5637.
- [34] Xiong, G. Y.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F., Aligned millimeter-long carbon nanotube arrays grown on single crystal magnesia. *Carbon* **2006**, *44* (5), 969-973.
- [35] Qian, D.; Wagner, G. J.; Liu, W. K.; Yu, M.-F.; Ruoff, R. S., Mechanics of carbon nanotubes. *Applied Mechanics Reviews* **2002**, *55* (6), 495-533.
- [36] Hamada, N.; Sawada, S.-i.; Oshiyama, A., New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters* **1992**, *68* (10), 1579.
- [37] Charlier, J. C.; Blase, X.; Roche, S., Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics* **2007**, *79* (2), 677-732.
- [38] Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters* **1992**, *60* (18), 2204-2206.

- [39] Wildoer, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C., Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **1998**, *391* (6662), 59-62.
- [40] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M., Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature* **1992**, *358* (6383), 220-222.
- [41] Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., Solid C-60 - A New form of carbon. *Nature* **1990**, *347* (6291), 354-358.
- [42] Miko, C., Synthesis, characterization and macroscopic manipulation of carbon nanotubes. *PhD Thesis* **2005**, *EPFL Lausanne, Switzerland*.
- [43] Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C. H.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* **1996**, *273* (5274), 483-487.
- [44] Dietrich, M.; Dustmann, C. H.; Schmaderer, F.; Wahl, G., CVD Processing of Carbon-Fiber Superconductors. *IEEE Trans. Magn.* **1983**, *19* (3), 406-409.
- [45] Vahlas, C.; Caussat, B.; Serp, P.; Angelopoulos, G. N., Principles and applications of CVD powder technology. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2006**, *53* (1-2), 1-72.
- [46] Jose-Yacaman, M.; Miki-Yoshida, M.; Rendon, L.; Santiesteban, J. G., Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters* **1993**, *62* (6), 657-659.
- [47] Teo, K. B. K.; Singh, C.; Manish, C.; Milne, W. I., Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Nalwa, H. S., Ed. American Scientific Publishers: Los Angeles, **2003**; Vol. 10, pp 1-22.
- [48] Lee, C. J.; Park, J.; Yu, J. A., Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* **2002**, *360* (3-4), 250-255.
- [49] Rao, A. M.; Jacques, D.; Haddon, R. C.; Zhu, W.; Bower, C.; Jin, S., In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics. *Applied Physics Letters* **2000**, *76* (25), 3813-3815.
- [50] Kamalakaran, R.; Terrones, M.; Seeger, T.; Ph, K.-R.; Ruhle, M.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Endo, M., Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters* **2000**, *77* (21), 3385-3387.
- [51] Mukhopadhyay, K.; Koshio, A.; Sugai, T.; Tanaka, N.; Shinohara, H.; Konya, Z.; Nagy, J. B., Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method. *Chemical Physics Letters* **1999**, *303* (1-2), 117-124.
- [52] Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tomblor, T. W.; Cassell, A. M.; Dai, H., Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties. *Science* **1999**, *283* (5401), 512-514.
- [53] Hafner, J. H.; Bronikowski, M. J.; Azamian, B. R.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E., Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. *Chemical Physics Letters* **1998**, *296* (1-2), 195-202.
- [54] Novikov, D. S., Transport in Nanoscale Systems. *PhD Thesis* **2003**, *Massachusetts Institute of Technology, USA*.
- [55] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R., Physics of carbon nanotubes. *Carbon* **1995**, *33* (7), 883-891.

