



HAL
open science

Propriétés thermiques et électriques de composites à base de nanotubes de carbone et application à la détection de gaz

Aoumeur Boulerouah

► To cite this version:

Aoumeur Boulerouah. Propriétés thermiques et électriques de composites à base de nanotubes de carbone et application à la détection de gaz. Autre [cond-mat.other]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2011. Français. NNT : 2011DUNK0313 . tel-00827011

HAL Id: tel-00827011

<https://theses.hal.science/tel-00827011v1>

Submitted on 28 May 2013

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.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL-CÔTE D'OPALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

spécialité « Science des Matériaux »

par

Aoumeur BOULEROUAH

PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET ÉLECTRIQUES DE COMPOSITES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE ET APPLICATION À LA DÉTECTION DE GAZ

Soutenue le 08 décembre 2011 devant la commission d'examen constituée de :

C. CHAMPEAUX	PROFESSEUR UNIVERSITÉ DE LIMOGES	Rapporteur
G. TESSIER	MAÎTRE DE CONFÉRENCES, HDR ESPCI PARIS TECH	Rapporteur
G. LOUIS	PROFESSEUR UNIVERSITÉ DE PARIS V	Examineur
J.M. BUISINE	PROFESSEUR UNIVERSITÉ DE LILLE 1	Examineur
S. LONGUEMART	MAÎTRE DE CONFÉRENCES (CO-DIRECTEUR DE THÈSE) UNIVERSITÉ DU LITTORAL-CÔTE D'OPALE	Examineur
A. HADJ SAHRAOUI	PROFESSEUR (DIRECTEUR DE THÈSE) UNIVERSITÉ DU LITTORAL-CÔTE D'OPALE	Examineur

*À mes parents, mon épouse,
ma famille et tous mes amis ...*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Unité de Dynamique et de Structure des Matériaux Moléculaires. Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur Jean-Marc BUISINE, Directeur de l'UDSMM, de m'avoir accueilli au sein de son unité et d'avoir mis à ma disposition tout le nécessaire pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Abdelhak HADJ SAHRAOUI, Professeur à l'Université du Littoral-Côte d'Opale, pour la confiance qu'il m'a accordée en dirigeant cette thèse. Je lui suis aussi reconnaissant pour le vif intérêt qu'il a montré pour mon travail, tout en espérant que ce travail soit à la hauteur de ses espérances.

La direction de cette thèse a été aussi assurée par Messieurs Philippe HUS et Stéphane LONGUEMART, tous deux maîtres de conférences à l'Université de Littoral-Côte d'Opale. Je les remercie vivement pour l'investissement qu'ils ont montré pour me transmettre leur savoir, ainsi que pour les conseils précieux dont ils m'ont fait bénéficier avec beaucoup de chaleur et d'efficacité.

Mes remerciements vont également à Madame Corinne CHAMPEAUX, Professeur à l'Université de Limoges, et Monsieur Gilles TESSIER, Maître de Conférences à l'ESPCI Paris Tech, pour s'être intéressés à ce travail et avoir bien voulu l'examiner et le juger en tant que rapporteurs.

Je remercie vivement Messieurs Gérard LOUIS, Professeur à l'Université de Paris V, et Jean-Marc BUISINE, Professeur à l'Université de Lille 1, pour avoir accepté d'être membre de jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Fabrice CASIER, Directeur du Centre Commun de Mesure, pour avoir mis à ma disposition l'équipement nécessaire pour la réalisation d'une partie de mon travail.

Je voudrais aussi remercier Monsieur Benoit ESCORNE pour la réalisation des cellules de mesures thermique et électrique et pour tout l'aide technique qu'il m'a apporté.

J'ai bénéficié au cours de la préparation de ma thèse du soutien financier du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, qu'il en soit ici remercié.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres de l'UDSMM pour leur soutien, leurs conseils et leur sympathie. Je pense notamment à Abdelylah DAOUDI, Sylvain DELENCLOS, Corinne KOLINSKY, Benoit DUPONCHEL, Abdelaziz ELASS, Michaël DEPRIESTER, Remi DERAM, Maju KURIAKOSE, Mathieu BARDOUX, Fabrice GOUTIER.

Je voudrais aussi remercier tout le personnel du Centre Commun de Mesure (CCM) et le personnel administratif de la Maison de la Recherche en Environnement Industriel (MREI).

Enfin je remercie toute ma famille, mes amis, ma chère épouse pour m'avoir soutenu et encouragé pour atteindre mon objectif, avoir mon doctorat.

Table des matières

Table des matières	v
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xii
Introduction	1
Chapitre 1 Composites à base des nanotubes de carbone	3
1.1 Les nanotubes de carbone	3
1.1.1 Historique	3
1.1.2 Propriétés des nanotubes de carbone	6
1.1.3 Méthodes de synthèse	11
1.1.4 Applications	14
1.2 Les composites à base de nanotubes de carbone	17
1.2.1 Les composites métal/NTC	17
1.2.2 Les composites céramique/NTC	18
1.2.3 Les composites polymère/NTC	18
Chapitre 2 Caractérisation thermique par la technique photoacoustique	20
2.1 Généralités sur les méthodes photothermiques	20
2.1.1 L'effet photothermique	20
2.1.2 Méthodes photothermiques	20
2.2 La photoacoustique	24
2.2.1 Historique	24
2.2.2 Principe de détection	25
2.2.3 Expression théorique du signal photoacoustique	25
2.2.4 Principales configurations en photoacoustique	29
2.3 Procédure de détermination des paramètres thermiques des solides	30
2.3.1 Normalisation du signal photoacoustique dans la configuration avant	30
2.3.2 Détermination des propriétés thermiques du matériau à partir de la phase du signal normalisé	32
2.3.3 Détermination des propriétés thermiques de l'échantillon à partir de l'am- plitude du signal normalisé $ S_N $	34

2.3.4	Détermination des propriétés thermiques de l'échantillon à partir de la combinaison de l'amplitude et de la phase du signal normalisé	36
2.3.5	Erreurs systématiques dans la détermination des paramètres thermiques .	38
2.4	Conclusion	41
Chapitre 3	Propriétés thermiques et électriques des composites KBr/NTC	43
3.1	Étude du comportement thermique	43
3.1.1	Dispositif expérimental	43
3.1.2	Validation des procédures de détermination des paramètres thermiques .	45
3.1.3	Étude des paramètres thermiques des composites KBr/NTC	51
3.2	Étude du comportement électrique	68
3.2.1	Dispositif expérimental	69
3.2.2	Analyse des résultats	69
3.2.3	Modélisation du comportement électrique	72
3.3	Conclusion	73
Chapitre 4	Comportements thermique et électrique des composites KBr/NTC sous gaz	75
4.1	Comportement thermique	75
4.1.1	Dispositif expérimental	79
4.1.2	Résultats et discussion	80
4.2	Comportement électrique	85
4.2.1	Dispositif expérimental	87
4.2.2	Caractéristiques expérimentales des composites KBr/NTC dans une atmosphère d'éthanol	88
4.2.3	Discussion sur le comportement électrique des composites KBr/NTC dans une atmosphère d'éthanol	99
4.2.4	Comportement électrique de composites KBr/NTC en présence de NO ₂ et Toluène	102
4.2.5	Modélisation de la réponse électrique des composites KBr/NTC	107
4.3	Conclusion	112
Conclusion générale		114
Bibliographie		117

Liste des figures

1.1	<i>Structure du graphite.</i>	4
1.2	<i>Structure du diamant.</i>	4
1.3	<i>Structure du fullerène C_{60}.</i>	5
1.4	<i>Vecteur chiral \vec{C}_h d'un nanotube déroulé [1].</i>	7
1.5	<i>Différentes structures de nanotubes de carbone.</i>	8
1.6	<i>Principe de la synthèse de NTC par arc électrique.</i>	12
1.7	<i>Schéma de principe d'un dispositif par ablation laser.</i>	13
1.8	<i>Schéma d'un dispositif de fabrication de NTC par décomposition catalytique d'hydrocarbure</i>	14
1.9	<i>Schéma d'un dispositif d'affichage à l'aide de nanotube de carbone</i>	15
2.1	<i>Schéma de principe montrant les différents processus physiques induits par une variation de température à la surface d'un matériau.</i>	21
2.2	<i>Schéma de principe de la détection photoacoustique.</i>	22
2.3	<i>Schéma de principe de la détection piézoélectrique.</i>	22
2.4	<i>Schéma de principe de la déflexion photothermique.</i>	23
2.5	<i>Schéma de principe de la détection photopyroélectrique.</i>	23
2.6	<i>Schéma de principe de la radiométrie infrarouge.</i>	24
2.7	<i>Modèle à trois couches.</i>	26
2.8	<i>Configuration "avant" de la cellule photoacoustique.</i>	29
2.9	<i>Configuration "arrière" de la cellule photoacoustique.</i>	29
2.10	<i>Évolution en fonction du L_m/μ_m de la phase normalisée du signal photoacoustique.</i>	33
2.11	<i>Évolution en fonction du L_m/μ_m de l'amplitude normalisée du signal photoacoustique.</i>	35
2.12	<i>Évolution en fonction du L_m/μ_m du rapport $\ln\left \frac{S_n(f)-1}{S_n(f)+1}\right$.</i>	37
2.13	<i>Comparaison entre les deux phases normalisées du signal photoacoustique.</i>	38
2.14	<i>Différence entre les phases normalisées du signal photoacoustique.</i>	39
2.15	<i>Comparaison entre les deux amplitudes normalisées du signal photoacoustique.</i>	39
2.16	<i>Évolution en fonction du L_m/μ_m de l'écart relatif entre les amplitudes normalisées du signal photoacoustique.</i>	40
2.17	<i>Évolution en fonction du L_m/μ_m du rapport $\ln\left \frac{S_n(f)-1}{S_n(f)+1}\right$.</i>	40
2.18	<i>Évolution en fonction du L_m/μ_m de l'écart relatif entre le rapport $\ln\left \frac{S_n(f)-1}{S_n(f)+1}\right$.</i>	41

3.1	<i>Dipositif expérimental en photoacoustique dans la configuration avant.</i>	44
3.2	<i>Photographie de la cellule photoacoustique réalisée pour la caractérisation thermique des matériaux.</i>	44
3.3	<i>Phase du signal photoacoustique obtenu expérimentalement avec un échantillon de carbone vitreux en utilisant de l'éthylène glycol comme substrat (○) ou de l'air comme substrat(□).</i>	46
3.4	<i>Amplitude du signal photoacoustique obtenu expérimentalement avec un échantillon de carbone vitreux en utilisant de l'éthylène glycol comme substrat (○) ou de l'air comme substrat (□).</i>	46
3.5	<i>Phase normalisée obtenue avec le carbone vitreux (177µm) en utilisant de l'éthylène glycol comme substrat.</i>	47
3.6	<i>Effusivité thermique calculée à partir de la phase pour différentes fréquences.</i>	47
3.7	<i>Amplitude normalisée obtenue avec le carbone vitreux (L=177µm) en utilisant de l'éthylène glycol comme substrat.</i>	48
3.8	<i>Effusivité thermique calculée à partir de l'amplitude pour différentes fréquences.</i>	49
3.9	<i>Évolution de la quantité $\ln \frac{ S_N-1 }{ S_N+1 }$ en fonction de la racine carré de la fréquence pour le carbone vitreux.</i>	50
3.10	<i>Image des grains de KBr avant broyage obtenue à l'aide d'un microscope optique.</i>	53
3.11	<i>Image d'amas de nanotubes de carbone monofeuillets, obtenue par microscope électronique à balayage.</i>	53
3.12	<i>Image d'amas de nanotubes de carbone multifeuillets, obtenue par microscope électronique à balayage.</i>	54
3.13	<i>Les différentes étapes de la préparation des échantillons KBr/NTC.</i>	54
3.14	<i>Évolution de la phase normalisée en fonction de la fréquence pour un échantillon KBr/SWNT à 3% de charge en nanotubes.</i>	56
3.15	<i>Évolution de la diffusivité thermique des composites KBr/SWNT en fonction de la charge en nanotubes.</i>	56
3.16	<i>Évolution de l'effusivité thermique des composites KBr/SWNT en fonction de la charge en nanotubes.</i>	57
3.17	<i>Évolution de la conductivité thermique des composites KBr/SWNT en fonction de la charge en nanotubes.</i>	57
3.18	<i>Évolution de la diffusivité thermique des composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.</i>	58
3.19	<i>Évolution de l'effusivité thermique des composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.</i>	59
3.20	<i>Évolution de la conductivité thermique des composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.</i>	59
3.21	<i>Représentation schématique des composites KBr/NTC pour différentes concentrations en nanotubes.</i>	61

3.22	<i>Ajustement numérique de l'évolution de la conductivité thermique des composites KBr/SWNT.</i>	65
3.23	<i>Ajustement numérique de l'évolution de la conductivité thermique des composites KBr/MWNT.</i>	66
3.24	<i>Schéma de principe de la méthode quatre pointes.</i>	69
3.25	<i>Caractérisation courant-tension de deux composites, KBr/MWNT (○) et KBr/SWNT (●) avec des charges respectives de 3,5 et 5% en nanotubes de carbone. Les traits continus, représentent les meilleurs ajustements numériques des deux évolutions de la tension.</i>	70
3.26	<i>Évolution de la conductivité électrique des composites KBr/SWNT en fonction de la charge en nanotubes.</i>	71
3.27	<i>Évolution de la conductivité électrique des composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.</i>	71
3.28	<i>Conductivité électrique des composites SWNT/KBr en fonction de la charge en nanotubes.</i>	72
3.29	<i>Conductivité électrique des composites MWNT/KBr en fonction de la charge en nanotubes.</i>	73
4.1	<i>Schéma de principe d'un détecteur thermique de gaz.</i>	76
4.2	<i>Dispositif expérimental utilisé pour la détection des gaz.</i>	79
4.3	<i>Évolution théorique de $\Delta\phi$ en fonction de L_m/μ_m obtenue pour différents taux de variation de la conductivité thermique.</i>	81
4.4	<i>Évolution théorique de s_ϕ en fonction de L_m/μ_m obtenue pour différents taux de variation de la conductivité thermique.</i>	81
4.5	<i>Évolution théorique du $\Delta A/A$ en fonction de L_m/μ_m obtenue pour différents taux de variation de la conductivité thermique.</i>	82
4.6	<i>Évolution théorique de s_A en fonction de L_m/μ_m obtenue pour différents taux de variation de la conductivité thermique.</i>	83
4.7	<i>Évolution en fonction du temps de l'amplitude du signal photoacoustique mesuré pour un composite à base de KBR/SWNT à 3% de charge et d'une épaisseur de 150 μm.</i>	84
4.8	<i>Évolution en fonction du temps de la phase du signal photoacoustique mesuré pour un composite à base de KBR/SWNT à 3% de charge et d'une épaisseur de 150 μm.</i>	85
4.9	<i>Schéma de principe du porte échantillon.</i>	88
4.10	<i>Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWNT (3,5% en masse de MWNT) sous différentes concentrations en éthanol.</i>	89
4.11	<i>Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWNT (6,5% en masse de MWNT) sous différentes concentrations en éthanol.</i>	90
4.12	<i>Grandeurs caractéristiques de la réponse électrique d'un composite KBr/NTC.</i>	91

4.13	<i>Évolution de la réponse en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massique en MWNT.</i>	91
4.14	<i>Évolution de la sensibilité relative en fonction de la charge massique en MWNT.</i>	93
4.15	<i>Évolution du temps de réponse en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en MWNT.</i>	93
4.16	<i>Évolution du temps de recouvrement en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en MWNT.</i>	94
4.17	<i>Temps moyen d'adsorption (■) et de désorption (○) mesuré pour différentes charges massiques en MWNT.</i>	94
4.18	<i>Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/SWNT (4% en masse de SWNT) sous différentes concentrations en éthanol.</i>	95
4.19	<i>Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/SWNT (8% en masse de SWNT) sous différentes concentrations en éthanol.</i>	96
4.20	<i>Évolution de la réponse en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en SWNT.</i>	97
4.21	<i>Évolution de la sensibilité relative en fonction de la charge massique en SWNT.</i>	97
4.22	<i>Évolution du temps de réponse en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en SWNT.</i>	98
4.23	<i>Évolution du temps de recouvrement en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en SWNT.</i>	98
4.24	<i>Temps moyen d'adsorption (■) et de désorption (○) mesuré pour différentes charges massiques en SWNT.</i>	99
4.25	<i>Évolution de la résistance électrique de composites à 5% de charge en nanotubes, KBr/SWNT (trait continu) et KBr/MWNT (trait discontinu), pour différents concentrations en éthanol.</i>	101
4.26	<i>Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/SWNT (5% en masse de SWNT) sous différentes concentrations en NO₂.</i>	103
4.27	<i>Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWNT (3,5% en masse de MWNT) sous différentes concentrations en NO₂.</i>	104
4.28	<i>Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWNT (3% en masse de MWNT) sous différentes concentrations en toluène.</i>	106
4.29	<i>Évolution de la réponse électrique en fonction de la concentration en toluène pour un composite KBr/MWNT (3% en masse de MWNT).</i>	106
4.30	<i>Évolution du temps d'adsorption (○) et de désorption (■) en fonction de la concentration en toluène pour un un composite KBr/MWNT (3% en masse de MWNT).</i>	107
4.31	<i>Ajustement numérique de l'évolution de l'inverse de la réponse électrique ($\frac{R_0}{\Delta R_0}$) en fonction de l'inverse de la concentration en éthanol (C⁻¹) par le modèle de Langmuir pour différentes charges en MWNT.</i>	111

4.32 Ajustement numérique de l'évolution de l'inverse de la réponse électrique ($\frac{R_0}{\Delta R_0}$) en fonction de l'inverse de la concentration en toluène (C^{-1}) par le modèle de Langmuir pour un échantillon KBr/MWNT à 3% en charge de nanotubes. 111

4.33 Évolution de l'énergie libre d'adsorption d'éthanol (○) et de toluène (■) sur les composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes. 112

Liste des tableaux

3.1	<i>Tableau récapitulatif des valeurs des paramètres thermiques du carbone vitreux et du PZT mesurés par différentes méthodes.</i>	51
3.2	<i>Récapitulatif des résultats de l'ajustement numérique des composites KBr/NTC. .</i>	67

Introduction

Les nanomatériaux constituent un domaine de recherche en plein développement, soutenu par une avancée considérable des outils de synthèse et de caractérisation de matériaux à l'échelle nanométrique. Ces dernières décennies, un intérêt grandissant a été porté sur ces nouveaux matériaux tant sur le plan fondamental que sur le plan industriel. En effet, la réduction de la taille d'un matériau à une échelle nanométrique peut conduire à des changements considérables de ses propriétés physico-chimiques, très différentes de celles du matériau massif.

Les nanotubes de carbone, parmi ces nouveaux matériaux, ont attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique ces dernières années. Depuis leur découverte en 1991, le nombre d'articles parus sur ce nouveau matériau n'a pas cessé d'augmenter, atteignant à l'heure actuelle plus de 40 000 articles publiés. Les propriétés remarquables de ces nanotubes de carbone sont étroitement liées à leur structure tubulaire de dimension nanométrique, un diamètre de quelques nanomètres et une longueur de quelques dizaines de micromètres. Cette structure unidimensionnelle confère à ces nanotubes de carbone des propriétés physiques remarquables, en particulier une conductivité électrique supérieure à celle du cuivre et une conductivité thermique supérieure à celle du diamant.

De par leurs propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone offrent un fort potentiel en matière d'applications dans des domaines variés comme l'électronique, la microscopie et les matériaux composites. Dans ce dernier domaine, les études révèlent qu'une concentration très faible de nanotubes de carbone peut changer d'une manière considérable les conductivités effectives thermique et électrique du matériau final.

Avec l'étude des systèmes moléculaires pour applications à l'électronique et à la biologie, l'étude des propriétés de transport dans les matériaux composites est une des thématiques de recherche de l'Unité de Dynamique et Structure de Matériaux Moléculaires (UDSMM). Ce travail s'inscrit donc dans cette thématique et vient en prolongement des travaux réalisés sur des composites Bromure de Potassium (KBr) et des nanotubes de carbone (NTC) entrepris à l'aide de la radiométrie infrarouge.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermiques et électriques de ces nouveaux composites et leur interaction avec les gaz pour une éventuelle application comme détecteurs de gaz polluants. Pour la caractérisation thermique, un nouveau banc de mesure photoacoustique a été mis au point et installé au laboratoire.

Cette technique est la mieux adaptée à l'étude de l'évolution des propriétés thermiques de matériaux dans un environnement contrôlé.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre est constitué de deux parties. La première est consacrée à une présentation générale des nanotubes de carbone : Dans un premier temps, une description succincte des différentes structures de carbone existantes et un court historique sur la découverte des nanotubes de carbone sont présentés. Ensuite, suivra une présentation générale des propriétés physiques des nanotubes de carbone, des méthodes de synthèse ainsi que les différents domaines d'application. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux composites à base de nanotubes de carbone. Les principales matrices utilisées pour l'élaboration de matériaux composites à base des nanotubes ainsi que leurs différents champs d'application y sont présentés.