- [56] Dekker, C., Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires. *Physics Today* **1999**, *52* (5), 22-28.
- [57] Biercuk, M. J.; Ilani, S.; Marcus, C. M.; McEuen, P. L., Electrical transport in single-wall carbon nanotubes. In *Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2008**; Vol. 111, pp 455-493.
- [58] Yao, Z.; Kane, C. L.; Dekker, C., High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* **2000**, *84* (13), 2941.
- [59] Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Hiura, H.; Bennett, J. W.; Ghaemi, H. F.; Thio, T., Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* **1996**, *382* (6586), 54-56.
- [60] Yamamoto, T.; Watanabe, K.; Hernandez, E. R., Mechanical properties, thermal stability and heat transport in carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes* **2008**, *111*, 165-194.
- [61] Tomanek, D.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G., Introduction to the important and exciting aspects of carbon-nanotube science and technology. In *Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2008**; Vol. 111, pp 1-12.
- [62] Berber, S.; Kwon, Y. K.; Tomanek, D., Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **2000**, *84* (20), 4613-4616.
- [63] Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P. L., Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *8721* (21), 4.
- [64] Robertson, D. H.; Brenner, D. W.; Mintmire, J. W., Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Physical Review B* **1992**, *45* (21), 12592.
- [65] Yamamoto, T.; Watanabe, K.; Hernandez, E. R., Mechanical properties, thermal stability and heat transport in carbon nanotubes. In *Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2008**; Vol. 111, pp 165-194.
- [66] Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M., Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **1996**, *381* (6584), 678-680.
- [67] Endo, M.; Strano, M. S.; Ajayan, P. M., Potential applications of carbon nanotubes. In *Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2008**; Vol. 111, pp 13-61.
- [68] Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Hertel, T.; Avouris, P., Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters* **1998**, *73* (17), 2447-2449.
- [69] Kordas, K.; Toth, G.; Moilanen, P.; Kumpumaki, M.; Vahakangas, J.; Uusimaki, A.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M., Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures. *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (12), 123105-3.
- [70] Bozlar, M.; He, D.; Bai, J.; Chalopin, Y.; Mingo, N.; Volz, S., Carbon Nanotube MicroArchitectures for Enhanced Thermal Conduction at Ultra-Low Mass Fraction in Polymer Composites. *Advanced Materials* **2009**, Doi: 10.1002/adma.200901955.
- [71] Mackiewicz, N.; Delaire, J. A.; Rutherford, A. W.; Doris, E.; Mioskowski, C., Carbon Nanotube-Acridine Nanohybrids: Spectroscopic Characterization of Photoinduced Electron Transfer. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15* (15), 3882-3888.
- [72] Magadur, G.; Lauret, J. S.; Alain-Rizzo, V.; Voisin, C.; Roussignol, P.; Deleporte, E.; Delaire, J. A., Excitation transfer in functionalized carbon nanotubes. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (9), 1250-1253.
- [73] Staii, C., Local electronic, sensing and optical properties of carbon nanotubes. *PhD Thesis* **2005**, University of Pennsylvania, USA.

- [74] Berger, S.; Iglesias, F.; Bonnet, P.; Voisin, C.; Cassabois, G.; Lauret, J. S.; Delalande, C.; Roussignol, P., Optical properties of carbon nanotubes in a composite material: The role of dielectric screening and thermal expansion. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105* (9), 094323-5.
- [75] Cherukuri, P.; Gannon, C. J.; Leeuw, T. K.; Schmidt, H. K.; Smalley, R. E.; Curley, S. A.; Weisman, R. B., Mammalian pharmacokinetics of carbon nanotubes using intrinsic near-infrared fluorescence. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103* (50), 18882-18886.
- [76] Wei, W.; Sébastien, W.; Giorgia, P.; Monica, B.; Cédric, K.; Jean-Paul, B.; Renato, G.; Maurizio, P.; Alberto, B., Targeted Delivery of Amphotericin B to Cells by Using Functionalized Carbon Nanotubes13. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (39), 6358-6362.
- [77] Singh, R.; Pantarotto, D.; Lacerda, L.; Pastorin, G.; Klumpp, C.; Prato, M.; Bianco, A.; Kostarelos, K., Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (9), 3357-3362.
- [78] Liu, Z.; Sun, X.; Nakayama-Ratchford, N.; Dai, H., Supramolecular Chemistry on Water-Soluble Carbon Nanotubes for Drug Loading and Delivery. *ACS Nano* **2007**, *1* (1), 50-56.
- [79] Jia, G.; Wang, H. F.; Yan, L.; Wang, X.; Pei, R. J.; Yan, T.; Zhao, Y. L.; Guo, X. B., Cytotoxicity of carbon nanomaterials: Single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (5), 1378-1383.
- [80] Bai, J.; Ci, L.; Zhao, Z., US Patent. **2007**, 0189953.
- [81] Ci, L. J.; Bai, J. B., Novel micro/nanoscale hybrid reinforcement: Multiwalled carbon nanotubes on SiC particles. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (22), 2021-2024.
- [82] Combette, P.; Ernoult, I., Physique des polymères. *Hermann Editeurs* **2005**.
- [83] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **1977**, *39* (17), 1098.
- [84] Vandesteeg, N. A., Synthesis and characterization of conducting polymer actuators. *PhD Thesis* **2007**, *Massachusetts Institute of Technology, USA*.
- [85] Sung, H. H.; Lin, H. C., Novel alternating fluorene-based conjugated polymers containing oxadiazole pendants with various terminal groups. *Macromolecules* **2004**, *37* (21), 7945-7954.
- [86] Mohamad, M. A., Influence of HCl on polypyrrole films prepared chemically from ferric chloride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32* (1), 9-14.
- [87] An, K. H.; Jeong, S. Y.; Hwang, H. R.; Lee, Y. H., Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposites. *Advanced Materials* **2004**, *16* (12), 1005-1009.
- [88] Zhong, W.; Liu, S.; Chen, X.; Wang, Y.; Yang, W., High-Yield Synthesis of Superhydrophilic Polypyrrole Nanowire Networks. *Macromolecules* **2006**, *39* (9), 3224-3230.
- [89] Le Floch, F.; Thuair, A.; Bidan, G.; Simonato, J.-P., The electrochemical signature of functionalized single-walled carbon nanotubes bearing electroactive groups. *Nanotechnology* **2009**, (14), 145705.
- [90] Bard, A. J.; Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition. *Wiley & Sons, New York* **2001**.
- [91] Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R., Electrochimie - Des concepts aux applications. *Dunod, Paris* **2005**.