Le deuxième chapitre concerne d'une manière générale l'utilisation des techniques photothermiques pour la mesure des paramètres thermiques, en particulier la technique photoacoustique. Cette dernière est utilisée pour l'étude des propriétés thermiques des composites KBr/NTC. Après une présentation de l'effet photothermique et les principales techniques photothermiques, nous exposons dans ce chapitre différentes procédures de détermination des propriétés thermiques (diffusivité, effusivité et conductivité thermique) à partir du signal photoacoustique.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermiques et électriques des composites KBr/NTC. Une première partie, concernant la caractérisation thermique, décrit le dispositif expérimental développé. Ce dispositif est validé à l'aide de deux matériaux dont les propriétés thermiques sont connues. Nous y présentons également l'évolution des paramètres thermiques des composites KBr/NTC en fonction de la charge en nanotubes. Un modèle permettant de décrire l'évolution de la conductivité thermique est ensuite proposé. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés électriques des composites KBr/NTC. Cette partie décrit le dispositif expérimental développé pour la caractérisation électrique ainsi que l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la charge en nanotubes. Les résultats ainsi obtenus sont analysés à l'aide d'un modèle de percolation.

Dans le dernier chapitre, est évaluée l'influence de gaz environnant sur les propriétés thermiques et électriques des composites KBr/NTC. Dans une première partie, l'effet d'un changement de la nature du gaz sur les propriétés thermiques de l'échantillon est analysé. Enfin, les résultats expérimentaux de cette étude sont présentés et discutés. La deuxième partie, consacrée à l'étude de l'influence du gaz sur les propriétés électriques des composites KBr/NTC, traite de manière détaillée le cas de l'éthanol et ensuite celui de deux autres gaz, le dioxyde d'azote et le toluène. Une tentative de modélisation de la réponse électrique est présentée à la fin de ce chapitre.

Composites à base des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone représentent une nouvelle classe de matériaux aux propriétés spécifiques et sont souvent utilisés comme inclusion dans des composites. Dans ce chapitre, nous présentons un bref historique de leur découverte et des méthodes de synthèse, ainsi que leurs principales propriétés physiques. Puis, dans un second temps, nous introduirons les principaux types de composites élaborés à partir de nanotubes de carbone.

1.1 Les nanotubes de carbone

1.1.1 Historique

Le carbone est un des éléments les plus abondant dans notre univers et dans notre système solaire. Cet élément chimique se forme à l'intérieur des étoiles par des réactions de fusion nucléaire incluant des noyaux d'hélium. Lors de la mort des étoiles, le carbone et d'autres éléments chimiques sont expulsés dans l'univers et ils se trouvent ainsi dans la composition de notre planète.

Le carbone est aussi un élément primordial pour la vie, car il constitue avec l'oxygène, l'azote et l'hydrogène la base de toute matière organique qui compose les êtres vivants. Il est très abondant sur notre Terre et peut avoir plusieurs formes cristallographiques différentes, appelées aussi formes allotropiques.

Jusqu'aux années 1985, les scientifiques connaissaient deux formes allotropiques de carbone, à savoir :

- *le graphite*, qui est la forme allotropique du carbone pur la plus stable à température ambiante et à pression atmosphérique, c'est la forme la plus répandue sur Terre, sa structure est composée d'un agencement de plusieurs plans, constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone (nid d'abeille), appelé graphène (figure 1.1). Ces plans sont espacés de $3,35 \text{ \AA}$ et reliés entre eux par des forces faibles de type Van der Waals, ce qui fait du graphite un matériau facilement clivable.

Le graphite possède des propriétés thermiques et électriques très anisotropes. Les liaisons covalentes entre les atomes de carbone dans le graphène confèrent une grande vitesse de propagation aux phonons dans la direction parallèle du plan, il possède ainsi une conductivité thermique d'environ $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, cette dernière chute à $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire [2]. Quant à sa conductivité

électrique, elle est assurée par la délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan et atteint $1,7 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ dans la direction du plan et chute pareillement dans la direction perpendiculaire à $7 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ [3].

Le graphite a un large domaine d'utilisation qui passe de la vie quotidienne, comme mine des crayons à papier aux applications industrielles, comme les lubrifiants, joints d'étanchéité, balis pour moteurs électriques, modérateur de réacteur nucléaire, etc ...

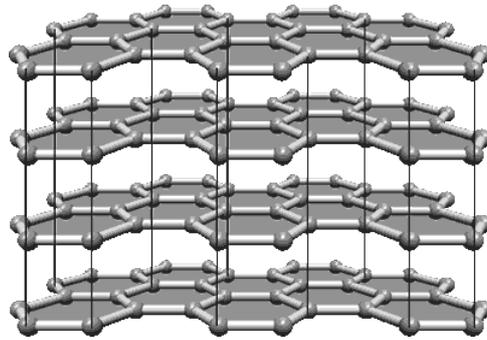


FIGURE 1.1 – Structure du graphite.

- *le diamant*, qui est une forme plus rare que le graphite, se forme dans des conditions de hautes températures et de pressions. Il se forme à des profondeurs entre 150 et 200 km où la température et la pression atteignent 1400°C et 6 GPa . Le diamant est la forme la plus compacte du carbone, il possède une structure sp^3 formant un réseau cubique à faces centrées (figure 1.2). Cette structure lui attribue la plus grande dureté et la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux d'origine naturelle, d'environ $2200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [4]. En revanche, et contrairement au graphite, le diamant est un isolant électrique, car il possède une grande bande interdite d'environ $5,4 \text{ eV}$ [5]. L'utilisation du diamant est très variée, en plus de son utilisation dans la joaillerie, on le trouve dans l'industrie comme un outil de polissage ou de découpe en raison de ses propriétés mécaniques.

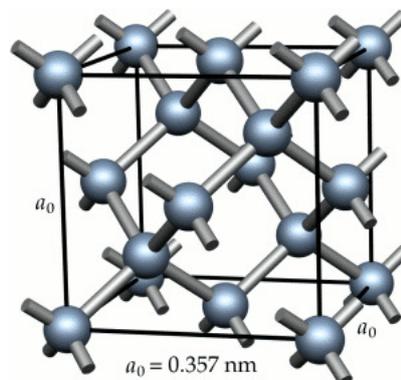


FIGURE 1.2 – Structure du diamant.

En 1985, Kroto *et al.* [6] ont découvert la troisième structure du carbone appelée Buckminsterfullerène en hommage à l'architecte américain Buckminster Fuller qui inventa le concept du dôme géodésique. Cette découverte a valu la distinction du prix Nobel de chimie en 1996 à Richard Smalley, Harold Kroto et Robert Curl.

Cette nouvelle structure sphérique est composée 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-Poincaré pour les polyèdres :

$$V - E + F = 2 \quad (1.1)$$

où F désigne le nombre de faces, V le nombre de sommets et E le nombre d'arêtes.

La structure la plus connue des fullerènes est le C_{60} (figure 1.3), ressemblant à un ballon de football, elle est constituée de 60 atomes de carbone, chaque atome est lié à trois autres par une liaison sp^2 , formant ainsi une sphère comportant 20 hexagones et 12 pentagones d'un diamètre extérieur d'environ 7 Å [6].

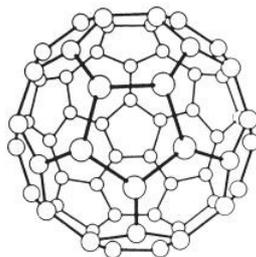


FIGURE 1.3 – Structure du fullerène C_{60} .

Les fullerènes ont une faible résistivité électrique et peuvent devenir des supraconducteurs lorsqu'ils contiennent certains matériaux alcalins tels que le potassium ou le rubidium [7]. Ils possèdent aussi un module d'incompressibilité supérieur à celui du diamant [8].

Les nanotubes de carbone représentent une autre forme allotropique de carbone appartenant à la famille des fullerènes. L'histoire de la découverte de cette nouvelle structure est un sujet de controverse. Ainsi, Monthieux et Kuznetsov [9] ont publié dans "Carbon" un article intéressant retraçant l'histoire et la découverte des nanotubes de carbone¹.

1. Selon cet article, la première image obtenue par Microscope Electronique en Transmission (MET) qui met en évidence l'existence de la structure tubulaire des filaments de carbone nanométriques a été publiée par Radushkevich *et al.* dans le Journal de chimie physique de Russie en 1952 (époque soviétique). Cependant, l'article n'a été connu du monde occidental que très tard à cause de la langue de rédaction et du contexte historique de l'époque. Selon Monthieux et Kuznetsov, d'autres travaux qui ont suivi rapportent l'obtention des nanotubes de plusieurs feuillets mais une nouvelle fois ils sont tous passés inaperçus, car d'une part à cette époque la résolution des MET n'était pas suffisante pour leur caractérisation, d'autre part, ils étaient publiés par des chercheurs en science des matériaux avec le seul but de comprendre leurs mécanismes de croissance pour des applications industrielles. Ces recherches étaient donc publiées dans des revues spécialisées, auxquelles les chercheurs en physique fondamentale ne portaient pas beaucoup

Leur découverte date sans doute des années 50 mais il faudra attendre les années 90 pour que Sumio Iijima, un spécialiste en microscopie chez NEC, redécouvre les nanotubes de carbone.

En s'intéressant aux travaux de Krétschmer et Huffman [10] sur la production par arc électrique de grandes quantités du fullérène C_{60} et en utilisant leur méthode de synthèse, Iijima s'aperçoit qu'en plus du carbone amorphe et du fullerène C_{60} qui se trouve dans la suie qui se condense sur les parois de l'appareil de synthèse, il se produit sur la cathode en graphite une autre forme du carbone représentée par plusieurs cylindres creux emboîtés, appelés MWNT (Multi Wall NanoTube).

Ces observations, rendues possibles par le développement considérable des outils de microscopie, ont été publiées dans la revue "Nature" en 1991 [11] et représentent actuellement l'élément déclencheur de cet engouement grandissant porté pour ces nouveaux matériaux.

Quelques années plus tard, en 1993, Iijima et Ichihashi [12] et Bethune *et al.* [13], ont réussi, indépendamment, la synthèse d'une nouvelle structure de nanotube de carbone constitué d'un seul feuillet, SWNT (Single Wall NanoTube).

1.1.2 Propriétés des nanotubes de carbone

Les propriétés physiques remarquables des nanotubes de carbone ont été prédites théoriquement par plusieurs physiciens en même temps que leur découverte [14, 15]. L'article de Iijima dans la revue "Nature" [11] a nourri l'imagination de plusieurs chercheurs à une époque où les nanotechnologies étaient en plein essor. Beaucoup d'applications ont été alors imaginées dans différents domaines allant des pointes de microscope à force atomique au stockage d'hydrogène.

Avant d'aborder les propriétés extraordinaires de ces NTC, un rappel de leur structure particulière s'impose car leurs propriétés physiques en dépendent fortement.

1.1.2.1 Structure

Constitué principalement d'atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes de type sp^2 , un nanotube de carbone monofeuillet (SWNT) peut être représenté sous la forme d'un plan de graphène enroulé sur lui même décrivant une géométrie tubulaire d'un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres pour une longueur de plusieurs dizaines, voire une centaine de micromètres, généralement fermé sur ses deux extrémités par une demi-sphère de fullérène C_{60} , C_{70} ou d'autres selon le diamètre du nanotube.

La structure d'un nanotube de carbone peut être définie à partir d'un plan de graphène par un angle d'enroulement θ et deux vecteurs perpendiculaires, \vec{T} qui représente

d'intérêts.

la longueur de la maille unitaire dans la direction axiale du nanotube et \vec{C}_h appelé vecteur chiral, reliant deux atomes dans ce même plan, qui définit la circonférence du nanotube (figure 1.4), ce dernier peut être décomposé en deux vecteurs unitaires \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de la maille du graphène, en donnant naissance aux deux indices entiers de chiralités n et m tels que [16] :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.2)$$

avec $n \geq m$ et $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0,246 \text{ nm}$.

On montre alors que le diamètre du nanotube peut être calculé par :

$$d = 0,246 \frac{\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} \quad (1.3)$$

L'angle d'enroulement, appelé aussi angle de chiralité θ est défini comme étant l'angle qui existe entre le vecteur unitaire de la maille de graphène \vec{a}_1 et le vecteur chiral \vec{C}_h . Cet angle est donné par :

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}} \right) \quad (1.4)$$

À cause de la symétrie du plan de graphène, toutes les structures des nanotubes possibles peuvent être représentées par un enroulement de celui-ci avec un angle de chiralité compris entre 0° et 30° . Il existe trois structures différentes (figure 1.5), deux d'entre elles sont achirales, car la succession des hexagones ne laisse pas apparaître d'hélicité et cela correspond aux nanotubes zigzag tel que $\theta = 0^\circ$ ou ($m = 0$) et les nanotubes chaises tel que $\theta = 30^\circ$ ou ($n = m$). La troisième structure est constituée de toutes les autres structures possibles avec $0^\circ < \theta < 30^\circ$ [1, 17].

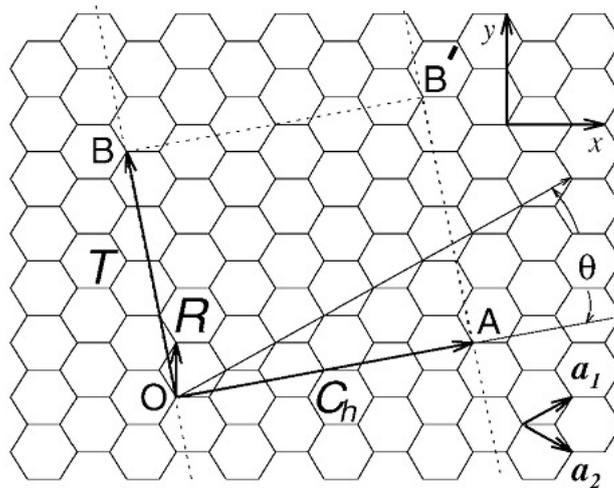


FIGURE 1.4 – Vecteur chiral \vec{C}_h d'un nanotube déroulé [1].

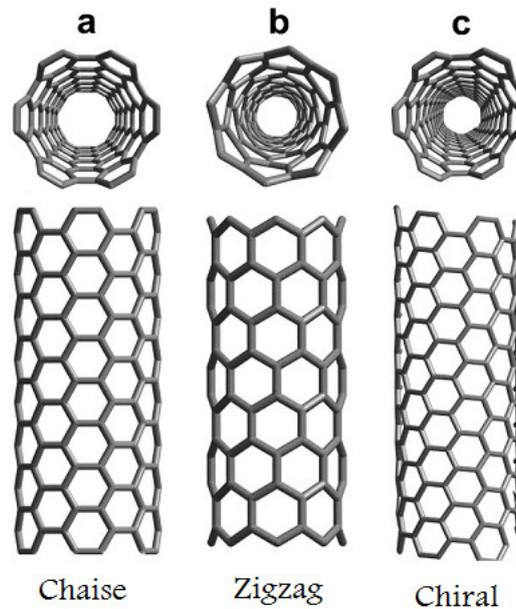


FIGURE 1.5 – Différentes structures de nanotubes de carbone, a)- chaise, b)-zigzag, c)-chiral.

1.1.2.2 Propriétés électriques

Les propriétés du transport électronique des NTC ont attiré beaucoup d'attention dans la communauté scientifique pour deux raisons :

- la première concerne les nombreuses applications possibles (transistors à effet de champ et nanocapteurs par exemple) ;
- la deuxième, purement fondamentale, concerne la possibilité d'étude physique du transport électronique dans les systèmes à une dimension.

La modélisation des bandes d'énergies a montré que la conductivité électrique d'un nanotube de carbone dépend de son hélicité, donc de ses indices de chiralité, et que tous les NTC possèdent une bande interdite, donc un comportement semi-conducteur. Néanmoins, il existe un cas particulier pour lequel un nanotube de carbone peut présenter un comportement métallique, et on montre que cela est possible si et seulement si $n - m$ est un multiple de 3 (0 inclus) [1]. Ce cas représente un tiers des NTC de type chiral, et on peut en déduire par ailleurs que tout les NTC de type chaise ont un comportement métallique ($n - m = 0$). On montre aussi que la bande interdite des NTC de type semi-conducteur est de l'ordre de 0,7 eV pour un diamètre $d = 1$ nm, et que celle-ci décroît en $1/d$ pour les diamètres supérieurs [18].

Les dimensions nanométriques des NTC leur confèrent une conduction d'électricité de type particulière, dite balistique [19, 20]. En effet, dans un nanotube isolé sans défauts structurels, la mobilité des électrons à l'intérieur du nanotube est très importante car le libre parcours moyen qui caractérise la distance moyenne entre deux collisions élastiques d'électrons est supérieure à la longueur de nanotube. Cette absence de collisions se traduit par une résistance intrinsèque quasi nulle. Cependant, la résistance totale d'un

nanotube dépend aussi d'autres types de résistances à savoir :

- la résistance quantique qui est due aux effets quantiques liés aux dimensions nanométriques, d'environ $6,5 \text{ k}\Omega$ [21].
- la résistance de contact à l'interface métal/nanotube, qui représente la difficulté qu'éprouvent les électrons pour passer du métal au nanotube. Cette résistance peut être réduite ou éliminée en utilisant des contacts en palladium ou en titane [22, 23].

Ce transport balistique du courant a été mis en évidence expérimentalement par Poncharal *et al.* [24] en utilisant un Microscope Electronique en Transmission. L'expérience consistait à plonger un faisceau de MWNT dans du mercure liquide et à mesurer la conductance électrique en fonction de l'enfoncement des nanotubes dans le mercure. Poncharal *et al.* [24] ont constaté que la conductivité électrique ne varie pas linéairement en fonction de l'enfoncement mais avec un pas constant, ainsi, à chaque fois qu'un nanotube rentre en contact avec le mercure la conductance augmente d'une valeur G_0 correspondant à la conductance du quantum².

En plus de leur transport balistique du courant, les NTC peuvent supporter une forte densité de courant. Yao *et al.* [25] ont rapporté une densité de courant qui dépasse les 10^9 A cm^{-2} pour des SWNT métalliques d'environ 1 nm de diamètre. Cette valeur importante du courant qui peut être supportée par ces NTC est attribuée à leur environnement de mesure qui permet une bonne évacuation de la chaleur car d'autres essais sur des NTC suspendus ont donné des valeurs beaucoup plus faibles [26].

1.1.2.3 Propriétés Thermiques

Les structures cristallines du carbone possèdent les conductivités thermiques les plus élevées de tous les matériaux. Ainsi, à température ambiante, le diamant et le graphite présentent des conductivités thermiques comprises entre 400 et $2200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Cette conductivité très élevée est due principalement à la rigidité de ces structures composées de liaisons covalentes de type sp^2 et sp^3 entre atomes de carbone favorisant une transmission de la chaleur par vibration des réseaux cristallins (phonons) [27]. Concernant les nanotubes de carbone, différentes simulations ont été effectuées pour des nanotubes de carbone de haute pureté et sans défauts structuraux montrant une grande conductivité thermique comparable ou supérieure à celle du diamant [27–29]. Berber *et al.* [27] ont calculé une conductivité thermique longitudinale théorique basée sur la dynamique moléculaire à température ambiante voisine de $6600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour un nanotube monofeuillet isolé d'indices de chiralité (10,10) sans défaut structural, cette valeur reste la plus élevée connue. Elle dépasse largement celle du diamant. Che *et al.* [28] à leur tour ont calculé une conductivité thermique longitudinale d'environ $2980 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour un nanotube monofeuillet isolé d'indices de chiralité (10,10) à température ambiante, en prenant en compte les défauts structuraux.

2. $G_0 = \frac{e^2}{h} = 38,7 \mu\text{S}$.

Des valeurs expérimentales à température ambiante comparables ont été rapportées. Ainsi, Kim *et al.* [30] ont mesuré une conductivité thermique d'environ $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour un nanotube multifeuillet isolé de 14 nm de diamètre. Pop *et al.* [26] et Fujii *et al.* [31] ont mesuré respectivement $3600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour un nanotube monofeuillet isolé de 2,4 nm et 9,8 nm de diamètre.

Cependant, les nanotubes de carbone ne se trouvent jamais isolés, ils se regroupent en faisceaux par des interactions faibles de type Van der Waals et forment ainsi des pelotes ou des fagots. En prenant en considération ce regroupement de nanotubes, plusieurs expériences ont montré une chute brutale de la conductivité thermique, ainsi, des conductivités thermiques d'environ $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et de $35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ont été respectivement mesurées pour des films composés de SWNT alignés et non alignés par Hone *et al.* [32]. Des valeurs de $25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ont aussi été rapportées respectivement par Yi *et al.* [33] et Yang *et al.* [34] pour des films massifs de MWNT.

En effet, la conductivité thermique des nanotubes de carbone, à l'instar du graphite et du diamant, est régie par le transport des phonons à toutes les températures, et elle est proportionnelle à Cv^2l , avec C la chaleur spécifique, v la vitesse du son et l le libre parcours moyen des phonons [35]. La conductivité thermique est maximale dans des nanotubes isolés car leur longueur, pratiquement quelques μm , dépasse celle du libre parcours moyen des phonons, estimé à quelques centaines de nanomètres [30]. Cependant, la concentration des défauts structurels et des lacunes ont une incidence significative sur la valeur de la conductivité thermique des nanotubes isolés [28].

Dans les films massifs constitués d'enchevêtrement de NTC, la chute de la conductivité thermique est attribuée aux nombreux contacts entre les NTC qui présentent de fortes résistances thermiques [36], et qui sont aussi le siège des phénomènes de dispersion de phonons, réduisant ainsi le libre parcours moyen des phonons.