- [92] Audebert, P.; Miomandre, F., Electrochemistry of conducting polymers. In *Handbook of Conducting Polymers, vol. 3*, Skotheim, T.; Reynolds, J. R., Eds. CRC Press: Boca Raton, **2006**.
- [93] Oh, E. J.; Jang, K. S.; MacDiarmid, A. G., High molecular weight soluble polypyrrole. *Synthetic Metals* **2001**, *125* (3), 267-272.
- [94] Wang, W.; Yu, D.; Tian, F., Synthesis and characterization of a new polypyrrole based on N-vinyl pyrrole. *Synthetic Metals* **2008**, *158* (17-18), 717-721.
- [95] Ruiz, V.; Colina, Á.; Heras, A.; López-Palacios, J., Electropolymerization under potentiodynamic and potentiostatic conditions: Spectroelectrochemical study on electrosynthesis of poly[4,4'-bis(2-methylbutylthio)-2,2'-bithiophene]. *Electrochimica Acta* **2004**, *50* (1), 59-67.
- [96] Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F., Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *149* (1-2), 101-113.
- [97] Yagan, A.; Pekmez, N. Ö.; Yildiz, A., Electrochemical synthesis of poly(N-methylaniline) on an iron electrode and its corrosion performance. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (16), 5242-5251.
- [98] Moratti, S. C., The chemistry and uses of Polyphenylenevinylenes. In *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*, Skotheim, T.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R., Eds. Marcel Dekker: New York, **1998**.
- [99] Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1979**, (14), 635-636.
- [100] Cho, S. H.; Song, K. T.; Lee, J. Y., Recent advances in Polypyrrole. In *Handbook of Conducting Polymers, vol. 3*, Skotheim, T.; Reynolds, J. R., Eds. CRC Press: Boca Raton, **2006**.
- [101] Pernaut, J.-M.; Reynolds, J. R., Use of Conducting Electroactive Polymers for Drug Delivery and Sensing of Bioactive Molecules. A Redox Chemistry Approach. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (17), 4080-4090.
- [102] George, P. M.; Lyckman, A. W.; LaVan, D. A.; Hegde, A.; Leung, Y.; Avasare, R.; Testa, C.; Alexander, P. M.; Langer, R.; Sur, M., Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics. *Biomaterials* **2005**, *26* (17), 3511-3519.
- [103] Pyo, M.; Bohn, C. C.; Smela, E.; Reynolds, J. R.; Brennan, A. B., Direct Strain Measurement of Polypyrrole Actuators Controlled by the Polymer/Gold Interface. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (4), 916-922.
- [104] Bidan, G.; Billon, M.; Livache, T.; Mathis, G.; Roget, A.; Torres-Rodriguez, L. M., Conducting polymers as a link between biomolecules and microelectronics. *Synthetic Metals* **1999**, *102* (1-3), 1363-1365.
- [105] Beck, F.; Michaelis, R.; Schloten, F.; Zinger, B., Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid. *Electrochimica Acta* **1994**, *39* (2), 229-234.
- [106] Rasoldier, N.; Colin, X.; Verdu, J.; Bocquet, M.; Olivier, L.; Chocinski-Arnault, L.; Lafarie-Frenot, M. C., Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2008**, *39* (9), 1522-1529.
- [107] Jiang, M.-J.; Dang, Z.-M.; Bozlar, M.; Miomandre, F.; Bai, J., Broad-frequency dielectric behaviors in multiwalled carbon nanotube/rubber nanocomposites. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106* (8), 084902-6.
- [108] Liu, Z. F.; Bai, G.; Huang, Y.; Ma, Y. F.; Du, F.; Li, F. F.; Guo, T. Y.; Chen, Y. S., Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference

- shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites. *Carbon* **2007**, *45* (4), 821-827.
- [109] Cha, S. I.; Kim, K. T.; Arshad, S. N.; Mo, C. B.; Hong, S. H., Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (11), 1377-1381.
- [110] Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D., Aligned carbon nanotube arrays-formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science* **1994**, *265* (5176), 1212-1214.
- [111] Bartholome, C.; Miaudet, P.; Derré, A.; Maugey, M.; Roubeau, O.; Zakri, C.; Poulin, P., Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites. *Composites Science and Technology* **2008**, *68* (12), 2568-2573.
- [112] Gorga, R. E.; Lau, K. K. S.; Gleason, K. K.; Cohen, R. E., The importance of interfacial design at the carbon nanotube/polymer composite interface. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102* (2), 1413-1418.
- [113] Li, C. Y.; Thostenson, E. T.; Chou, T. W., Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (22).
- [114] Kilbride, B. E.; Coleman, J. N.; Fraysse, J.; Fournet, P.; Cadek, M.; Drury, A.; Hutzler, S.; Roth, S.; Blau, W. J., Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92* (7), 4024-4030.
- [115] Kirkpatrick, S., Percolation and conduction. *Reviews of Modern Physics* **1973**, *45* (4), 574-588.
- [116] Grossiord, N.; Loos, J.; van Laake, L.; Maugey, M.; Zakri, C.; Koning, C. E.; Hart, A. J., High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (20), 3226-3234.
- [117] Cai, D. Y.; Song, M., Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite. *Carbon* **2008**, *46* (15), 2107-2112.
- [118] Wang, S. R.; Liang, R.; Wang, B.; Zhang, C., Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Carbon* **2009**, *47* (1), 53-57.
- [119] Ajayan, P. M.; Tour, J. M., Materials science - Nanotube composites. *Nature* **2007**, *447* (7148), 1066-1068.
- [120] Gao, J.; Itkis, M. E.; Yu, A.; Bekyarova, E.; Zhao, B.; Haddon, R. C., Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube-Nylon Composite Fiber. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (11), 3847-3854.
- [121] Wei, C. Y., Adhesion and reinforcement in carbon nanotube polymer composite. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (9).
- [122] Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Giannaris, C.; Rubio, A., Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (10), 750-753.
- [123] ASTM International, U., ASTM D638 - 08 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Doi:10.1520/D0638-08.
- [124] Krawczak, P., Essais mécaniques des plastiques. *Techniques de l'ingénieur AM 3 510*, 1-20.
- [125] Xiong, J.; Zheng, Z.; Qin, X.; Li, M.; Li, H.; Wang, X., The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. *Carbon* **2006**, *44* (13), 2701-2707.