1.1.2.4 Propriétés Mécaniques

Les premiers résultats obtenus sur les propriétés mécaniques des NTC, obtenus par simulations, montrent un grand module de Young comparable à celui du graphite (environ 1 TPa [37]). Parmi ces premières simulations, Lu [38] a trouvé, à partir des simulations numériques sur des SWNT de diamètres compris entre 0,34 et 13,5 nm, un module de Young indépendant du diamètre et de la structure, d'environ 970 GPa. Par la suite, et contrairement à ce qu'a trouvé Lu, d'autres simulations ont mis en avant l'influence du diamètre et de la structure sur le module Young des NTC, montrant que le module de Young est inversement proportionnel au diamètre des NTC [39, 40]. Une synthèse de ces simulations sur les propriétés mécaniques a été publiée par Sears et Batra [41]. Cette synthèse montre un large éventail de valeurs trouvées pour le module de Young compris entre 0,5 et 5,5 TPa, cette dispersion a été attribuée aux différentes valeurs d'épaisseur des feuillets des nanotubes prises en compte dans ces simulations.

La dimension nanométrique des NTC rend l'étude de leurs propriétés mécaniques

très difficile en raison d'importants moyens techniques de microscopie nécessaires pour leurs caractérisations. Ainsi, la première expérience sur la mesure du module de Young a été réalisée par Treacy *et al.* [42] en 1996. Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique en Transmission sur un amas de MWNT fixé à une extrémité sur un substrat et l'autre extrémité soumis à une source de chaleur. L'analyse des vibrations thermiques en fonction de la température a permis une estimation du module de Young d'une moyenne de 1,8 TPa. Par la suite, Krishnan *et al.* [43] ont trouvé par la même méthode une valeur de module de Young comparable, d'environ 1,21 TPa pour un SWNT de 1,5 nm de diamètre moyen. En utilisant un microscope à force atomique (AFM), Salvétat *et al.* [44] ont mesuré un module de Young moyen de 1,31 TPa pour un SWNT de 3 nm de diamètre. Cette même équipe a étudié l'influence des techniques de fabrication des MWNT sur leurs propriétés mécaniques, et a montré que les MWNT produits par arc électrique ont en moyenne un module Young 30 fois supérieur à ceux fabriqués par la méthode chimique, montrant ainsi la dégradation des propriétés mécaniques apportée par les défauts structurels causés par cette méthode de fabrication [45]. Cependant, Lukić *et al.* [46] ont réussi par une approche chimique la fabrication de MWNT de faible diamètre (< 5 nm) avec un module de Young d'environ 1 TPa.

À l'instar des propriétés électriques et thermiques, les propriétés mécaniques des NTC se dégradent sensiblement quand il s'agit d'un comportement collectif de NTC sous forme de films ou d'amas. Ainsi un module de Young moyen de 47 GPa a été rapporté par Walters *et al.* [47] pour un amas de SWNT mesuré à l'aide un microscope à force atomique.

1.1.3 Méthodes de synthèse

Il existe deux principales méthodes de synthèse des NTC :

- **la méthode physique**, c'est la première méthode utilisée pour la synthèse des NTC. Dans cette méthode, les atomes de carbone qui constituent les feuillets des NTC viennent de l'évaporation d'une cible de graphite. On distingue principalement deux techniques :
 - l'arc électrique où l'évaporation de la cible en graphite s'effectue à l'aide d'un courant électrique.
 - l'ablation laser est, comme son nom l'indique, la sublimation de la source en graphite à l'aide d'une puissante source laser.Cette méthode a l'avantage de produire des NTC de haute qualité structurale, mais présente l'inconvénient de ne pas permettre un contrôle des caractéristiques des NTC (diamètre, longueur) et n'a qu'un faible rendement.
- **la méthode chimique** ou CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), est basée sur la décomposition d'un gaz carboné sur des particules catalytiques portées à moyenne température dans une atmosphère inerte.

Elle reste la méthode la plus utilisée actuellement car elle présente un meilleur rendement avec un meilleur contrôle sur les caractéristiques des NTC produits. Cependant, les NTC produits par cette méthode présentent plus de défauts structuraux que ceux produits par la méthode physique.

1.1.3.1 Arc électrique

Cette méthode a été initialement développée par Kraschmer *et al.* [10] pour la synthèse en grande quantité de fullerènes C_{60} , elle a été aussi utilisée par Iijima dans la découverte des premiers nanotubes de carbone en 1991 [11]. Cette technique consiste à faire passer un fort courant électrique (80-100 A) à travers deux électrodes de graphite espacées de quelques millimètres plongées dans une atmosphère inerte (He, Ar). Durant le passage du courant, un arc électrique s'établit entre l'anode et la cathode permettant aux particules de carbone évaporées de l'anode de se condenser au niveau de la cathode. La suie ainsi obtenue est formée de fines particules métalliques, du carbone amorphe et des nanotubes de carbone sous forme d'amas (figure 1.6).

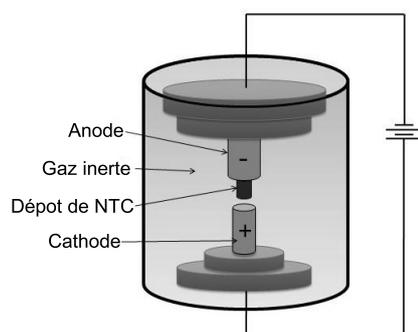


FIGURE 1.6 – Principe de la synthèse de NTC par arc électrique.

Les premières expériences sur la synthèse des nanotubes de carbone par cette technique en utilisant des électrodes de graphite pur permettaient d'avoir essentiellement des MWNT en très faible quantité. En 1992, Ebbesen *et al.* du même laboratoire que Iijima, ont optimisé cette technique pour une production de nanotubes de carbone multi-feuillets à l'échelle du gramme en mettant en avant le rôle de certains paramètres comme la pression du gaz inerte et de l'intensité du courant électrique dans l'amélioration du rendement [48]. En 1993, Bethune *et al.* [13] du laboratoire américain IBM travaillant sur l'encapsulation des nanoparticules ferromagnétiques par des fullerènes, pour des applications dans la mémorisation des données, ont observé que l'utilisation des électrodes de graphite imprégnées par des métaux de transitions (Fe, Ni, Co) permettent d'obtenir un nouveau type de nanotube de carbone avec un seul feuillet (SWNT), ce phénomène a été observé simultanément par Iijima [12] au laboratoire NEC.

L'arc électrique reste la technique la plus adaptée pour la synthèse des NTC de haute qualité structurale à cause de la température mise en jeu ($> 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ température de fusion du graphite). En revanche elle a plusieurs inconvénients, un faible rendement car une partie du carbone évaporé de l'anode se trouve aussi condensé sur les parois de l'appareil ajoutant à cela la discontinuité de la production et la nécessité d'une grande maîtrise des conditions expérimentales de synthèse.

1.1.3.2 Ablation laser

Utilisée auparavant par Kroto *et al.* [6] lors de leur découverte des fullerènes C_{60} , cette technique a été reprise par Guo *et al.* [49], qui sont les premiers à réussir la synthèse des SWNT par cette méthode en 1995. La synthèse de nanotubes de carbone par cette méthode s'effectue par ablation laser d'une cible de graphite chauffée à l'intérieur d'un four à une température de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, un flux de gaz inerte sous une pression de 500 Torr permet de transporter les nanotubes de carbone synthétisés pour être condensés sur une tige froide (figure 1.7).

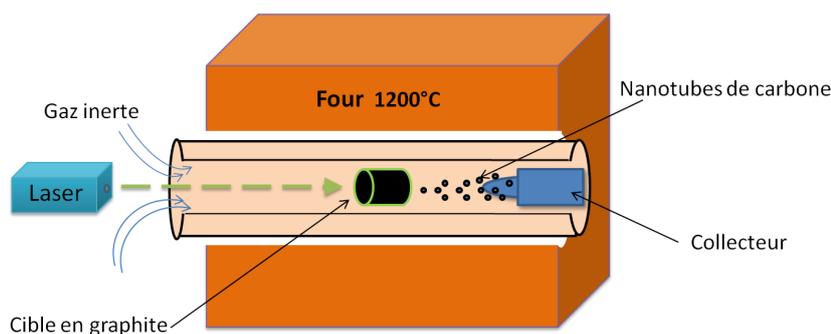


FIGURE 1.7 – Schéma de principe d'un dispositif par ablation laser.

Comme la technique de l'arc électrique, l'utilisation des cibles en graphite pur permet la synthèse des MWNT alors que les cibles imprégnées par des nanoparticules métalliques favorisent la synthèse des SWNT, majoritairement de type métallique [50].

Cette méthode a l'avantage d'avoir un grand rendement, presque 50% du carbone se transforme en SWNT [49], et une production en continu jusqu'à $1,5\text{ g h}^{-1}$ [51]. En revanche elle est très coûteuse car elle nécessite des sources laser de grande puissance (environ 1 kW).

1.1.3.3 La décomposition catalytique d'hydrocarbure (CCVD)

Cette technique a été initialement développée pour la production de fibres de carbone dès le début des années 70 [52], puis adaptée pour la première fois pour la production

des nanotubes de carbone par José-Yacman *et al.* en 1993 [53].

La décomposition catalytique d'hydrocarbure ou CCVD, repose sur la décomposition, sous une atmosphère inerte, d'un gaz hydrocarbure dans un four porté à une température comprise entre 500 à 1200 °C. La décomposition s'effectue à l'aide de précurseurs sous forme de nanoparticules à base de métaux de transition (Fe, Ni, Co, Mo), posés sur un substrat (figure 1.8) [54]. Selon les paramètres de synthèse, comme la température, le débit, la taille des nanoparticules et la nature du substrat, des nanotubes de carbone mono, double ou multifeuillets de diamètres contrôlés peuvent être synthétisés [55, 56].

La CCVD offre plusieurs avantages par rapport aux deux autres techniques (arc électrique et ablation laser) car elle permet la synthèse de grandes quantités de nanotubes de carbone avec un meilleur contrôle de l'alignement et des paramètres de forme (diamètre et longueur). Par ailleurs, elle génère moins de résidus et offre un meilleur rendement avec un faible coût. Cependant, la structure des NTC obtenus par cette dernière méthode présente plus de défauts structuraux que ceux produits par les méthodes physiques.

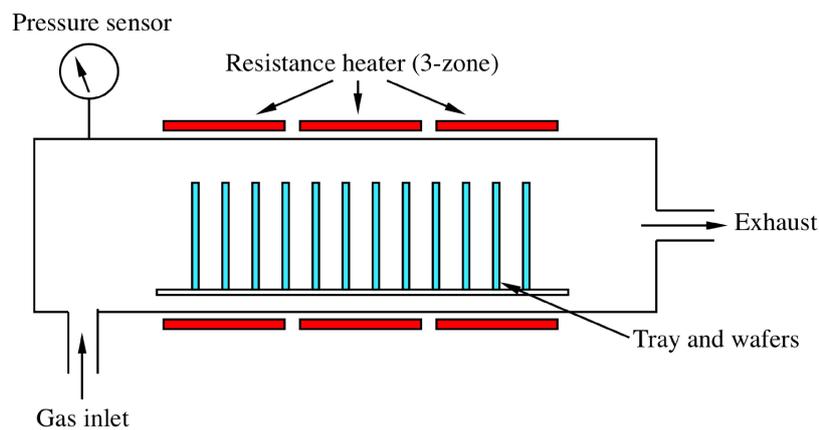


FIGURE 1.8 – Schéma d'un dispositif de fabrication de NTC par décomposition catalytique d'hydrocarbure [57].

1.1.4 Applications

De par leurs propriétés intrinsèques remarquables (taille, conductivité, facteur d'aspect ...), de nombreuses applications ont été envisagées dans différents domaines. Dans cette partie, nous présentons les principaux domaines d'applications des nanotubes de carbone.

1.1.4.1 L'électronique

Parmi les domaines d'applications potentielles des nanotubes de carbone, la micro-électronique est en très grand développement en raison de la course perpétuelle vers la

miniaturisation. Ainsi, des diodes de dimensions nanométriques ont pu être fabriquées en utilisant la propriété remarquable de semiconductivité des NTC. En dopant la moitié d'un SWNT semiconducteur de type p par du potassium, Zhou *et al.* [58] on réussi la création d'une jonction $p - n$ sur un seul nanotube.

La propriété remarquable des NTC de supporter de forts courants a été exploitée par Seidel *et al.* [59], qui à leur tour ont réussi à l'aide des SWNT alignés la fabrication d'un transistor à effet de champ capable de délivrer un courant de l'ordre du mA qui peut commander des électromoteurs ou des LED. La fabrication des circuits logiques et des oscillateurs à base de transistors à effet de champ fabriqués par des NTC a été aussi rapportée par plusieurs auteurs [60, 61].

Une propriété aussi intéressante a retenu l'attention de la communauté scientifique, elle concerne l'utilisation des NTC comme sources émettrices par effet de champ [62]. À cause de leur structure nanométrique, leur forte conductivité électrique, leur stabilité chimique, les NTC sont de bons candidats pour remplacer les matériaux actuels dans la fabrication de canons à électrons dans différentes applications, source de lumière pour écrans plat, source de rayons X, les microscopes électroniques, etc (figure 1.9).

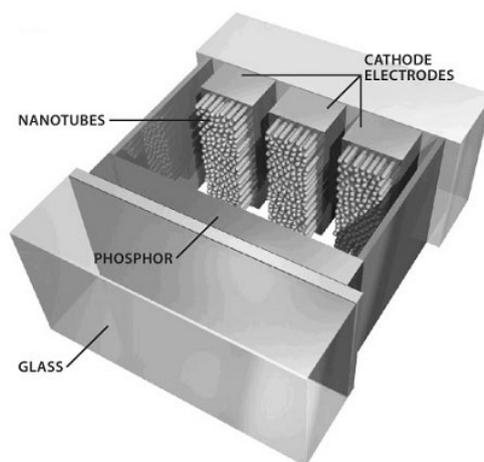


FIGURE 1.9 – Schéma d'un dispositif d'affichage à l'aide de nanotube de carbone [63].

Actuellement, ces nombreuses applications prometteuses se heurtent à un grand défi technologique concernant la maîtrise de fabrication de structures bien définies des NTC ainsi que leur manipulation pour la création des circuits complexes.

1.1.4.2 Le stockage d'énergie

À cause d'une géométrie creuse, un grand rapport d'aspect et de bonnes propriétés mécaniques, beaucoup d'études se sont intéressées à l'utilisation de ces nanotubes de carbone dans le stockage des gaz et en particulier l'hydrogène, surtout après l'annonce du laboratoire national des énergies renouvelables américain (NREL) que les NTC pour-

raient stocker jusqu'à 8 % de leur masse en hydrogène [64, 65], sachant que la limite fixée par le département d'énergie américain pour une éventuelle utilisation dans le domaine automobile est de 6,5 %. Le stockage d'hydrogène présente un grand enjeu économique car il reste le problème majeur qui entrave le développement des nouveaux véhicules utilisant les piles à combustible. L'utilisation des NTC permettrait donc de fabriquer des conteneurs de petites dimensions (faible poids) avec de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, les études actuelles sont très divergentes concernant la capacité réelle du stockage d'hydrogène avec les NTC, ainsi des pourcentages massiques entre 1,5 et 67 % ont été rapportés [65–67].

Toujours dans le domaine du stockage d'énergie, les batteries à base d'ions de lithium présentent actuellement les meilleures performances (légèreté, capacité de stockage) et les recherches se poursuivent pour leur amélioration. Parmi ces recherches, plusieurs d'entre elles ont rapporté la possibilité de l'amélioration de la capacité de ces batteries en utilisant des anodes à base de nanotubes de carbone [68, 69].

1.1.4.3 Les capteurs

Les NTC avec leurs propriétés remarquables offrent actuellement un grand potentiel de développement de nouvelles méthodes d'imagerie, de mesure et de détection utilisées dans la recherche moderne. En exploitant leur grande rigidité mécanique et leur dimension nanométrique, des pointes de microscope à force atomique ont été réalisées à base de NTC pour remplacer les pointes pyramidales à base de silicium utilisées actuellement. La longueur des NTC et leur faible diamètre permettent donc de sonder des fissures plus étroites sur les surfaces et d'obtenir ainsi une meilleure résolution que les pointes actuelles. L'équipe de Cheung *et al.* [70], pionnière dans ce domaine, a réussi expérimentalement, à l'aide d'un AFM utilisant des pointes en NTC, de sonder avec une bonne résolution la structure des protéines alors que les autres types de pointes ne distinguaient pas ces structures.

L'utilisation des NTC pour la détection des espèces chimiques ou biologiques présente beaucoup d'applications potentielles. Parmi les réalisations pratiques dans la détection des gaz, un détecteur de NO pour le contrôle d'asthme, fabriqué à base d'un transistor à effet de champ utilisant un canal à base de SWNT a été rapporté par Kuzmych *et al.* [71]. Ce détecteur est sensible à des concentrations entre 2 et 5 ppb³. Des applications semblables dans le domaine biologique ont été rapportées. Ainsi, sur le même principe de changement de conductivité électrique, Besteman *et al.* [72], ont fabriqué à l'aide d'un SWNT semiconducteur fonctionnalisé placé entre deux électrodes un détecteur de glucose.

3. Partie par milliard

1.2 Les composites à base de nanotubes de carbone

Un matériau composite est un matériau constitué de la combinaison de deux matériaux ou plus comportant une grande différence dans leurs propriétés physiques ou chimiques. Le matériau résultant possède alors des propriétés que les matériaux qui le constituent n'ont pas individuellement. Les éléments qui constituent les composites sont une matrice qui assure la cohésion et un renfort en faible charge qui sert à améliorer une propriété physique ou chimique de la matrice.

Les matériaux composites à base des nanotubes de carbone sont sujets à des études de plus en plus nombreuses.

Dans les paragraphes suivants, on s'intéressera de manière plus détaillée aux différents types de matériaux composites à base des NTC ainsi qu'à leurs propriétés et leurs applications. Il existe actuellement trois principales matrices différentes : métallique, céramique et organique (polymère).

1.2.1 Les composites métal/NTC

Les composites à matrice métallique sont des composites dont l'élément principal est un métal, on trouve dans cette catégorie l'aluminium, le manganèse, le cuivre entre autres. L'ajout des renforts dans ces matrices métalliques a pour but d'améliorer certaines propriétés mécaniques comme la rigidité, le module d'élasticité et la résistance à l'usure. Ce type de composite présente un grand potentiel d'application dans certaines industries comme l'automobile ou l'aérospatiale. Les nanotubes de carbone avec leur faible densité et leur grande rigidité présentent un atout considérable pour le développement de ces composites. Cependant, les NTC posent un grand problème d'homogénéisation de leur distribution et de leur adhérence au sein de ces matrices.

Parmi le peu d'études existant sur ce type de matrice, l'aluminium et le cuivre sont les plus étudiés. Les études sur le renforcement des matrices à base d'aluminium par des NTC montrent une grande amélioration des propriétés mécaniques, ainsi, Deng *et al.* [73] ont rapporté une augmentation de 129 % de la résistance à la traction pour une inclusion de 5 % en volume de NTC. Laha *et al.* [74, 75] ont rapporté aussi une amélioration de dureté de 72 %, et de 79 % pour le module d'élasticité avec une diminution de ductilité de 46 % pour une inclusion de 10 % en masse de NTC. Des résultats semblables ont été rapportés concernant des matrices en cuivre. Une augmentation de 200 % de la limite d'élasticité avec une amélioration de module d'élasticité de 70 % a été rapportée par Cha *et al.* [76] pour une inclusion de 10 % en volume de NTC. Un résumé sur les différentes matrices composites métal/NTC ainsi que les méthodes de leur fabrication a été publié par Bakshi *et al.* [77]. Un point très important a été souligné par l'auteur concernant la grande importance de la distribution homogène des nanotubes de carbone et les fortes liaisons avec la matrice pour un meilleur contrôle des propriétés mécaniques

des composites métal/NTC.

1.2.2 Les composites céramique/NTC

Dans cette catégorie de composites, l'élément principal est composé de céramiques à base d'oxydes ou d'autres éléments comme les carbures, borures, nitrures, etc ...

Les céramiques sont des matériaux qui présentent une grande rigidité avec une grande stabilité thermique. Elles sont principalement utilisées dans des applications à hautes températures comme dans l'industrie nucléaire, spatiale ou dans les dispositifs de freinage.

Après la découverte des nanotubes de carbone, plusieurs études se sont intéressées à l'amélioration des propriétés électriques et mécaniques des céramiques par l'ajout de renforts en nanotubes. Concernant les propriétés mécaniques, Zhan *et al.* [78] ont rapporté une amélioration d'environ deux fois de la ténacité mécanique (la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure) d'une céramique à base d'oxyde d'alumine (Al_2O_3) par l'ajout de 10% en volume de SWNT. Une augmentation du même ordre a été aussi rapportée par Peigney *et al.* [79] sur une céramique à base d'oxyde de manganèse pour un ajout de 2,3% en poids de nanotubes double feuillets. Cette même étude a rapporté aussi que ce composite initialement isolant, comme la plupart des céramiques, présente pour la même charge en nanotubes une conductivité électrique d'environ 2 S cm^{-1} . Cette conductivité électrique des composites céramiques est due au grand rapport d'aspect (> 1000) que possèdent les NTC, cela permet donc d'atteindre la percolation avec de faibles charges en nanotubes. Ce phénomène de percolation a aussi été observé sur d'autres types de matrices céramiques [80–82].

Comme tous les matériaux composites, les performances ajoutées par les renforts à base de NTC sont complètement liées aux méthodes utilisées dans la dispersion de ces derniers dans la matrice. Ainsi pour avoir de bonnes performances, il faut assurer une bonne dispersion et un bon contact entre la matrice et les NTC [83].