- [126] Sluzarenko, N.; Heurtefeu, B.; Maugey, M.; Zakri, C.; Poulin, P.; Lecommandoux, S., Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites. *Carbon* **2006**, *44* (15), 3207-3212.
- [127] Thostenson, E. T.; Chou, T. W., Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon* **2006**, *44* (14), 3022-3029.
- [128] Nadler, M.; Mahrholz, T.; Riedel, U.; Schilde, C.; Kwade, A., Preparation of colloidal carbon nanotube dispersions and their characterisation using a disc centrifuge. *Carbon* **2008**, *46* (11), 1384-1392.
- [129] van der Pauw, L. J., A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review* **1958**, *20*, 220-224.
- [130] Dubois, J.-C., Propriétés diélectriques des plastiques. *Techniques de l'ingénieur AM 3 140*, 1-20.
- [131] Shenogin, S.; Bodapati, A.; Xue, L.; Ozisik, R.; Keblinski, P., Effect of chemical functionalization on thermal transport of carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters* **2004**, *85* (12), 2229-2231.
- [132] Yang, K.; Gu, M.; Guo, Y.; Pan, X.; Mu, G., Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon* **2009**, *47* (7), 1723-1737.
- [133] Li, C.; Thostenson, E. T.; Chou, T.-W., Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube--based composites. *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (22), 223114-3.
- [134] Buldum, A.; Lu, J. P., Contact resistance between carbon nanotubes. *Physical Review B* **2001**, *63* (16), 161403.
- [135] Chen, G. Z.; Shaffer, M. S. P.; Coleby, D.; Dixon, G.; Zhou, W. Z.; Fray, D. J.; Windle, A. H., Carbon nanotube and polypyrrole composites: Coating and doping. *Advanced Materials* **2000**, *12* (7), 522-526.
- [136] Cha, C. S.; Li, C. M.; Yang, H. X.; Liu, P. F., Powder microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *368* (1-2), 47-54.
- [137] Vivier, V.; Cachet-Vivier, C.; Cha, C. S.; Nedelec, J. Y.; Yu, L. T., Cavity microelectrode for studying battery materials: application to polyaniline powder. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2* (3), 180-185.
- [138] Liu, P.; Hu, J., Carbon nanotube powder microelectrodes for nitrite detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, *84* (2-3), 194-199.
- [139] Bozlar, M.; Miomandre, F.; Bai, J. B., Electrochemical synthesis and characterization of carbon nanotube/modified polypyrrole hybrids using a cavity microelectrode. *Carbon* **2009**, *47* (1), 80-84.
- [140] Miomandre, F.; Audebert, P.; Bozlar, M.; Bai, J., Utilisation de la microélectrode à cavité pour l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites à base de polymères conducteurs électroniques. In *Microélectrode à cavité*, Publications de l'Université de Saint-Etienne: Saint-Etienne, **2009**.
- [141] Hughes, M.; Shaffer, M. S. P.; Renouf, A. C.; Singh, C.; Chen, G. Z.; Fray, J.; Windle, A. H., Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole. *Advanced Materials* **2002**, *14* (5), 382-385.
- [142] Wu, T. M.; Lin, S. H., Synthesis, characterization, and electrical properties of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composites. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, *44* (21), 6449-6457.

- [143] Wu, Z. C.; Chen, Z. H.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G., Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science* **2004**, *305* (5688), 1273-1276.
- [144] Huxtable, S. T.; Cahill, D. G.; Shenogin, S.; Xue, L. P.; Ozisik, R.; Barone, P.; Usrey, M.; Strano, M. S.; Siddons, G.; Shim, M.; Koblinski, P., Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (11), 731-734.
- [145] Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M., Chemistry of carbon nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (3), 1105-1136.
- [146] Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A., Organic functionalization of carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (5), 760-761.
- [147] Hou, Y.; Tang, J.; Zhang, H. B.; Qian, C.; Feng, Y. Y.; Liu, J., Functionalized Few-Walled Carbon Nanotubes for Mechanical Reinforcement of Polymeric Composites. *ACS Nano* **2009**, *3* (5), 1057-1062.
- [148] Zhu, J.; Kim, J. D.; Peng, H. Q.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N.; Barrera, E. V., Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett.* **2003**, *3* (8), 1107-1113.
- [149] Simmons, T. J.; Bult, J.; Hashim, D. P.; Linhardt, R. J.; Ajayan, P. M., Noncovalent Functionalization as an Alternative to Oxidative Acid Treatment of Single Wall Carbon Nanotubes with Applications for Polymer Composites. *ACS Nano* **2009**, *3* (4), 865-870.
- [150] Peng, X. H.; Wong, S. S., Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces. *Advanced Materials* **2009**, *21* (6), 625-642.
- [151] Usrey, M. L.; Strano, M. S., Adsorption of Single Walled Carbon Nanotubes onto Silicon Oxide Surface Gradients of 3-Aminopropyltri(ethoxysilane) Described by Polymer Adsorption Theory. *Langmuir* **2009**.
- [152] Nikitin, A.; Li, X. L.; Zhang, Z. Y.; Ogasawara, H.; Dai, H. J.; Nilsson, A., Hydrogen storage in carbon nanotubes through the formation of stable C-H bonds. *Nano Lett.* **2008**, *8* (1), 162-167.
- [153] Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H. W.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E., Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. *Science* **2003**, *301* (5639), 1519-1522.
- [154] Valentini, L.; Macan, J.; Armentano, I.; Mengoni, F.; Kenny, J. M., Modification of fluorinated single-walled carbon nanotubes with aminosilane molecules. *Carbon* **2006**, *44* (11), 2196-2201.
- [155] Tseng, C. H.; Wang, C. C.; Chen, C. Y., Functionalizing carbon nanotubes by plasma modification for the preparation of covalent-integrated epoxy composites. *Chem. Mat.* **2007**, *19* (2), 308-315.
- [156] Liu, M.; Zhu, T.; Li, Z.; Liu, Z., One-Step in Situ Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-Grafted Single-Walled Carbon Nanotube Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (22), 9670-9675.
- [157] Guldi, D. M.; Rahman, G. M. A.; Qin, S. H.; Tchoul, M.; Ford, W. T.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Campidelli, S.; Prato, M., Versatile coordination chemistry towards multifunctional carbon nanotube nanohybrids. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12* (8), 2152-2161.
- [158] Qin, S.; Qin, D.; Ford, W. T.; Resasco, D. E.; Herrera, J. E., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polystyrene via Grafting to and Grafting from Methods. *Macromolecules* **2004**, *37* (3), 752-757.

- [159] Miyako, E.; Nagata, H.; Hirano, K.; Hirotsu, T., Carbon nanotube-polymer composite for light-driven microthermal control. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, *47* (19), 3610-3613.
- [160] Barone, P. W.; Baik, S.; Heller, D. A.; Strano, M. S., Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. *Nat Mater* **2005**, *4* (1), 86-92.
- [161] Zhao, Y.-L.; Stoddart, J. F., Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research* **2009**.
- [162] Ma, Y. F.; Cheung, W.; Wei, D. G.; Bogozi, A.; Chiu, P. L.; Wang, L.; Pontoriero, F.; Mendelsohn, R.; He, H. X., Improved conductivity of carbon nanotube networks by in situ polymerization of a thin skin of conducting polymer. *ACS Nano* **2008**, *2* (6), 1197-1204.
- [163] Sainz, R.; Benito, A. M.; Martinez, M. T.; Galindo, J. F.; Sotres, J.; Baro, A. M.; Corraze, B.; Chauvet, O.; Maser, W. K., Soluble self-aligned carbon nanotube/polyaniline composites. *Advanced Materials* **2005**, *17* (3), 278-281.
- [164] Ma, Y. F.; Chiu, P. L.; Serrano, A.; Ali, S. R.; Chen, A. M.; He, H. X., The electronic role of DNA-functionalized carbon nanotubes: Efficacy for in situ polymerization of conducting polymer nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (25), 7921-7928.
- [165] Hughes, M.; Chen, G. Z.; Shaffer, M. S. P.; Fray, D. J.; Windle, A. H., Electrochemical Capacitance of a Nanoporous Composite of Carbon Nanotubes and Polypyrrole. *Chem. Mat.* **2002**, *14* (4), 1610-1613.
- [166] Okner, R.; Domb, A. J.; Mandler, D., Electrochemical formation and characterization of copolymers based on N-pyrrole derivatives. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (9), 2928-2935.
- [167] Prato, M.; Kostarelos, K.; Bianco, A., Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *41* (1), 60-68.
- [168] Usrey, M. L.; Strano, M. S., Controlling Single-Walled Carbon Nanotube Surface Adsorption with Covalent and Noncovalent Functionalization. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**.
- [169] Xuotong, Z.; Jin, Z.; Rongming, W.; Tao, Z.; Zhongfan, L., Surfactant-Directed Polypyrrole/CNT Nanocables: Synthesis, Characterization, and Enhanced Electrical Properties. *ChemPhysChem* **2004**, *5* (7), 998-1002.
- [170] Pumera, M.; Smid, B.; Peng, X. S.; Golberg, D.; Tang, J.; Ichinose, I., Spontaneous coating of carbon nanotubes with an ultrathin polypyrrole layer. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13* (27), 7644-7649.
- [171] Wu, T.-M.; Yen, S.-J.; Chen, E.-C.; Chiang, R.-K., Synthesis, characterization, and properties of monodispersed magnetite coated multi-walled carbon nanotube/polypyrrole nanocomposites synthesized by in-situ chemical oxidative polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, *46* (7), 727-733.
- [172] Hinds, B. J.; Chopra, N.; Rantell, T.; Andrews, R.; Gavalas, V.; Bachas, L. G., Aligned multiwalled carbon nanotube membranes. *Science* **2004**, *303* (5654), 62-65.
- [173] Lin, Y.; Cui, X.; Bontha, J., Electrically Controlled Anion Exchange Based on Polypyrrole and Carbon Nanotubes Nanocomposite for Perchlorate Removal. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40* (12), 4004-4009.
- [174] Moniruzzaman, M.; Winey, K. I., Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* **2006**, *39* (16), 5194-5205.
- [175] Chen, J. H.; Huang, Z. P.; Wang, D. Z.; Yang, S. X.; Wen, J. G.; Ren, Z. R., Electrochemical synthesis of polypyrrole/carbon nanotube nanoscale composites