1.2.3 Les composites polymère/NTC

L'idée d'améliorer les propriétés physiques des polymères avec des renforts en nanotubes de carbone fait l'objet de nombreux travaux. L'intérêt porté pour ce type de composite est dû principalement à la maîtrise de leur fabrication à l'échelle industrielle ainsi qu'à leur faible coût. L'élaboration de ce type de composites se fait principalement par deux méthodes :

- la voie fondue, qui consiste à disperser les nanotubes de carbone dans une matrice polymère portée à l'état fondu. Cette méthode permet donc la mise en forme directe des composites par les méthodes industrielles comme le moulage, la compression ou l'extrusion. Cependant, l'ajout des nanotubes entraîne une forte augmentation de la viscosité du polymère, ce qui nécessite l'application des taux de

cisaillement plus importants pour la mise en forme et conduit ainsi à la dégradation du polymère.

- la voie solvant, qui consiste à disperser les nanotubes de carbone dans une solution contenant un polymère dans un solvant, puis à contrôler l'évaporation du solvant pour conduire à la formation du composite.

Parmi les premières études qui ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques des composites Polymère/NTC, Cadek *et al.* [84] ont observé sur un composite réalisé à base de PVA (alcool polyvinylique) et de MWNT par la voie fondu une amélioration du module de Young et de la dureté par des facteurs respectifs de 1,8 et 1,6 pour une inclusion de 1 % en masse de MWNT. Quatre ans après, cette même équipe a observé une amélioration d'un facteur cinq du module de Young avec ce même composite, mettant en avant le rôle de la dispersion et de la cristallisation du polymère sur l'amélioration des propriétés mécaniques [85]. D'autres composites à base de polymère comme le polystyrène, le polyéthylène et le nylon ont aussi été étudiés. Ainsi, une augmentation de la dureté de 42 % et de la résistance à la traction de 25 % a été rapportée par Qian *et al.* [86] concernant un composite polymère à base de polystyrène avec une inclusion de 1% en masse de MWNT. Haggemueller *et al.* [87] ont rapporté une augmentation du module de Young d'environ 450 % concernant un composite à base de polyéthylène pour 20 % en masse de SWNT. Cette même équipe a aussi observé une augmentation du module d'élasticité d'environ 162 % pour une inclusion de 2 % en masse de SWNT, concernant un composite à base de nylon [88].

Améliorer la conductivité électrique des polymères est un but très recherché dans plusieurs applications comme la dissipation des charges statiques dans des parties extérieures de voitures ou les boîtiers d'ordinateurs. En raison de leur grande conductivité électrique et leur grand rapport d'aspect, l'utilisation des NTC comme renfort dans des matrices polymères a montré la possibilité d'obtenir de très faibles seuils de percolation, ces derniers correspondent à la charge à partir de laquelle on observe une augmentation brutale de la conductivité électrique. Des seuils de percolation très bas ont été essentiellement observés sur des époxydes. Des seuils percolation de 0,0021 % et 0,0025 % en masse de MWNT ont été rapportés respectivement par Martin *et al.* [89] et Sandler *et al.* [90] sur des composites à base d'époxydes.

Une étude exhaustive sur le phénomène de percolation dans les composites à base polymère a été publiée par Bauhofer *et al.* [91]. Cet article est la synthèse d'une centaine d'études sur les matrices polymères.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques et électriques d'un nouveau composite à base de nanotubes de carbone que nous avons élaboré et qui utilise une matrice granulaire de bromure de potassium (KBr). La mesure des paramètres thermiques de ces composites sera effectuée à l'aide d'une technique photothermique : la photoacoustique. Nous présentons dans le chapitre suivant cette technique ainsi que les différentes procédures de détermination des paramètres thermiques.

Caractérisation thermique par la technique photoacoustique

2.1 Généralités sur les méthodes photothermiques

Les méthodes photothermiques sont des méthodes relativement récentes, très utilisées pour leur précision dans l'étude des paramètres thermiques (chaleur spécifique, diffusivité, effusivité et conductivité thermique) de matériaux solides ou liquides. Ces méthodes ont en commun le fait d'exploiter l'effet photothermique qui regroupe l'ensemble des phénomènes physiques apparaissant dans un matériau et son voisinage lors de son échauffement par absorption d'un flux de lumière d'intensité modulée ou pulsée.

2.1.1 L'effet photothermique

Lorsqu'un matériau (solide, liquide ou gaz) est irradié par un rayonnement électromagnétique d'intensité I_0 , une partie de l'irradiation est réfléchiée, une autre est transmise (si l'échantillon est transparent), et le reste est absorbé. La conversion de l'énergie lumineuse absorbée par le matériau par des processus non radiatifs crée une élévation locale de la température de l'échantillon. Un flux de chaleur est ainsi généré dans l'échantillon et les milieux adjacents. Des gradients de température apparaissent dans les différents milieux. Ces gradients de température sont à l'origine des processus physiques suivants (figure 2.1) :

- apparition et propagation d'ondes acoustiques et thermiques ;
- déformation locale de la surface du matériau ;
- apparition d'un gradient d'indice de réfraction dans le gaz ou autre milieu transparent en contact avec la surface de l'échantillon ;
- émission d'un rayonnement infrarouge.

L'ensemble de ces processus est connu sous le nom d'effet photothermique.

L'analyse des gradients de température à travers ces différents processus physiques permet la caractérisation thermique et optique de l'échantillon.

2.1.2 Méthodes photothermiques

Plusieurs méthodes photothermiques ont été mise au point pour l'analyse de différents matériaux (solides, liquides, gaz). Chacune d'elles utilise un mode de détection différent pour la mesure des variations spatiales et temporelles de la température.

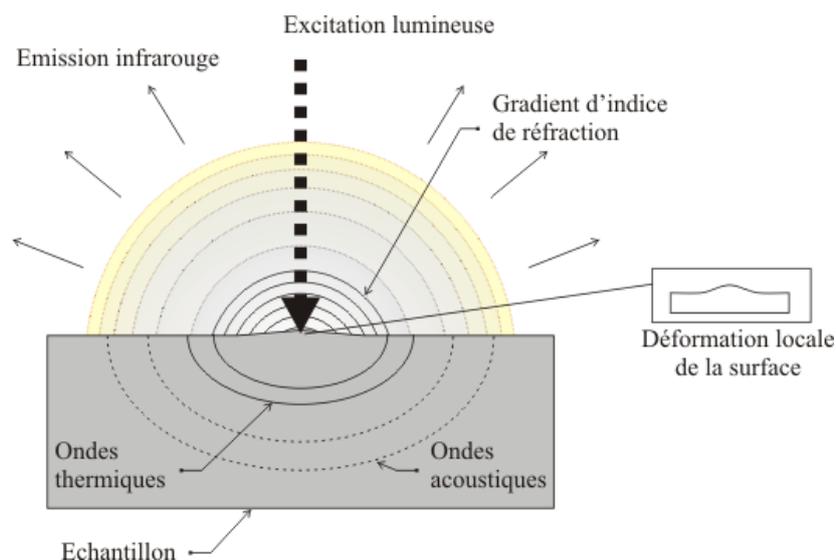


FIGURE 2.1 – Schéma de principe montrant les différents processus physiques induits par une variation de température à la surface d'un matériau.

Ces méthodes non destructives sont appliquées dans de nombreux domaines de la physique :

- la caractérisation thermique et optique des matériaux solides, liquides, gels ainsi que les gaz [92–94] ;
- la caractérisation électronique des semi-conducteurs [95, 96] ;
- la spectroscopie optique des matériaux métalliques, semi-conducteurs et diélectriques [97, 98] ;
- le contrôle non destructif des matériaux [99, 100] ;
- l'étude des transitions de phases [101, 102] ;

Une présentation générale des méthodes photothermiques est proposée par Almond et Patel [103] et par Mandelis [104]. Le principe des différentes méthodes photothermiques utilisées est exposé dans les paragraphes suivants.

La photoacoustique

La détection photoacoustique est la première technique qui a été élaborée en exploitant l'effet photothermique. Sa théorie a été développée dans le milieu des années 70 [105]. Son principe consiste à mesurer, à l'aide d'un microphone, la variation de pression du fluide environnant engendrée par la dilatation thermique de la couche du gaz en contact avec l'échantillon excité par la source lumineuse (figure 2.2). Cette technique est appliquée à la spectroscopie et la caractérisation thermique et électrique des solides, des gaz ainsi que les liquides [93, 106–108].

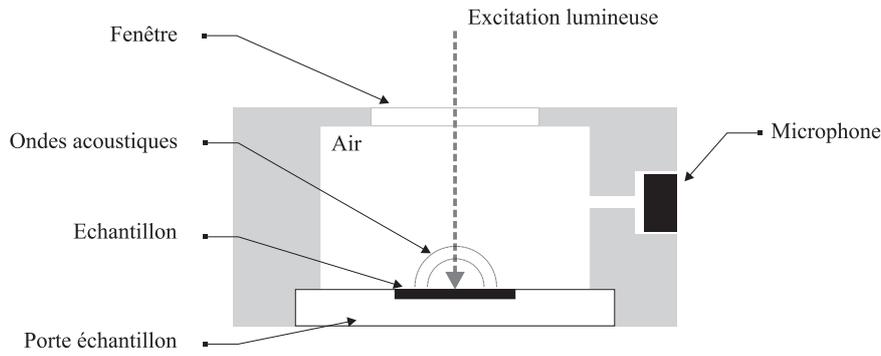


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de la détection photoacoustique.

La détection piézoélectrique

Cette méthode utilise un capteur piézoélectrique collé sur la surface de l'échantillon solide à caractériser (figure 2.3). L'échauffement par une source lumineuse de l'échantillon crée une déformation qui affecte le capteur piézoélectrique. Le signal électrique délivré par ce dernier est proportionnel aux propriétés mécaniques, optiques et thermiques du matériau étudié. Cette technique offre une grande bande passante. Elle est principalement utilisée dans la caractérisation thermique des solides et la spectroscopie d'absorption [109, 110]. Cependant, cette technique souffre du mauvais couplage mécanique entre l'échantillon et le détecteur.

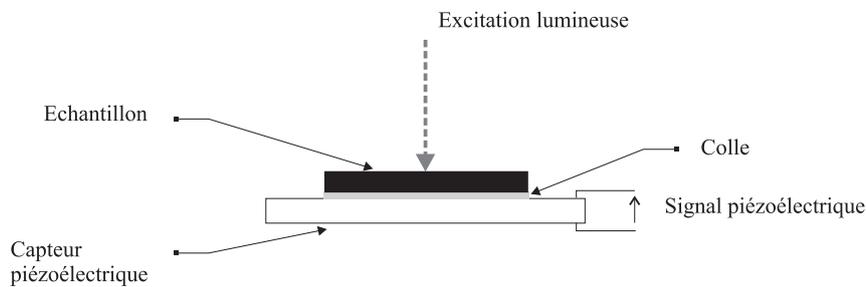


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de la détection piézoélectrique.

La déflexion photothermique

Appelée aussi "détection mirage", cette méthode utilise deux faisceaux laser, un pour créer une perturbation à la surface de l'échantillon (appelé faisceau pompe) et un deuxième (appelé faisceau sonde) qui traverse le gradient d'indice de réfraction existant au voisinage de la surface chauffée de l'échantillon (figure 2.4). La mesure de la déviation de ce dernier permet de remonter aux propriétés thermiques de l'échantillon [111]. Cette technique est utilisée dans de nombreux domaines, comme la spectroscopie [112], la caractérisation thermique et optique des solides et des liquides [113–115].

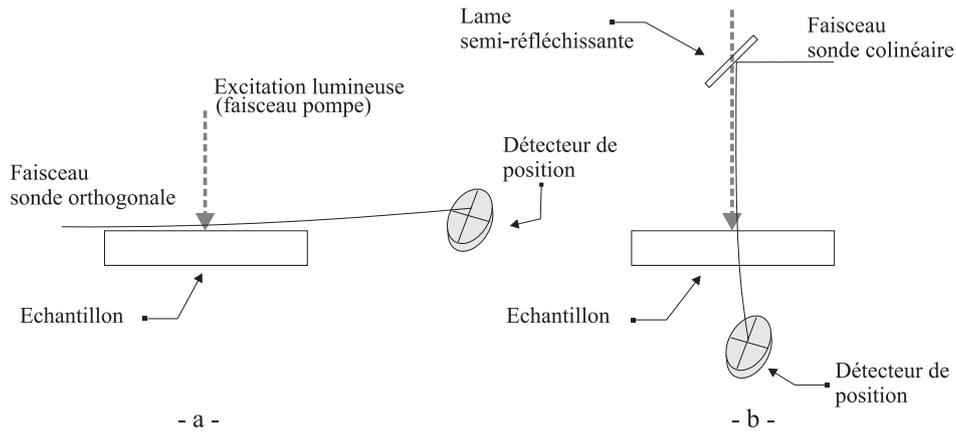


FIGURE 2.4 – Schéma de principe de la déflexion photothermique ; (a) configuration orthogonale ; (b) configuration colinéaire.

La détection photopyroélectrique

Cette méthode utilise un capteur pyroélectrique en contact avec l'échantillon à caractériser (figure 2.5). L'onde thermique créée par la source lumineuse sur la surface de l'échantillon est détectée par un capteur pyroélectrique qui délivre un courant électrique proportionnel à la variation de la température qu'il subit. Les principales applications de cette technique sont la mesure des paramètres thermiques des solides, liquides ou gazeux et la détection des transitions de phase dans les cristaux liquides en particulier [102, 116].

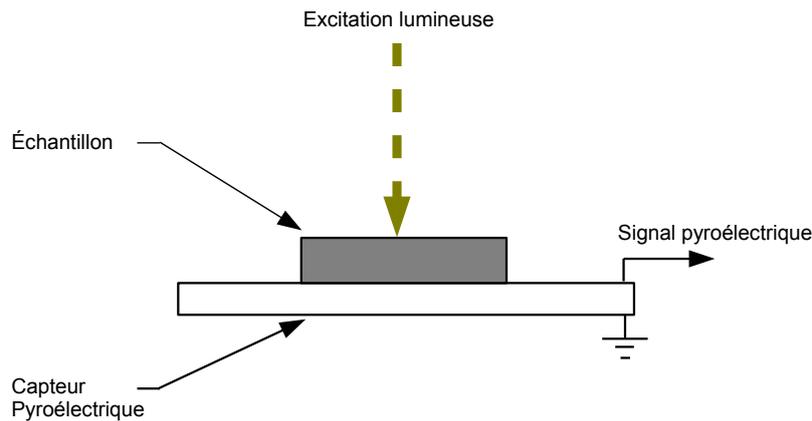


FIGURE 2.5 – Schéma de principe de la détection photopyroélectrique.

La radiométrie infrarouge

Dans cette technique, le rayonnement infrarouge émis par la surface de l'échantillon est collecté et focalisé sur un détecteur. Les variations de ce rayonnement sont reliées aux variations de température de l'échantillon (figure 2.6) [117]. Cette méthode présente l'avantage de la simplicité de mise en oeuvre et une grande bande passante. Elle est utilisée dans des domaines très variés comme la spectroscopie, le contrôle des matériaux ou la caractérisation des semi-conducteurs [96, 118].

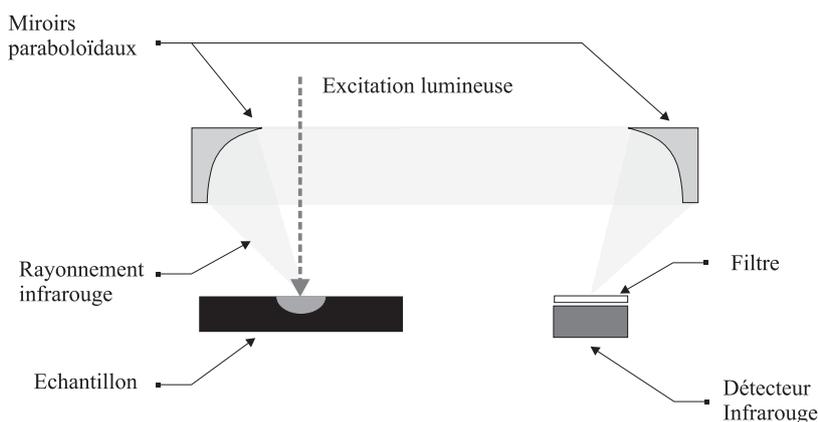


FIGURE 2.6 – Schéma de principe de la radiométrie infrarouge.

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique photoacoustique. Dans la section suivante on présente en détail cette technique et le modèle théorique développé pour la caractérisation thermique des matériaux.

2.2 La photoacoustique

2.2.1 Historique

En 1880, Alexander Graham Bell a découvert qu'en mettant un solide dans une cellule fermée et exposée au soleil de manière discontinue, un son audible est généré dans la cellule [119]. Un an après cette découverte, Tyndall et Rontgen ont trouvé que ce signal acoustique est aussi généré par les gaz dans les mêmes conditions [120, 121]. Mais ce phénomène n'a pas suscité d'intérêt dans un premier temps. Cinquante ans après, l'effet photoacoustique sur les gaz était bien étudié et des méthodes exploitant cet effet ont été mises en oeuvre pour l'analyse des gaz. Il faut attendre 1976 pour qu'une étude théorique et expérimentale de l'effet photoacoustique sur les solides soit publiée par Rosencwaig et Gersho [105]. À partir de cette date, les méthodes photoacoustiques vont connaître un essor important qui se poursuit jusqu'à aujourd'hui.

2.2.2 Principe de détection

Lorsqu'un matériau est chauffé périodiquement, il génère une variation de température dans le gaz environnant, cette dernière engendre une variation de pression qui est une fonction de la fréquence d'échauffement et des caractéristiques thermiques du matériau. La technique photoacoustique exploite ce phénomène en utilisant une cellule acoustique, cette dernière est équipée d'un microphone qui permet de mesurer la variation de la pression due à la composante oscillante de la température. L'analyse du signal photoacoustique obtenu permet l'accès aux propriétés thermiques de l'échantillon.

2.2.3 Expression théorique du signal photoacoustique

Pour déterminer l'expression analytique du signal photoacoustique, il est nécessaire de connaître la distribution spatio-temporelle de la température dans les différents milieux de la cellule photoacoustique. Cela est obtenu par la résolution de l'équation de diffusion de la chaleur.

2.2.3.1 Équations de la conduction de la chaleur

L'énergie lumineuse absorbée par l'échantillon engendre de la chaleur au voisinage et à la surface de celui-ci, cette énergie thermique va diffuser à l'intérieur de l'échantillon et dans les milieux adjacents. Ce phénomène est purement conductif, et les pertes par rayonnement et convection sont négligeables [122]. Dans ce cas, la loi fondamentale reliant le flux de chaleur \vec{q} au gradient de température est la loi de Fourier :

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = -k \overrightarrow{\text{grad}} T(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

avec \vec{q} et T , le flux de chaleur et la température au point \vec{r} et à l'instant t ; k désigne la conductivité thermique du milieu diffusant.

Le principe de conservation de l'énergie pour un volume infinitésimal permet d'énoncer la loi de répartition spatio-temporelle de la température dans un milieu homogène et isotrope.

$$\Delta T(\vec{r}, t) + \frac{g(\vec{r}, t)}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.2)$$

$\Delta T(\vec{r}, t)$ est le Laplacien de la température aux coordonnées \vec{r} et à l'instant t , $g(\vec{r}, t)$ représente la puissance thermique déposée par unité de volume et α est la diffusivité thermique qui caractérise la vitesse de propagation de la chaleur dans le milieu.

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (2.3)$$

avec ρ , C_p , k , sont, respectivement, la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du milieu considéré.

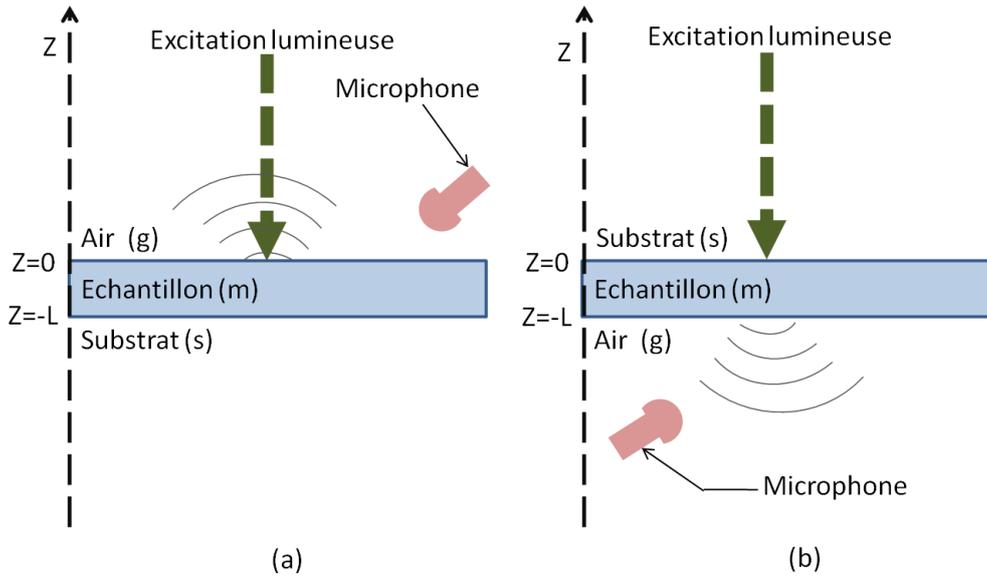


FIGURE 2.7 – Modèle à trois couches, (a) : "configuration avant", (b) : "configuration arrière"

2.2.3.2 Expression de la température dans les différents milieux

La cellule photoacoustique est généralement schématisée par un modèle de couches, constitué de 3 milieux homogènes superposés (figure 2.7)[105], ces trois couches sont :

- un milieu transparent au faisceau lumineux (air) ;
- un échantillon d'épaisseur L ;
- un substrat considéré comme semi-infini.

Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est faible devant sa largeur et le diamètre du faisceau lumineux perturbateur est largement supérieur à la longueur de diffusion thermique de l'échantillon, l'équation de conduction de la chaleur du milieu i se simplifie à un modèle à une dimension.

$$\frac{\partial^2 T_i(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T_i(z, t)}{\partial t} = -\frac{g_i(z, t)}{k_i} \quad (2.4)$$

Si l'amplitude de la radiation incidente est modulée à la fréquence angulaire ω , la distribution de température dans chaque milieu s'écrit

$$T_i(z, t) = T_i(z) \exp(j\omega t) \quad (2.5)$$

l'équation 2.4 devient

$$\frac{\partial^2 T_i(z, \omega)}{\partial z^2} - \frac{j\omega}{\alpha_i} T_i(z, \omega) = -\frac{g_i(z, \omega)}{k_i} \quad (2.6)$$

La résolution de l'équation de diffusion de la chaleur (Eq 2.6), permet d'obtenir l'expression de la température dans chaque milieu i , et notamment la température de surface du matériau à l'origine du signal photoacoustique .

On définit le nombre d'onde complexe σ_i du milieu i comme étant égal à $\sqrt{\frac{j\omega}{\alpha_i}}$. Cette grandeur est reliée à la longueur de diffusion thermique μ_i par la formule

$$\sigma_i = \frac{1+j}{\mu_i} \quad (2.7)$$

avec

$$\mu_i = \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi f}} \quad (2.8)$$

ce qui donne

$$\frac{\partial^2 T_i(z, \omega)}{\partial z^2} - \sigma_i^2 T_i(z, \omega) = -\frac{g_i(z, \omega)}{k_i} \quad (2.9)$$

L'échantillon est illuminé par un faisceau laser à profil Gaussien, modulé en amplitude à la fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$. La quantité de chaleur générée dans l'échantillon par unité de longueur à un instant t donné est égale à :

$$g_m(z, \omega) = \eta \beta \frac{I_0}{2} \exp(-\beta z) \exp(j\omega t) \quad (2.10)$$

β étant le coefficient d'absorption optique de l'échantillon m , I_0 est l'intensité lumineuse incidente et η est le facteur de conversion de l'énergie optique en chaleur. En considérant que les milieux avant (g) et arrière (s) sont semi-infinis, et qu'il existe qu'une seule source de chaleur produite par l'absorption de l'échantillon d'une partie de la radiation incidente, les équations de la chaleur qui régissent l'évolution de la température T_i du milieu i ($i = g, m$ ou s) sont de la forme :

$$\left(\begin{array}{l} \frac{\partial^2 T_g(z, \omega)}{\partial z^2} - \sigma_g^2 T_g(z, \omega) = 0 \\ \frac{\partial^2 T_m(z, \omega)}{\partial z^2} - \sigma_m^2 T_m(z, \omega) = -\eta \frac{\beta I_0}{2k_m} \exp(-\beta z) \exp(j\omega t) \\ \frac{\partial^2 T_s(z, \omega)}{\partial z^2} - \sigma_s^2 T_s(z, \omega) = 0 \end{array} \right). \quad (2.11)$$

Ce système d'équations peut être résolu en considérant les conditions aux limites suivantes :

– continuité de la température à l'interface (i, j) de deux milieux adjacents :

$$T_i(\text{interface } i, j) = T_j(\text{interface } i, j) \quad (i, j) = (g, m), (m, s) \quad (2.12)$$

– continuité du flux de chaleur aux interfaces (i, j)

$$k_i \frac{\partial T_i(i, j)}{\partial z} - k_j \frac{\partial T_j(i, j)}{\partial z} = \begin{pmatrix} 0 & \text{pour } (i, j) = (m, s), \\ g_c(z, \omega) & \text{pour } (i, j) = (g, m), \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

L'expression de la distribution de la température dans chaque milieu peut être déterminée par l'utilisation des fonctions de Green ou par la méthode de séparation des variables [123].

La résolution de l'équation 2.11 en tenant compte des conditions ci-dessus permet d'obtenir l'amplitude de la partie oscillante de la température à la surface de l'échantillon, donnée par [105] :

$$T(0, f) = \frac{\eta\beta I_0}{2k_m(\beta^2 - \sigma_m^2)} \frac{(r-1)(b_{sm}+1)\exp(\sigma_m L_m) - (r+1)(b_{sm}-1)\exp(-\sigma_m L_m)}{(b_{gm}+1)(b_{sm}+1)\exp(\sigma_m L_m) - (b_{gm}-1)(b_{sm}-1)\exp(-\sigma_m L_m)} + \frac{2(b_{sm}-r)\exp(-\beta L_m)}{(b_{gm}+1)(b_{sm}+1)\exp(\sigma_m L_m) - (b_{gm}-1)(b_{sm}-1)\exp(-\sigma_m L_m)} \quad (2.14)$$

avec $r = \frac{\beta}{\sigma_m}$ et $b_{ij} = \frac{e_i}{e_j}$ est le rapport des effusivités thermiques des milieux i et j données par $e_i = \frac{k_i}{\sqrt{\alpha_i}}$.

2.2.3.3 Le signal photoacoustique

L'échauffement périodique de la surface de l'échantillon crée une variation de température dans la couche d'air adjacent à cette dernière. Cette couche d'air d'une longueur de $2\pi\mu_g$ (environ 2 mm à 100 Hz) se dilate et se comprime sous l'effet de la température créant ainsi une variation périodique de pression à l'intérieur de la cellule acoustique à la manière d'un piston. L'amplitude de cette pression est liée à la température moyenne à l'intérieur de cette couche d'air.

A. Rosencwaig et A. Gersho ont montré, en utilisant les lois de la thermodynamique, que la variation de la pression acoustique dans la cellule est liée à la température de surface de l'échantillon par [105] :

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2}l_g a_g T_0} T(0, f) \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (2.15)$$

avec γ représente l'indice adiabatique ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$); P_0, T_0 sont respectivement, la pression et la température ambiante; l_g est la longueur de la colonne d'air dans la cellule; $a_g = \frac{1}{\mu_g}$ est le coefficient de la diffusion thermique et $T(0, f)$ l'amplitude de la partie oscillante de la température à la surface de l'échantillon.

Ainsi, le principe de la méthode photoacoustique consiste en la mesure de cette variation de pression à l'intérieur de la cellule, effectuée à l'aide d'un microphone incorporé dans cette dernière qui convertit la variation de la pression en signal électrique. À partir de ce signal complexe on peut donc remonter aux propriétés thermiques de l'échantillon étudié.

2.2.4 Principales configurations en photoacoustique

En photoacoustique, il existe deux configurations possibles pour l'analyse des matériaux :

- **La cellule fermée** : dans cette configuration l'échantillon est posé à l'intérieur de celle-ci, l'étanchéité de la cellule est assurée par une fenêtre en quartz qui laisse passer un faisceau lumineux dans une large bande de longueur d'onde . La variation de pression mesurée est due à l'échauffement de la face avant de l'échantillon, dans ce cas on se trouve en configuration *avant* ou *réflexion* (figure 2.8).

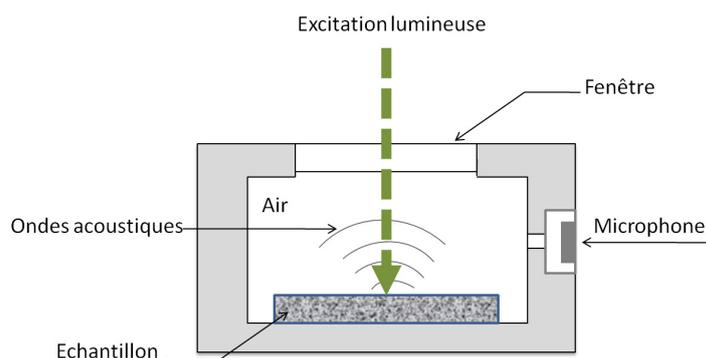


FIGURE 2.8 – Configuration "avant" de la cellule photoacoustique.

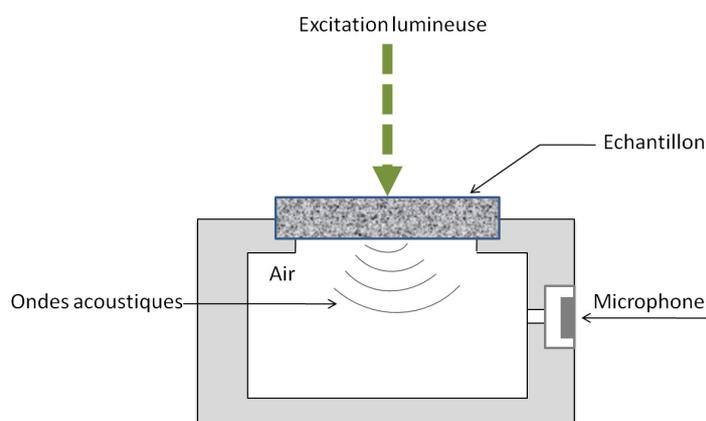


FIGURE 2.9 – Configuration "arrière" de la cellule photoacoustique.

- **La cellule ouverte** : Dans cette configuration, c'est l'échantillon qui clos la cellule (absence de fenêtre). La variation de pression mesurée dans cette configuration est due à l'échauffement de la face arrière de l'échantillon. Dans ce cas on se trouve en configuration *arrière* ou *transmission* (figure 2.9).

2.3 Procédure de détermination des paramètres thermiques des solides

La caractérisation thermique des matériaux par la méthode photoacoustique utilise une des deux configurations présentées précédemment. Le choix d'une configuration donnée dépend de la simplicité d'accès par cette dernière aux paramètres thermiques (diffusivité, effusivité et conductivité thermique) du matériau étudié. Cependant, l'accès à ces paramètres thermiques nécessite la connaissance : d'une part de la réponse fréquentielle du système de mesure, et d'autre part de certains paramètres physiques (équation 2.15) comme le coefficient d'absorption optique (β), la pression et la température ambiante (P_0, T_0), l'intensité lumineuse (I_0), etc. Certains de ces nombreux paramètres sont difficilement quantifiables ce qui rend la caractérisation thermique très difficile.

Pour simplifier la détermination des paramètres thermiques et diminuer le nombre de paramètres dans le signal acoustique, plusieurs travaux ont proposés des méthodes de simplification basées sur la normalisation du signal photoacoustique [124–126].

Afin de caractériser les composites KBr/NTC qui font l'objet du prochain chapitre, nous avons utilisé exclusivement la configuration avant. Nous avons développé une nouvelle procédure de normalisation qui permet de s'affranchir des différents paramètres non quantifiables.

2.3.1 Normalisation du signal photoacoustique dans la configuration avant

De manière générale, la normalisation du signal photoacoustique obtenu avec l'échantillon étudié est effectuée à l'aide d'un deuxième signal, appelé signal de normalisation, mesuré dans des conditions expérimentales différentes [124–126]. Dans ce travail nous avons mis au point une nouvelle procédure de normalisation qui consiste à normaliser le signal obtenu en présence de l'échantillon et du substrat par un signal obtenu en l'absence du substrat.

2.3.1.1 Expression du signal photoacoustique dans le cas général

En configuration avant, le signal électrique $S(f)$ délivré par le microphone est proportionnel à la variation de pression produite par l'échauffement périodique de la face avant de l'échantillon et donc à la température de surface :

$$S(f) = K(f)T(0, f) \quad (2.16)$$

$K(f)$ contient les propriétés physiques de la couche avant, la pression, la température ambiante et les caractéristiques électroniques du banc de mesure. $T(0, f)$, la température de surface de l'échantillon est donnée par l'équation 2.14 [105] :

$$T(0, f) = \frac{\eta \beta I_0}{2k_m(\beta^2 - \sigma_m^2)} \frac{(r-1)(b_{sm}+1) \exp(\sigma_m L_m) - (r+1)(b_{sm}-1) \exp(-\sigma_m L_m)}{(b_{gm}+1)(b_{sm}+1) \exp(\sigma_m L_m) - (b_{gm}-1)(b_{sm}-1) \exp(-\sigma_m L_m)} \frac{2(b_{sm}-r) \exp(-\beta L_m)}{(b_{gm}+1)(b_{sm}+1) \exp(\sigma_m L_m) - (b_{gm}-1)(b_{sm}-1) \exp(-\sigma_m L_m)} \quad (2.17)$$

L'exploitation du signal $S(f)$ est difficile à cause du paramètre $K(f)$ et de l'expression relativement complexe de $T(0, f)$.

Nous pourrions nous affranchir de $K(f)$ en utilisant la procédure de normalisation adéquate et en simplifiant l'expression de $T(0, f)$ en considérant un échantillon optiquement opaque.

2.3.1.2 Expression du signal photoacoustique dans le cas d'un échantillon opaque

Dans le cas d'un échantillon totalement opaque à la radiation incidente ($\beta l_m \gg 1$ donc $r \gg 1$), l'équation 2.14 devient :

$$T(0, w) = \frac{\eta I_0}{2k_m \sigma_m} \frac{(b_{sm}+1) - (b_{sm}-1) \exp(-2\sigma_m L_m)}{(b_{gm}+1)(b_{sm}+1) - (b_{gm}-1)(b_{sm}-1) \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.18)$$

En définissant le coefficient de réflexion de l'onde thermique à l'interface (i, j) par :

$$R_{ij} = \frac{b_{ij} - 1}{b_{ij} + 1} \quad (2.19)$$

il vient

$$T(0, f) = \frac{\eta I_0}{2k_m \sigma_m (b_{gm}+1)} \frac{1 + R_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 + R_{gm} R_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.20)$$

étant donné que le milieu avant est constitué de l'air qui présente une effusivité beaucoup plus faible que les solides ($e_g = 5,51 \text{Ws}^{-1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ [103]), on a alors $b_{gm} \rightarrow 0$ et $R_{gm} \rightarrow -1$ et l'équation précédente devient :

$$T(0, f) = \frac{\eta I_0}{2k_m \sigma_m} \frac{1 + R_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - R_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.21)$$

En introduisant l'expression simplifiée de $T(0, f)$ dans l'équation 2.16, l'expression du signal photoacoustique se réduit à :

$$S(f) = K(f) \frac{\eta I_0}{2k_m \sigma_m} \frac{1 + R_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - R_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.22)$$

Cette expression simplifiée du signal photoacoustique sera utilisée par la suite pour calculer le signal final normalisé.

2.3.1.3 Expression du signal normalisé

Dans la suite, nous appellerons "signal de normalisation" S_0 , le signal obtenu lorsque de l'air est utilisé comme substrat. Dans ce cas, dans l'équation 2.21 l'indice s devient l'indice g , R_{ms} est remplacé par R_{mg} et l'on obtient ainsi l'expression de S_0 :

$$S_0(f) = K(f)T(0, f) = K(f) \frac{\eta I_0}{2 k_m \sigma_m} \frac{1 + R_{mg} \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - R_{mg} \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.23)$$

D'après la relation 2.19, $R_{mg} \approx 1$, l'équation 2.23 devient :

$$S_0(f) = K(f)T(0, f) = K(f) \frac{\eta I_0}{2 k_m \sigma_m} \frac{1 + \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.24)$$

Le signal normalisé $S_N(f)$ est alors donné par l'expression suivante :

$$S_N(f) = \frac{S(f)}{S_0(f)} = \frac{1 + R_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - R_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)} \frac{1 - \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 + \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.25)$$

Le développement de l'expression 2.25 fait apparaître des termes en $\exp(-4\sigma_m L_m)$ qui sont négligeables devant 1 dans le domaine de fréquences usuelles. On obtient alors une forme simplifiée du signal S_N .

$$S_N(f) = \frac{1 + (R_{ms} - 1) \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - (R_{ms} - 1) \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.26)$$

Si l'on pose $R = R_{ms} - 1$, l'expression ci-dessus devient alors :

$$S_N(f) = \frac{1 + R \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - R \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (2.27)$$

Nous utiliserons cette expression du signal normalisé dans les sections suivantes pour déterminer les paramètres thermiques de l'échantillon étudié.

2.3.2 Détermination des propriétés thermiques du matériau à partir de la phase du signal normalisé

2.3.2.1 Analyse de la phase ϕ_n du signal normalisé

L'expression de la phase normalisée ϕ_N obtenue à partir de l'équation 2.27 est donnée par :

$$\tan \phi_N = \frac{-2R \exp(-x) \sin(x)}{1 - R^2 \exp(-2x)} \quad (2.28)$$

avec $x = \frac{2L_m}{\mu_m}$. La phase dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de la fréquence de modulation f , des effusivités thermiques du substrat (e_s) et de l'échantillon (e_m) ainsi que de la diffusivité thermique α_m . Les deux premiers paramètres sont fixés par l'expérimentateur, le troisième est relevé dans la littérature et enfin, les deux derniers paramètres sont

les grandeurs inconnues qu'il s'agira de déterminer.

2.3.2.2 Détermination de la diffusivité thermique de l'échantillon

L'équation 2.28 montre que la phase normalisée ϕ_N s'annule pour x égal à $n\pi$ ($\forall n \in \mathbb{N}$), ceci nous permet de poser :

$$x = \frac{2L_m}{\mu_m} = 2L_m \sqrt{\frac{\pi f_n}{\alpha_m}} = n\pi \quad (2.29)$$

Ainsi la première fréquence f_0 pour laquelle la phase normalisée s'annule est donnée par :

$$f_0 = \frac{\alpha_m \pi}{4 L_m^2} \quad (2.30)$$

Ayant déterminé cette fréquence, on peut alors obtenir la diffusivité thermique de l'échantillon :

$$\alpha_m = \frac{4L_m^2 f_0}{\pi} \quad (2.31)$$

La figure 2.10 montre l'évolution de la phase normalisée en fonction de la quantité sans dimension L_m/μ_m pour différentes valeurs du coefficient de réflexion R_{ms} . On observe qu'après avoir atteint un maximum, la phase décroît rapidement puis s'annule une première fois à f_0 , elle oscille ensuite autour de zéro et tend vers cette dernière valeur à l'infini.

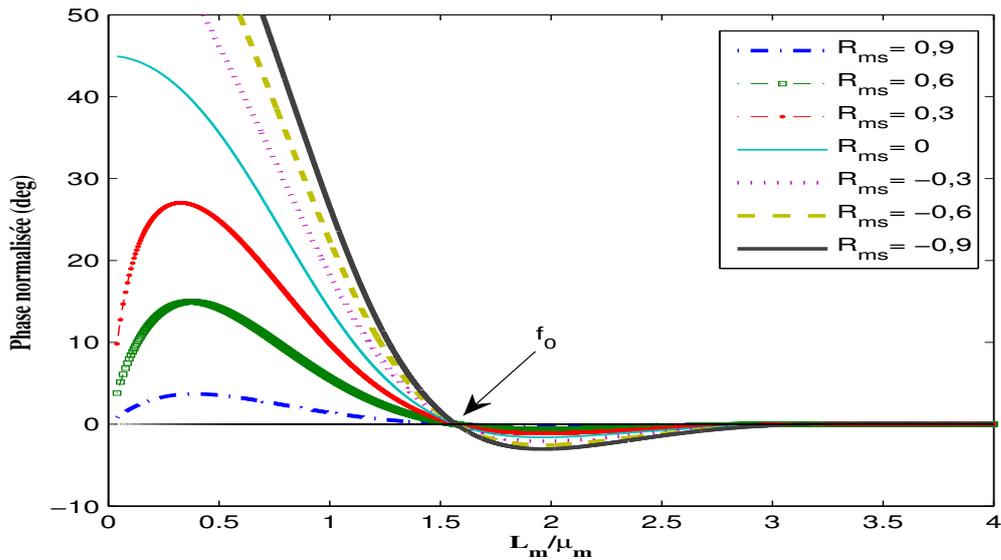


FIGURE 2.10 – Évolution en fonction du L_m/μ_m de la phase normalisée du signal photoacoustique simulée à partir du modèle simplifié (Eq 2.28) pour différentes valeurs de R_{ms} .

2.3.2.3 Détermination de l'effusivité thermique de l'échantillon

Après avoir obtenu la valeur de α_m , il est possible de déterminer R_{sm} à partir de l'équation 2.28, en prenant une valeur de ϕ_N à une fréquence donnée et en résolvant l'équation de second degré suivante :

$$-R^2 \exp(-2x) \tan \phi_n + 2R \exp(-x) \sin(x) + \tan \phi_n = 0 \quad (2.32)$$

on obtient les solutions suivantes :

$$R = \frac{\sin(x) \pm \sqrt{\sin^2(x) + \tan^2 \phi_n}}{\exp(-x) \tan \phi_n} \quad (2.33)$$

soit encore :

$$R_{ms} = \frac{\sin(x) \pm \sqrt{\sin^2(x) + \tan^2 \phi_n}}{\exp(-x) \tan \phi_n} + 1 \quad (2.34)$$

Parmi les deux solutions obtenues de R_{ms} , on garde celle comprise entre -1 et 1. Connaissant la valeur de e_s , il est possible de déterminer à partir de l'équation 2.19 la valeur de l'effusivité thermique de l'échantillon e_m , donnée par :

$$e_m = e_s \frac{1 + R_{ms}}{1 - R_{ms}} \quad (2.35)$$

2.3.3 Détermination des propriétés thermiques de l'échantillon à partir de l'amplitude du signal normalisé $|S_N|$

2.3.3.1 Analyse de l'amplitude du signal normalisé

La relation donnant l'amplitude normalisée $|S_N|$ du signal photoacoustique peut s'écrire sous la forme :

$$|S_N| = \sqrt{\frac{(1 - R^2 \exp(-2x))^2 + (2R \exp(-x) \sin(x))^2}{1 + R^2 \exp(-2x) - 2R \exp(-x) \cos(x)}} \quad (2.36)$$

L'évolution de l'amplitude normalisée en fonction de la quantité sans dimension L_m / μ_m est présentée sur la figure 2.11 pour différentes valeurs du coefficient de réflexion R_{ms} . Pour toutes les valeurs de ce dernier, l'amplitude croit rapidement puis atteint un maximum, elle décroît ensuite en oscillant pour tendre vers 1.