- using well-aligned carbon nanotube arrays. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2001**, 73 (2), 129-131.
- [176] Portet, C.; Chmiola, J.; Gogotsi, Y.; Park, S.; Lian, K., Electrochemical characterizations of carbon nanomaterials by the cavity microelectrode technique. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (26), 7675-7680.
- [177] Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Bandow, S.; Thess, A.; Smalley, R. E., Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature* **1997**, 388 (6639), 257-259.
- [178] Delhaes, P.; Couzi, M.; Trinquescoste, M.; Dentzer, J.; Hamidou, H.; Vix-Guterl, C., A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* **2006**, 44 (14), 3005-3013.
- [179] Lefrant, S.; Baibarac, M.; Baltog, I., Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (32), 5690-5704.
- [180] Schneegans, O.; Chretien, P.; Houze, F.; Meyer, R., Capacitance measurements on small parallel plate capacitors using nanoscale impedance microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90 (4), 3.
- [181] Houze, F.; Meyer, R.; Schneegans, O.; Boyer, L., Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69 (13), 1975-1977.

# *Résumé*

Du fait de leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles, les nanotubes de carbone (CNTs) sont des matériaux bien adaptés pour renforcer les polymères thermodurcissables. Le nanocomposite multifonctionnel ainsi obtenu possède des propriétés électriques, thermiques et mécaniques sensiblement meilleures que le polymère seul, ce qui lui procure de nombreuses applications potentielles, et tout particulièrement dans le domaine de l'électronique ou de l'aéronautique.

Le but de cette thèse de doctorat est orienté suivant deux axes. Il s'agit dans un premier temps de mettre au point un matériau nanocomposite avec des propriétés multifonctionnelles à partir de techniques d'élaborations efficaces. Puis dans un second temps, l'objectif consiste à proposer des alternatives permettant d'améliorer ces propriétés.

Le premier chapitre de cette thèse établit une revue de l'état de l'art au sujet des matériaux qui ont été étudiés au cours de ce travail de recherche. Parmi ces matériaux, nous pouvons citer tout particulièrement les CNTs, les renforts hybrides nano/micrométriques constitués de CNTs et d'alumine, les polymères conducteurs électroniques et les polymères thermodurcissables. Il s'agit plus précisément de présenter pour chaque matériau les techniques d'élaboration, leurs structures et finalement leurs propriétés.