Deux fréquences particulières (f_1, f_{max}) peuvent être notées sur cette figure : la première correspond à la première fois où l'amplitude normalisée passe par la valeur 1, la seconde correspond à la valeur maximale de l'amplitude normalisée.

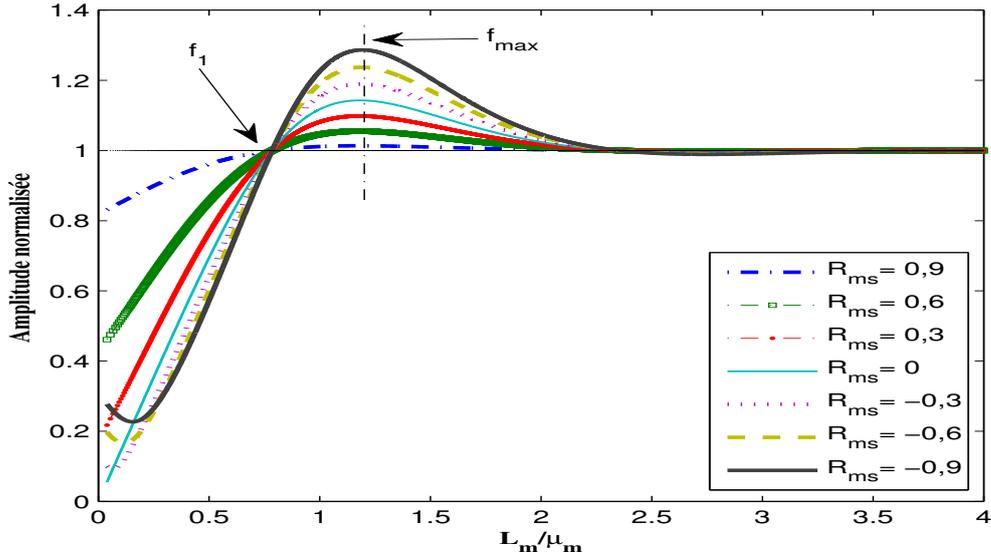


FIGURE 2.11 – Évolution en fonction du L_m / μ_m de l'amplitude normalisée du signal photoacoustique simulée à partir du modèle simplifié (2.36) pour différentes valeurs de R_{ms} .

2.3.3.2 Détermination de la diffusivité thermique de l'échantillon

1. À partir du maximum de l'amplitude :

La détermination de la fréquence pour laquelle l'amplitude est maximale nous permet d'atteindre la diffusivité thermique de l'échantillon. En effet, on peut montrer que le maximum est obtenu pour une fréquence f_{max} telle que

$$x = 2 \frac{L_m}{\mu_m} = \frac{2L_m \sqrt{\pi f_{max}}}{\sqrt{\alpha}} = \frac{3\pi}{4} \quad (2.37)$$

donc

$$f_{max} = \frac{9\alpha_m \pi}{64 L_m^2} \quad (2.38)$$

ce qui conduit à

$$\alpha_m = \frac{64 L_m^2 f_{max}}{9\pi} \quad (2.39)$$

Il est donc possible de déterminer la diffusivité thermique de l'échantillon α_m à partir du maximum de la courbe représentant l'évolution de l'amplitude normalisée en fonction de la fréquence.

2. À partir de $|S_n| = 1$:

À partir de l'équation 2.36, il est facile de démontrer que l'amplitude normalisée $|S_n|$ est égal à 1 pour la première fois lorsque :

$$x = 2 \frac{L_m}{\mu_m} = \frac{2L_m \sqrt{\pi f_1}}{\sqrt{\alpha}} = \frac{\pi}{2} \quad (2.40)$$

donc

$$f_1 = \frac{\alpha_m \pi}{16 L_m^2} \quad (2.41)$$

ce qui donne

$$\alpha_m = \frac{16 L_m^2 f_1}{\pi} \quad (2.42)$$

Il est à noter que les trois fréquences f_0 , f_{max} et f_1 sont reliées entre elles par les relations suivantes : $f_0 = \frac{16}{9} f_{max}$, $f_0 = 4f_1$, $f_1 = \frac{4}{9} f_{max}$.

2.3.3.3 Détermination de l'effusivité thermiques de l'échantillon

Après avoir obtenu la valeur de α_m , il est possible de déterminer R_{sm} à partir de l'équation 2.36, en prenant une valeur de ϕ_n à une fréquence donnée et en résolvant l'équation de 4^{me} degré suivante :

$$\exp(-4x)R^4 + (4 \sin^2(x) - 2 - |S_N|^2) \exp(-2x)R^2 + (2|S_N| \cos(x)) \exp(-x)R + 1 - |S_N|^2 = 0 \quad (2.43)$$

La solution de cette équation conduit aux deux solutions réelles de R données par :

$$R = \frac{2 \cos(x)(|S_N|^2 + 1) \pm 2 \sqrt{(|S_N|^4(\cos^2(x) - 1) + (2|S_N|^2 + 1) \cos^2(x) - 1 + 2|S_N|^2)}}{2|S_N|^2 - 2} \times \exp(x) \quad (2.44)$$

soit deux valeurs possibles de R_{ms} :

$$R_{ms} = \frac{2 \cos(x)(|S_N|^2 + 1) \pm 2 \sqrt{(|S_N|^4(\cos^2(x) - 1) + (2|S_N|^2 + 1) \cos^2(x) - 1 + 2|S_N|^2)}}{2|S_N|^2 - 2} \times \exp(x) + 1 \quad (2.45)$$

Nous retiendrons celle comprise entre -1 et 1. En déterminant R_{ms} , l'effusivité thermique e_m peut être déduite en utilisant l'équation 2.19.

2.3.4 Détermination des propriétés thermiques de l'échantillon à partir de la combinaison de l'amplitude et de la phase du signal normalisé

Dans les paragraphes précédents, deux méthodes ont été proposées pour déterminer les paramètres thermiques d'un matériau, basées sur un balayage en fréquence de la phase ou de l'amplitude du signal photoacoustique. Dans ce qui suit une troisième procédure est proposée, elle utilise la combinaison de l'amplitude et de la phase du signal

photoacoustique.

L'expression 2.26 peut être réécrite de la manière suivante :

$$\frac{S_n(f) - 1}{S_n(f) + 1} = (R_{ms} - 1) \exp(-2\sigma_m L_m) \quad (2.46)$$

et par conséquent

$$\frac{|S_n(f) - 1|}{|S_n(f) + 1|} = |R_{ms} - 1| \exp(-2\frac{L_m}{\mu_m}) \quad (2.47)$$

En prenant le logarithme népérien de l'expression précédente, on obtient :

$$\ln \frac{|S_n(f) - 1|}{|S_n(f) + 1|} = \ln |R_{ms} - 1| - 2\frac{L_m \sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha_m}} \sqrt{f} \quad (2.48)$$

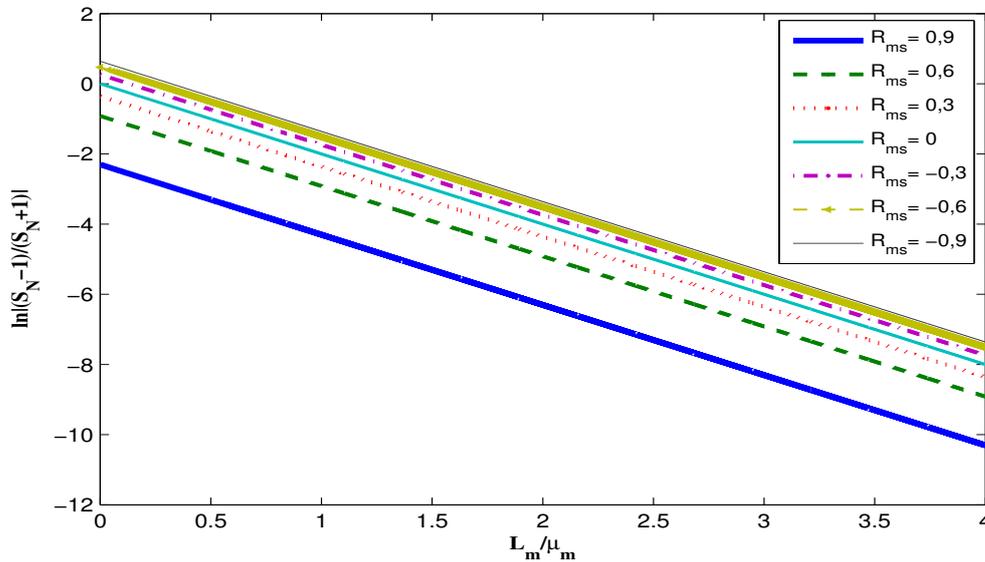


FIGURE 2.12 – Évolution en fonction du L_m/μ_m du rapport $\ln \left| \frac{S_n(f)-1}{S_n(f)+1} \right|$ simulée à partir du modèle simplifié (Eq 2.48) pour différentes valeurs de R_{ms} .

Le tracé de $\ln \left| \frac{S_n(f)-1}{S_n(f)+1} \right|$ en fonction de \sqrt{f} est une droite représentée sur la figure 2.12. En notant a la pente de cette droite et b l'ordonnée à l'origine, les paramètres thermiques α_m et R_{ms} sont données par les relations suivantes :

$$\alpha_m = \frac{4L_m^2 \pi}{a^2} \quad (2.49)$$

et

$$R_{ms} = 1 - \exp(b) \quad (2.50)$$

2.3.5 Erreurs systématiques dans la détermination des paramètres thermiques

Dans les paragraphes précédents, une procédure de détermination des propriétés thermiques par la technique photoacoustique en configuration avant a été exposée. Ces calculs s'appuient sur l'équation simplifiée 2.26 obtenue en négligeant devant 1 les termes en $\exp(-4\sigma_m L_m)$ qui apparaissent dans l'équation 2.25 .

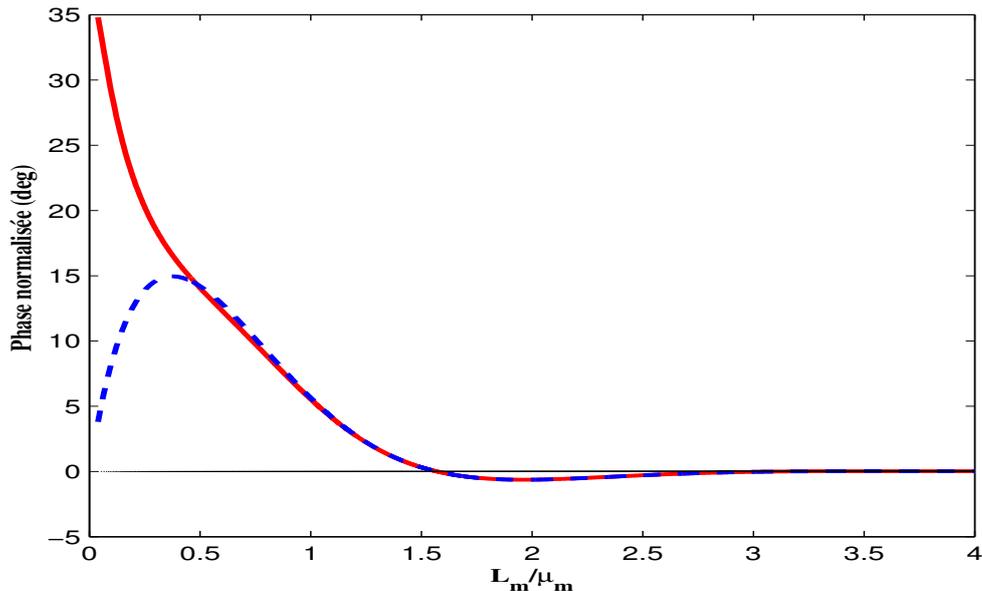


FIGURE 2.13 – Comparaison entre les deux phases normalisées du signal photoacoustique, simulées à partir du modèle simplifié (Eq 2.28) en tirets et le modèle général (Eq 2.25) en trait plein pour une valeur de $R_{ms} = -0,6$.

La figure 2.13 représente les phases normalisées du signal photoacoustique, obtenues à partir du modèle simplifié (Eq 2.28) et du modèle général (Eq 2.25) pour une valeur de $R_{ms} = -0,6$. Cette figure montre que pour des fréquences de modulation telles que $L_m/\mu_m > 0,7$, la différence entre les deux phases normalisées est inférieure à $2,5^\circ$, et diminue pour devenir nulle à des fréquences plus élevées. Cela apparaît clairement sur la figure 2.14, où il est tracé la différence entre les deux phases normalisées en fonction de L_m/μ_m pour différentes valeurs de R_{ms} . On peut constater, à partir de cette figure, que cette différence passe en dessous de $0,1^\circ$ pour des fréquences telles que $L_m/\mu_m > 1$ et tend vers zéro à l'infini.

Les amplitudes normalisées obtenues par simulation du modèle général et du modèle simplifié sont représentées sur la figure 2.15 pour une valeur de $R_{ms} = -0,6$. Pour des valeurs du coefficient de réflexion telles que $R_{ms} \leq 0$, l'écart relatif n'excède pas 4% pour des fréquences correspondantes à $L_m/\mu_m > 0,2$ et devient très faible lorsque $L_m/\mu_m > 0,7$ pour tendre vers zéro aux fréquences plus élevées (figure 2.16).

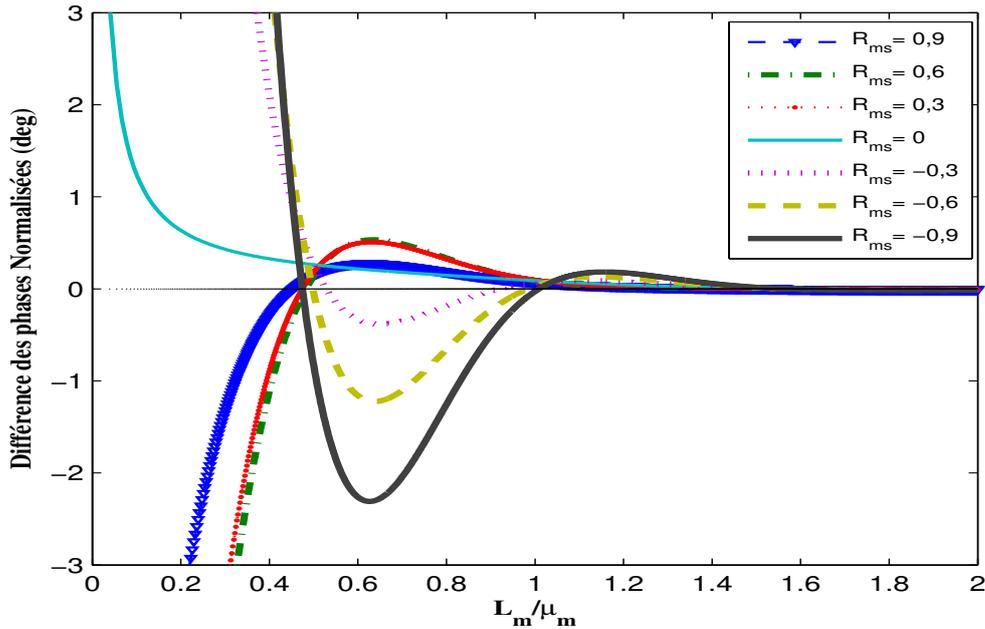


FIGURE 2.14 – Différence entre les phases normalisées du signal photoacoustique, simulées à partir du modèle simplifié (Eq 2.28) et le modèle général (Eq 2.25) pour différentes valeurs de R_{ms} .

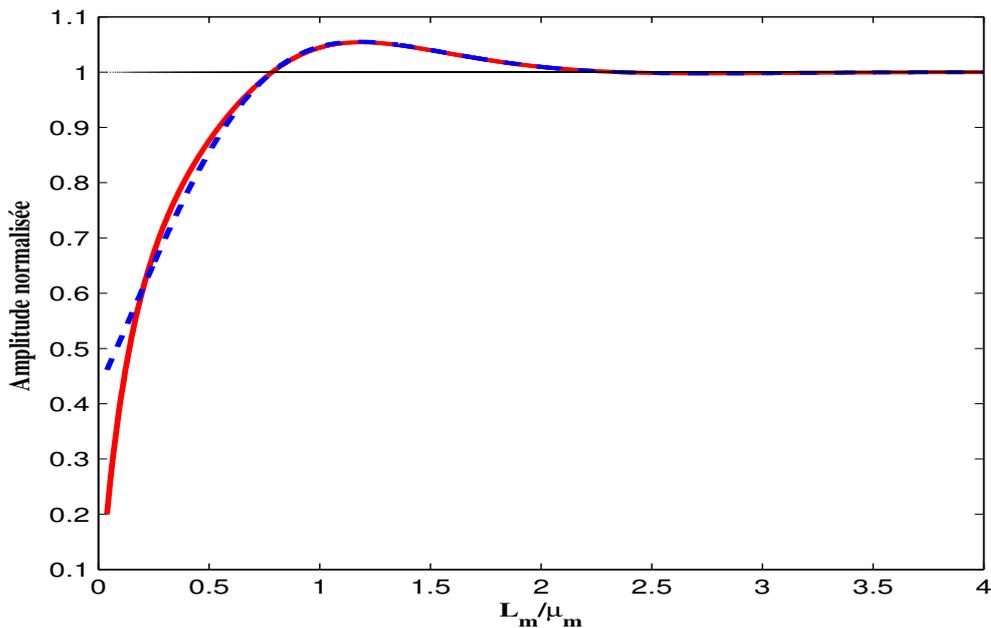


FIGURE 2.15 – Comparaison entre les deux amplitudes normalisées du signal photoacoustique, simulée à partir du modèle simplifié (Eq 2.36) en tirets et le modèle général (Eq 2.25) en trait plein pour une valeur de $R_{ms} = -0,6$.

Concernant les cas où $R_{ms} > 0$, l'écart relatif ne devient faible ($< 1\%$) qu'à partir de $L_m / \mu_m > 0,7$ pour tendre vers zéro aux fréquences les plus élevées (figure 2.16).

La figure 2.17 représente l'évolution de $\ln \left| \frac{S_n(f)-1}{S_n(f)+1} \right|$ en fonction de L_m / μ_m obtenu par simulation du modèle simplifié (Eq 2.48) et du modèle général (Eq 2.25) pour une valeur

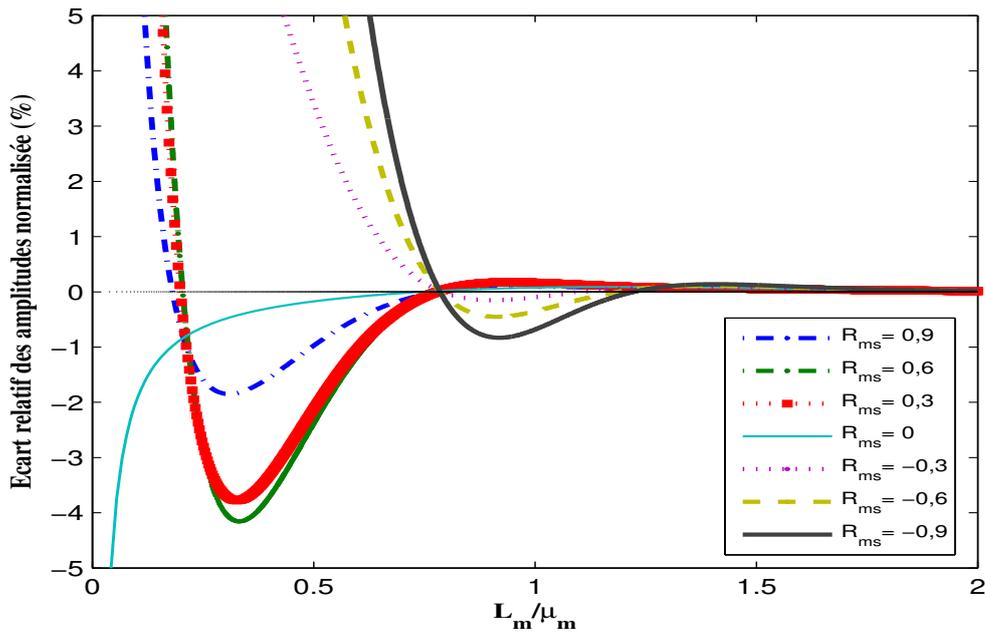


FIGURE 2.16 – Évolution en fonction du L_m / μ_m de l'écart relatif entre les amplitudes normalisées du signal photoacoustique simulée à partir du modèle simplifié (Eq 2.36) et du modèle général (Eq 2.25) pour différentes valeurs de R_{ms} .

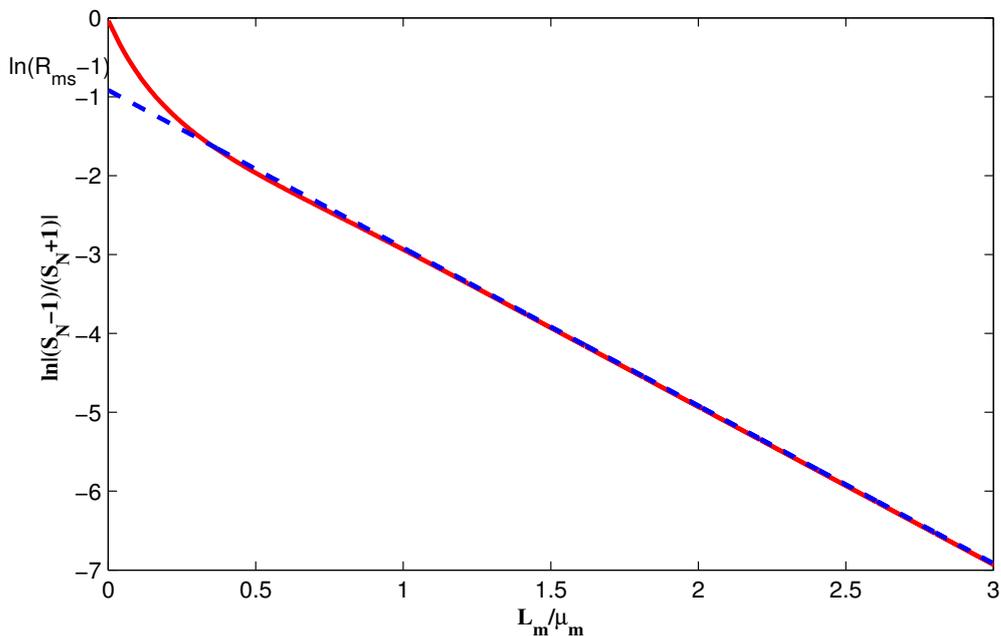


FIGURE 2.17 – Évolution en fonction du L_m / μ_m du rapport $\ln \left| \frac{S_n(f)-1}{S_n(f)+1} \right|$, simulée à partir du modèle simplifié (Eq 2.48) en tirets et le modèle général (Eq 2.25) en trait plein pour une valeur de $R_{ms} = -0,6$.

de $R_{ms} = -0,6$. L'écart relatif entre ces deux modèles pour différentes valeurs de R_{ms} est représenté sur la figure 2.18. Cette écart diminue en fonction de la fréquence pour atteindre un valeur très faible ($< 0.5\%$) pour des fréquences telles que $L_m / \mu_m > 1.2$.

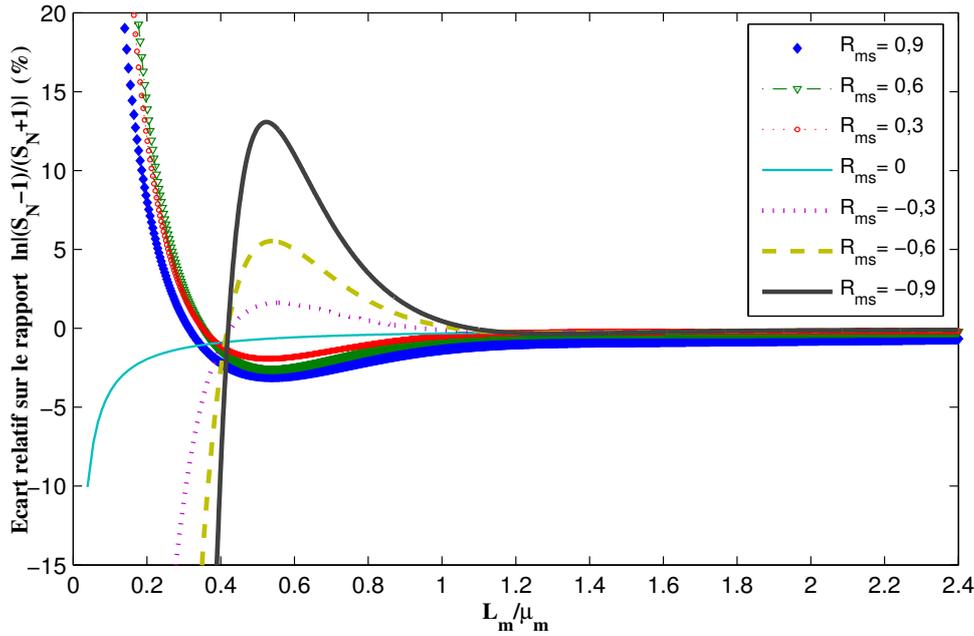


FIGURE 2.18 – Évolution en fonction du L_m/μ_m de l'écart relatif entre le rapport $\ln\left|\frac{S_n(f)-1}{S_n(f)+1}\right|$ simulé à partir du modèle simplifié (Eq 2.48) et du modèle général (Eq 2.25) pour différentes valeurs de R_{ms} .

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis au point une nouvelle procédure de détermination des paramètres thermiques basée sur un protocole de normalisation original du signal photoacoustique. Cela consiste à normaliser le signal photoacoustique obtenu en présence du substrat par le signal mesuré en l'absence de ce dernier. Une approche analytique des équations simplifiées modélisant le signal normalisé en fonction de la fréquence de modulation nous a permis de développer différentes méthodes de détermination des paramètres thermiques de l'échantillon étudié.

L'erreur systématique introduite par la simplification de l'expression du signal photoacoustique normalisée dans la configuration avant (Eq 2.25) peut être négligée pour les fréquences telles que $L_m/\mu_m > 0,7$. Dans ce domaine de fréquences, on pourra donc utiliser l'expression de l'amplitude ou de la phase donnée par l'équation simplifiée (Eq 2.25) pour analyser le signal.

Par ailleurs, les fréquences particulières utilisées pour la détermination des paramètres thermiques (f_0, f_1, f_{max}) se trouvent dans un domaine de fréquence tel que le rapport L_m/μ_m est supérieur à 0,7, la détermination des propriétés thermiques à partir de ces dernières est justifiée. En revanche, dans le cas de l'utilisation combinée de l'amplitude et de la phase, l'erreur ne peut être négligée qu'à partir de fréquences telles que $L_m/\mu_m > 1,2$.

D'un point de vue expérimental, il est donc important de choisir de manière judicieuse le domaine des fréquences de modulation afin de minimiser l'erreur introduite

par l'approximation utilisée pour simplifier l'équation 2.25.

Dans le chapitre suivant nous allons utiliser ces procédures pour l'étude de différents matériaux solides. Certains de ces matériaux, dont les caractéristiques thermiques sont disponibles dans la littérature, nous permettrons de valider ces procédures.

Propriétés thermiques et électriques des composites KBr/NTC

Ce chapitre est composé de deux sections. Dans la première section, dédiée à l'étude de propriétés thermiques, une présentation du dispositif expérimental utilisé ainsi que les résultats concernant la caractérisation thermique de deux échantillons à base du carbone vitreux et d'une céramique titano-zirconate de plomb (PZT) sont présentés. Ces résultats permettent de valider le modèle théorique ainsi que la procédure de caractérisation thermique des solides présentée au chapitre 2. L'évolution des paramètres thermiques des composites KBr/NTC en fonction de la charge des deux types de nanotubes est ensuite présentée. L'évolution de la conductivité électrique en fonction de la charge de nanotubes est quant à elle traitée dans la deuxième section.

3.1 Étude du comportement thermique

3.1.1 Dispositif expérimental

Afin de valider expérimentalement les différentes procédures de détermination des paramètres thermiques des matériaux solides décrites dans le chapitre précédent, nous avons mis au point au sein du laboratoire un banc de mesure photoacoustique, schématisé par la figure 3.1. Le montage comporte trois composantes principales :

1. *Une source d'excitation :*

La création d'un gradient de température à la surface de l'échantillon est assurée par un laser Nd-YAG¹ (Shanghai Dream Lasers Technology, modèle SDL-532-050T) pompé par une diode laser. Ce dernier émet dans le visible une radiation de longueur d'onde $\lambda=532$ nm et d'une puissance de 50 mW. Le diamètre du faisceau à la sortie du dispositif est d'environ 2 mm et il atteint environ 5 mm à la surface de l'échantillon à l'aide d'un miroir et une lentille défocalisante. La modulation du faisceau laser est effectuée par un signal TTL délivré par l'oscillateur interne du détecteur synchrone. La stabilité thermique du laser est garantie par un refroidissement électrique interne.

2. *La cellule photoacoustique :*

La cellule photoacoustique que nous avons fabriquée est constituée d'un cylindre creux en laiton de 7 cm de diamètre et de 7 cm de hauteur (figure 3.2). Ce cylindre est fermé d'un côté par une fenêtre en quartz qui laisse passer l'excitation

1. Neodymium-doped yttrium aluminium garnet; Nd : Y₃Al₅O₁₂

lumineuse et de l'autre côté par un porte échantillon. Après la mise en place de l'échantillon à l'intérieur de la cellule, une cavité acoustique de 2 cm de diamètre et de 0,5 cm d'épaisseur se forme entre l'échantillon et la fenêtre. Les perturbations de la pression à l'intérieur de cette cavité (signal photoacoustique) sont mesurées à l'aide d'un microphone (Knowles acoustic, FG-3629) placé sur la paroi de cette cavité.

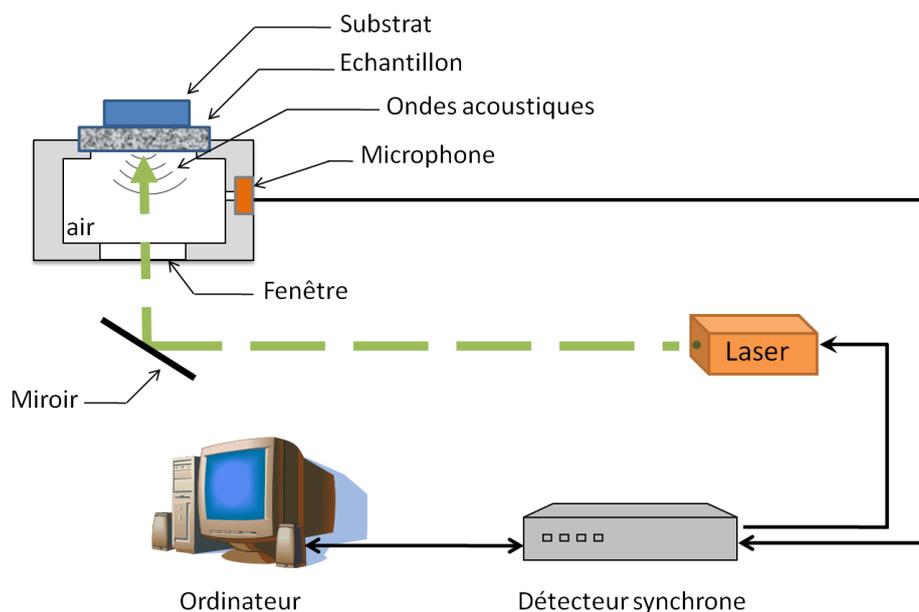


FIGURE 3.1 – Dispositif expérimental en photoacoustique dans la configuration avant.

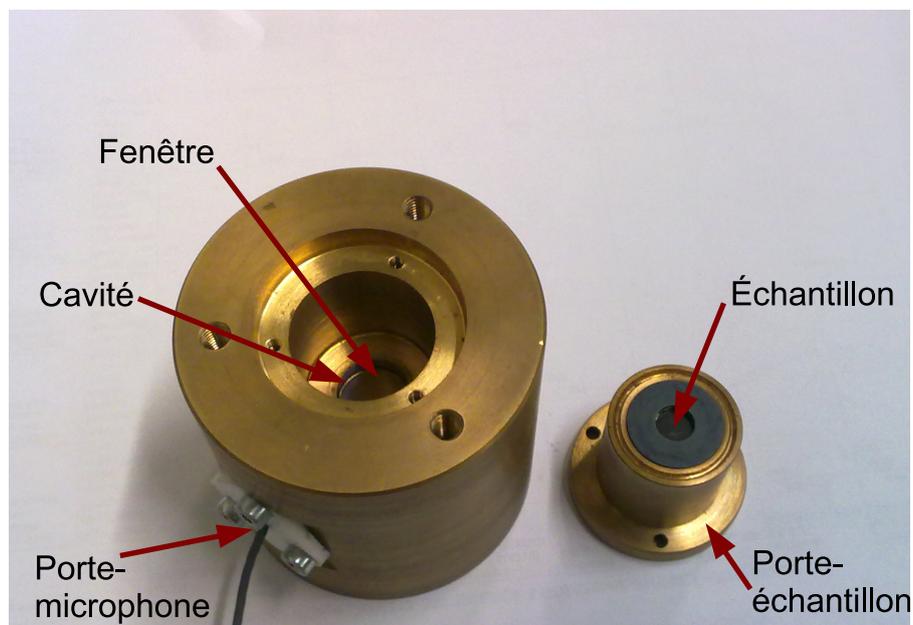


FIGURE 3.2 – Photographie de la cellule photoacoustique réalisée pour la caractérisation thermique des matériaux.

3. *Un système d'acquisition de données :*

Un détecteur synchrone digital *SR830DSP* fabriqué par *STANFORD RESEARCH SYSTEMS* commande la fréquence d'oscillation de la source lumineuse par son oscillateur interne et recueille le signal provenant du microphone. Pour réduire le bruit engendré par l'environnement, le détecteur synchrone ne retient que la partie du signal qui a la même fréquence que l'excitation. L'amplitude et la phase du signal calculées par le détecteur synchrone sont collectées par un ordinateur via un bus IEEE 488. L'acquisition des données est réalisée sous LabVIEW.

3.1.2 Validation des procédures de détermination des paramètres thermiques

Pour valider notre banc de mesure et les différentes procédures de détermination des paramètres thermiques décrites au chapitre précédent, nous avons étudié deux matériaux dont les propriétés thermiques sont bien connues, il s'agit :

- du carbone vitreux (origine : Goodfellow),
- d'une céramique PZT (titano-zirconate de plomb) (origine : Philips).

3.1.2.1 Étude de carbone vitreux

Le matériau étudié est un carbone vitreux d'une épaisseur de 177 μm commercialisé par Goodfellow. Ce dernier est collé sur un porte échantillon en plastique qui assure une fermeture hermétique de la cellule photoacoustique. Nous avons utilisé la configuration avant pour effectuer les mesures photoacoustiques.

Le signal normalisé S_N est obtenu en effectuant le rapport de deux signaux : $S(f)$ et $S_0(f)$. Le premier est issu d'un balayage en fréquence en présence d'un substrat liquide - l'éthylène glycol - dont l'effusivité thermique est connue ($e_s = 814 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [127]), le second est issue d'un balayage en fréquence en l'absence du substrat. Les figures (3.3 et 3.4) représentent respectivement la phase et l'amplitude des signaux S_f et $S_0(f)$.

3.1.2.2 Exploitation de la phase normalisée

La variation de la phase normalisée en fonction de la fréquence représentée par la figure(3.5) est obtenue en effectuant la différence des phases de la figure (3.3). L'évolution de la phase normalisée est conforme à la théorie (figure 2.10), elle décroît pour s'annuler à une fréquence f_0 .

D'après la figure (3.5) la fréquence f_0 pour laquelle la phase normalisée s'annule est égale à 13,1 Hz. La relation 2.31 permet de calculer la diffusivité thermique du carbone vitreux α_m que l'on trouve égale à $5,23 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour une épaisseur du matériau de 177 μm . À partir de cette valeur de α_m et de la valeur connue de l'effusivité thermique de l'éthylène glycol, l'effusivité thermique du matériau e_m est obtenue en utilisant les relations 2.34 et 2.35.

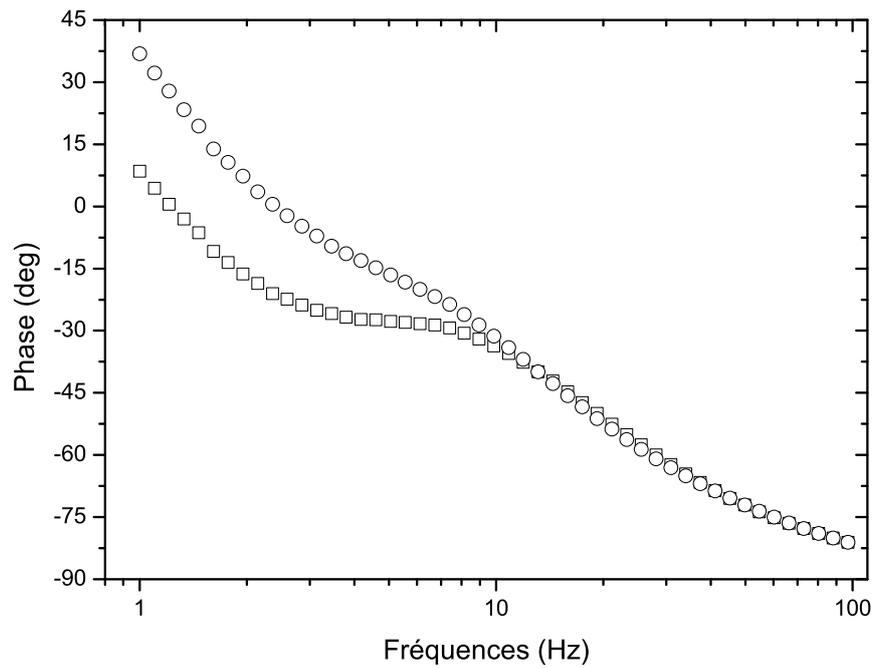


FIGURE 3.3 – Phase du signal photoacoustique obtenu expérimentalement avec un échantillon de carbone vitreux en utilisant de l'éthylène glycol comme substrat (○) ou de l'air comme substrat(□).

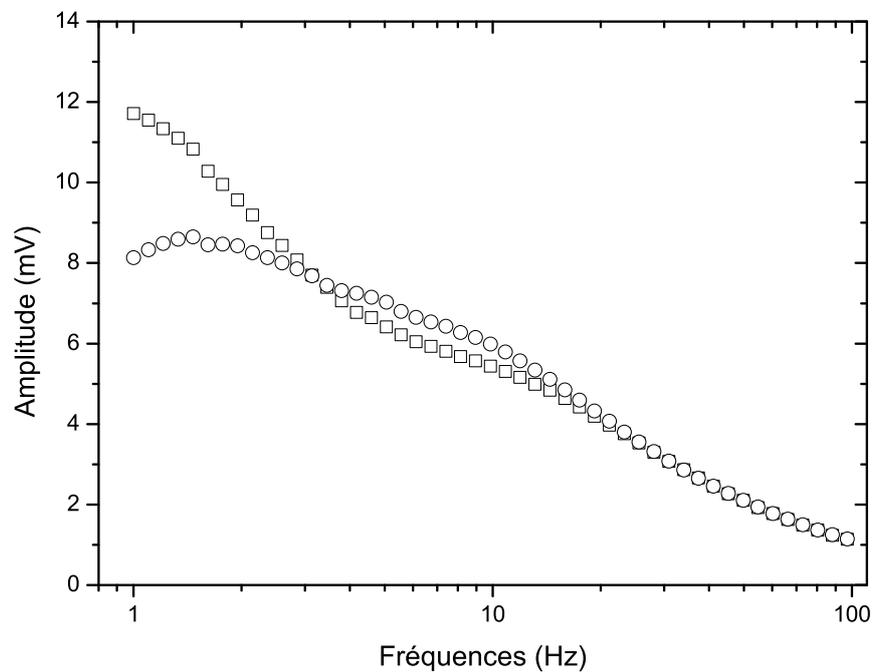


FIGURE 3.4 – Amplitude du signal photoacoustique obtenu expérimentalement avec un échantillon de carbone vitreux en utilisant de l'éthylène glycol comme substrat (○) ou de l'air comme substrat (□).

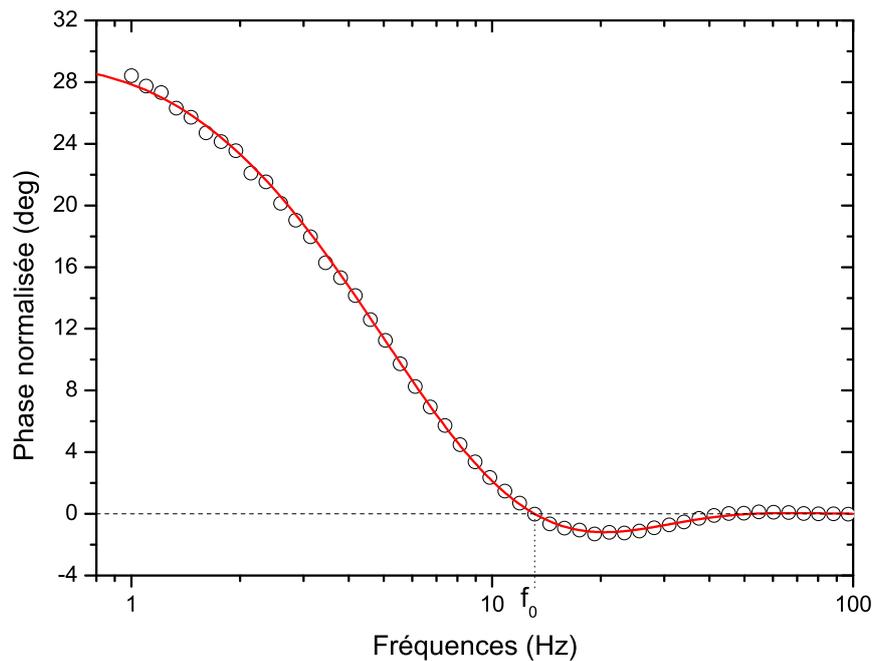


FIGURE 3.5 – Phase normalisée obtenue avec le carbone vitreux ($177\mu\text{m}$) en utilisant de l'éthylène glycol comme substrat. La courbe en trait continu représente le meilleur ajustement numérique obtenu à l'aide de l'équation 2.28.