Dans la seconde partie du manuscrit, nous décrivons en premier lieu les procédés d'élaboration permettant d'obtenir des nanocomposites conformes aux normes internationales. Ensuite, nous présentons les différentes techniques de caractérisation de ces nanomatériaux. Il s'agit notamment de déterminer les phénomènes de transports électriques et thermiques. Des techniques d'analyses supplémentaires permettent de mieux comprendre la structure des matériaux obtenus dans une gamme d'échelle allant de l'état macroscopique à l'atomique. Ainsi, nous avons eu recours à l'utilisation de la microscopie électronique à balayage et en transmission, et aussi la microscopie à force atomique (AFM). Différentes études spectroscopiques de types : Raman, perte d'énergie des électrons (EELS), photoélectrons X (XPS) fournissent des informations additionnelles sur ces matériaux. Les résultats obtenus sur ces nanocomposites en matière de transports électronique et thermique montrent que certaines améliorations sont nécessaires pour optimiser les propriétés multifonctionnelles de ces nanomatériaux. Nous avons concentré nos efforts sur les phénomènes physico-chimiques à l'interface matrice/renfort. Par conséquent, nous avons décidé de modifier la surface des CNTs afin de favoriser la cohésion matrice/renfort, mais aussi et surtout, pour diminuer les résistances de contacts entre les CNTs lorsqu'ils sont distribués aléatoirement dans une matrice polymère.

Le dernier chapitre de la thèse s'articule autour de la fonctionnalisation des CNTs par un polymère conducteur électronique (ECP). Dans un premier temps, nous avons mis au point des techniques électrochimiques permettant de déposer une couche homogène d'épaisseur nanométrique d'ECP à la surface des CNTs. Ce polymère conducteur et en même temps biocompatible est le polypyrrole (Ppy). La précision et l'efficacité de notre démarche sont démontrées par les différents outils de caractérisation, et tout particulièrement grâce à la microscopie électronique en transmission à haute résolution. Des études supplémentaires par AFM couplé à un résiscope ont montré l'évolution de la résistance électrique d'hybrides CNT-Ppy plus ou moins isolés. Dans une seconde partie, nous avons mis au point une méthode permettant de contrôler finement l'épaisseur de Ppy déposé à la surface des CNTs.

# *Abstract*

Carbon nanotubes (CNTs) are ideal candidates to reinforce thermoset polymers due to their exceptional intrinsic properties. The resulting multifunctional nanocomposite has electrical, thermal and mechanical properties sensitively higher than pristine polymer. Therefore, this new material possesses various potential applications, and particularly in the domain of electronics and aerospace.

The aim of this PhD thesis is oriented towards two directions. In the first one, we establish efficient techniques to produce composite materials with multifunctional properties. Then, the objective consists in the enhancement of these properties by proposing valuable alternatives to previous results cited in the literature.

In the first chapter, we present the state of the art research concerning the materials studied during this work. Among these, there are in particular: CNTs, hybrids constituted of CNTs and alumina microparticles, electronically conducting and thermoset polymers. Moreover, this chapter deals with the characteristics of each material, i.e. elaboration techniques, structures and properties.

The second chapter of the manuscript contains first, the elaboration techniques allowing the synthesis of high quality nanocomposites according to international standards. Then, we analyze the properties of these nanomaterials, and particularly in terms of electrical and thermal transports. Further characterization procedures allow better understanding of the obtained structures in a domain ranging from macroscopic to atomic scales. This is realized using scanning/transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, EELS, XPS, and AFM. Electrical and thermal conductivity measurements obtained on these new materials give prominence to the necessity of some improvements. Thereby, we have focused our research on the physico-chemical phenomena at the matrix/filler interface. We have proposed to modify the surface of CNTs, in order to favour the matrix/filler cohesion, but also and mainly to decrease contact resistances between the randomly distributed CNTs within the polymer matrix.

Finally, the last chapter deals with the surface functionalization of CNTs using electrochemistry. First, we have implemented an accurate technique to deposit a nanometric layer of electronically conducting polymer on the surface of CNTs. This conducting polymer, namely polypyrrole (Ppy) is in the meantime biocompatible. The accuracy and efficiency of our approach are demonstrated through various characterization techniques, and particularly using transmission electron microscopy. Further studies using AFM coupled with a resiscope indicate the electrical resistance distribution performed on CNT-Ppy hybrids. In the second part of this chapter, we present our method to control precisely the thickness of the Ppy layer around the CNTs.