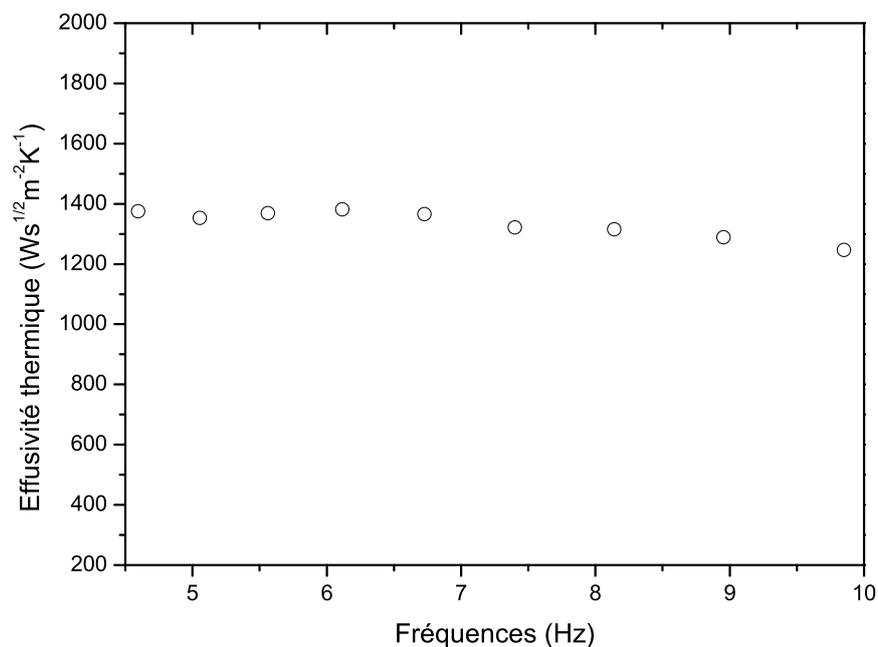


FIGURE 3.6 – Effusivité thermique calculée à partir de la phase pour différentes fréquences.

La figure (3.6) représente les valeurs expérimentales de e_m calculées pour différentes fréquences. La valeur moyenne de l'effusivité thermique e_m du carbone vitreux, calculée sur un domaine de fréquences dans lequel l'échantillon est thermiquement épais ($L_m/\mu_m > 1$) est de $1363 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

3.1.2.3 Exploitation de l'amplitude normalisée

L'amplitude normalisée est représentée par la figure (3.7). Cette dernière est obtenue en effectuant le rapport des amplitudes représentées par la figure (3.4). L'évolution de l'amplitude normalisée est conforme à la théorie (figure 2.11), elle croît rapidement pour prendre la valeur 1 à la fréquence f_1 puis atteindre un maximum à une fréquence f_{max} et ensuite décroître et tendre vers 1 à l'infini.

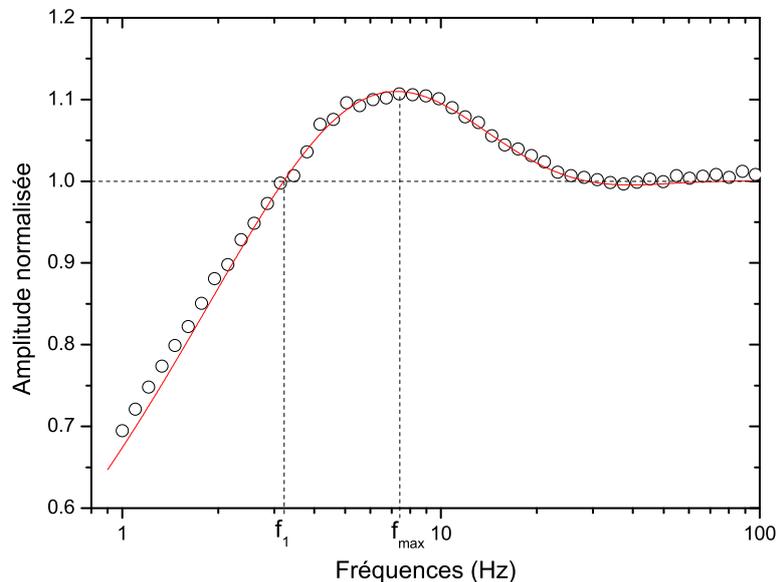


FIGURE 3.7 – Amplitude normalisée obtenue avec le carbone vitreux ($L=177\mu\text{m}$) en utilisant de l'éthylène glycol comme substrat. La courbe en trait continu représente le meilleur ajustement numérique obtenu à l'aide de l'équation 2.36.

D'après la figure (3.7), les fréquences f_1 et f_{max} sont respectivement 3,23 Hz et 7,4Hz. En utilisant les équations 2.39 et 2.42, donnant la relation entre ces fréquences particulières et la diffusivité thermique de l'échantillon, on obtient une valeur de α_m de $5,15 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à partir de f_1 et une valeur de α_m de $5,25 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à partir de f_{max} . De la même manière, l'effusivité thermique e_m , est calculée à partir de la relation 2.45 et de la moyenne des deux valeurs de α_m (figure 3.8). La valeur moyenne e_m du carbone vitreux, calculée sur un domaine de fréquences dans lequel l'échantillon est thermiquement épais ($L_m/\mu_m > 1$) est de $1305 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

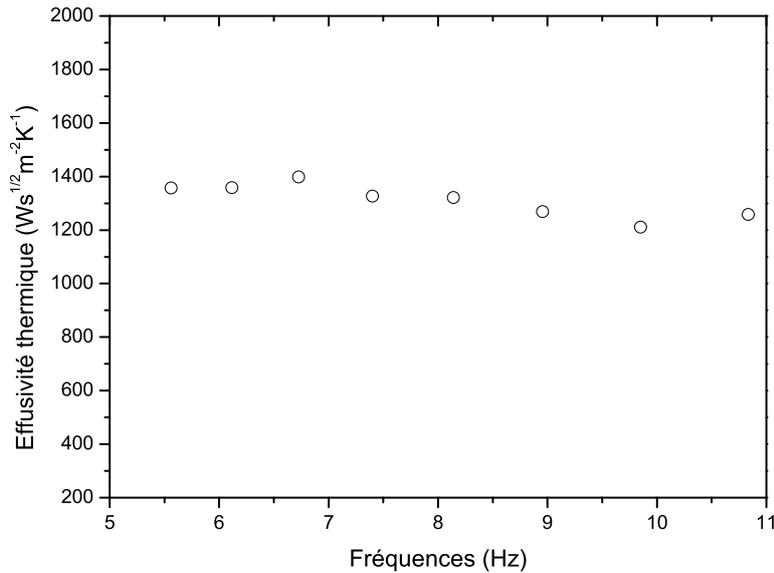


FIGURE 3.8 – Effusivité thermique calculée à partir de l'amplitude pour différentes fréquences.

3.1.2.4 Ajustement numérique des courbes de la phase et de l'amplitude normalisée

Les valeurs expérimentales de la phase et de l'amplitude ont été ajustées numériquement à l'aide d'un algorithme de type Levenberg-Marquardt. Les courbes obtenues sont représentées par un trait continu sur les figures (3.3 et 3.4) pour la phase et l'amplitude normalisée, respectivement. L'ajustement de la phase normalisée à l'aide de l'équation 2.28 conduit à une valeur de la diffusivité thermique α_m de $5,23 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$ et une effusivité thermique e_m de $1373 Ws^{1/2}m^{-2}K^{-1}$. L'ajustement de l'amplitude normalisée à l'aide de l'équation 2.36 donne une diffusivité thermique α_m de $5,22 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$ et une effusivité e_m de $1275 Ws^{1/2}m^{-2}K^{-1}$.

3.1.2.5 Utilisation combinée de l'amplitude et de la phase

Les résultats obtenus par l'utilisation combinée de l'amplitude et de la partie, procédure décrite dans la partie 2.3.4, sont représentés sur la figure 3.9. Comme prévu théoriquement (Eq 2.48), l'évolution de la quantité $\ln \frac{|S_n(f)-1|}{|S_n(f)+1|}$ en fonction de la racine carré de f est une droite décroissante de pente égale à $-2 \frac{L_m \sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha_m}}$. L'ajustement numérique de cette droite donne une valeur de la pente de -0.854, ce qui correspond à une valeur de α_m de $5,4 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$. À partir du calcul du coefficient de réflexion R_{ms} par l'équation 2.50, on trouve une effusivité thermique e_m de $1431 Ws^{1/2}m^{-2}K^{-1}$.

Afin de compléter la validation de la méthode et du banc de mesure, les propriétés thermiques d'un échantillon de céramique PZT (PXE50) commercialisé par Philips ont été également déterminées par les procédures décrites dans le chapitre 2. L'ensemble des résultats trouvés pour cette céramique et pour le carbone vitreux est reporté dans le

tableau 3.1. La conductivité thermique a été calculée à partir des valeurs de la diffusivité et l'effusivité thermique en utilisant la relation $k_m = e_m \sqrt{\alpha_m}$.

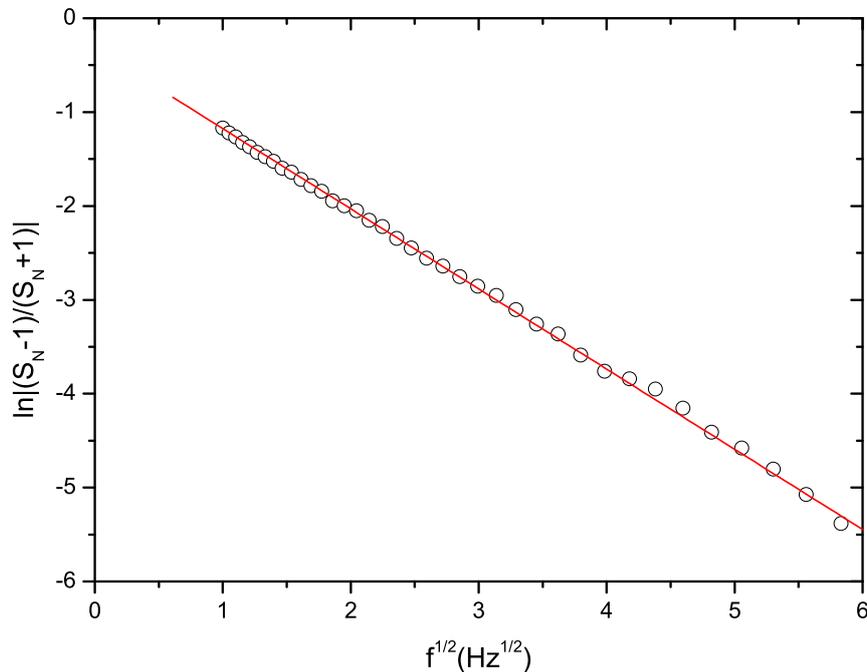


FIGURE 3.9 – Évolution de la quantité $\ln \left| \frac{S_N-1}{S_N+1} \right|$ en fonction de la racine carré de la fréquence pour le carbone vitreux. La courbe en trait continu représente le meilleur ajustement numérique obtenu à l'aide de l'équation 2.48.

On constate à partir de ce tableau une bonne cohérence entre les valeurs trouvées par les différentes procédures et les valeurs trouvées dans la littérature. Pour les deux types d'échantillons, la détermination des propriétés thermiques à partir des fréquences particulières de l'amplitude normalisée ou de l'ajustement numérique de cette dernière, présente l'écart le plus important par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature. Cela peut être expliqué par le fait que l'amplitude est plus sensible aux fluctuations de la source d'excitation que la phase.

Les valeurs des propriétés thermiques trouvées à partir de la fréquence f_0 de la phase normalisée et de l'ajustement numérique de cette dernière, sont très proches et présentent une bonne concordance avec les valeurs trouvées dans la littérature pour ces échantillons.

La troisième procédure de détermination des propriétés thermiques, basée sur la combinaison de l'amplitude et de la phase normalisées, présente les résultats les plus proches de ceux trouvés dans la littérature. Cependant l'utilisation de l'amplitude normalisée par cette procédure la rend très sensible au bruit.

Échantillon	Méthode	α_m ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	e_m ($\text{Ws}^{1/2} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$)	k_m ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Carbone vitreux (177 μm)	Phase normalisée (f_0)	$5,23 \times 10^{-7}$	1363	0,98
	Amplitude normalisée (f_1)	$5,15 \times 10^{-7}$	1305	0,93
	Amplitude normalisée (f_{max})	$5,25 \times 10^{-7}$		
	Pente de la droite	$5,40 \times 10^{-7}$	1431	1,05
	« Ajustement numérique »			
	Phase	$5,23 \times 10^{-7}$	1372	0,99
	Amplitude	$5,22 \times 10^{-7}$	1275	0,92
	Littérature [128]	$5,34 \times 10^{-7}$	1500	1.10
PZT (200 μm)	Phase normalisée (f_0)	$4,82 \times 10^{-7}$	1990	1,38
	Amplitude normalisée (f_1)	$4,74 \times 10^{-7}$	2181	1,49
	Amplitude normalisée (f_{max})	$4,67 \times 10^{-7}$		
	Pente de la droite	$4,75 \times 10^{-7}$	1953	1,34
	« Ajustement numérique »			
	Phase	$4,80 \times 10^{-7}$	2010	1,39
	Amplitude	$4,72 \times 10^{-7}$	2237	1,54
	Littérature [129]	$4,95 \times 10^{-7}$	1690	1,20

TABLEAU 3.1 – Tableau récapitulatif des valeurs des paramètres thermiques du carbone vitreux et du PZT mesurés par différentes méthodes.

3.1.3 Étude des paramètres thermiques des composites KBr/NTC

Les nanotubes de carbone sont souvent utilisés comme inclusions dans des matrices pour la fabrication des composites avec des propriétés physiques améliorées. Plusieurs études ont montré que l'utilisation des nanotubes de carbone comme inclusion permet d'améliorer la conductivité thermique des matériaux de faible conduction thermique, principalement des matériaux polymères. Ainsi, Du *et al.* [130] ont reporté une augmentation de la conductivité thermique de 220% pour une inclusion de 2,3% en masse de SWNT dans une matrice d'époxy à base de PMMA². Biercuk *et al.* [131] ont mesuré pour un autre type d'époxy à base de DGEBA³ une augmentation de 125% pour une inclusion de 1% en volume de SWNT. Des améliorations de la conductivité thermique ont été aussi reportées pour d'autres types de polymères comme le PVDF et l'élastomère de silicone [132, 133].

En application de la méthode photoacoustique présentée au chapitre 2 et du mo-

2. Polyméthacrylate de méthyle

3. Diglycidyléther de bisphénol A

dèle validé à la section 3.1.2, on se propose dans cette partie d'étudier l'évolution des propriétés thermiques des composites à base d'une nouvelle matrice, peu étudiée, en fonction de la charge en nanotubes de carbone introduite. Cette matrice est un sel, le Bromure de Potassium (KBr), de couleur blanche, utilisé généralement dans l'industrie pharmaceutique [134], la photographie [135] et dans la préparation des échantillons en analyse chimique (spectroscopie infrarouge). Le KBr, présente l'avantage d'être chimiquement inerte et facilement compressible ce qui facilite la réalisation de composites solides, permettant la caractérisation thermique par la technique photoacoustique.

Ce type de composite a été analysé à l'air libre par radiométrie infrarouge dans notre laboratoire par Depriester *et al.* [136]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la technique photoacoustique pour étudier ces composites sous atmosphère contrôlée. Cette technique utilisant une cellule hermétiquement fermée est mieux adaptée à ce genre d'étude. L'évolution des propriétés thermiques de ces composites en interaction avec différents gaz, fera l'objet du chapitre suivant.

3.1.3.1 Matériaux utilisés

Le KBr utilisé est fourni par la société Aldrich sous forme de grains et d'une pureté de 99%. La caractérisation morphologique observée par microscopie optique révèle un diamètre des grains compris entre 10 et 40 μm (figure 3.10).

Deux types de nanotubes de carbone ont été utilisés pour la réalisation des composites, ils ont été fournis par la société Helix Material Solution Inc (USA) et présentent les caractéristiques suivantes :

- les nanotubes monofeuillets (SWNT) avec une pureté supérieure à 90%, un diamètre moyen d'environ 2 nm et une longueur comprise entre 0,5 et 40 μm .
- les nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT) purs à 95% avec un diamètre compris entre 10 et 30 nm et de longueur variant de 0,5 à 40 μm .

A l'état brut, ces nanotubes sont enchevêtrés et forment des amas (figures 3.11 et 3.12).

3.1.3.2 Préparation de l'échantillon

Les matériaux, décrits précédemment, sont utilisés tels quels, sans traitement chimique pour la réalisation des composites KBr/NTC. L'élaboration de ces derniers se déroule en trois étapes (figure 3.13) :

- la première étape, consiste à peser à l'aide d'une balance de précision les quantités de KBr et de nanotubes nécessaires pour la réalisation des fractions massiques finales souhaitées.
- le mélange ainsi obtenu est broyé manuellement à l'aide d'un mortier-pilon pendant quelques minutes jusqu'à avoir une poudre fine, d'aspect uniforme en couleur et en grain.
- finalement, une dizaine de milligramme de cette poudre est prélevée et pressée

sous 10 kbar par une presse hydraulique (SPECAC 25011) pour obtenir une pastille cylindrique d'un diamètre de 13 mm et d'épaisseur variant de 150 à 300 μm en fonction de la quantité de poudre utilisée . L'épaisseur de ces pastilles est mesurée avec précision à l'aide d'un pied à coulisse micrométrique.

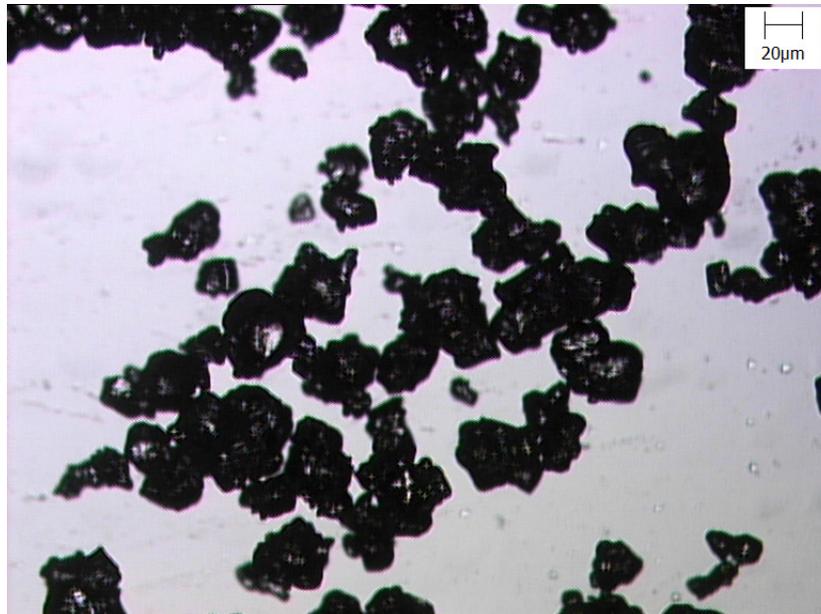


FIGURE 3.10 – Image des grains de KBr avant broyage obtenue à l'aide d'un microscope optique.

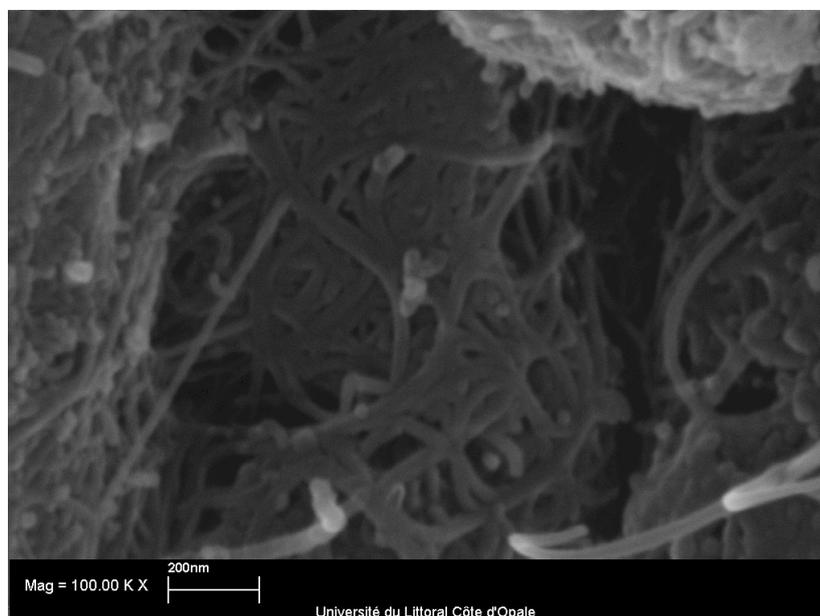


FIGURE 3.11 – Image d'amas de nanotubes de carbone monofeuillets, obtenue par microscope électronique à balayage.

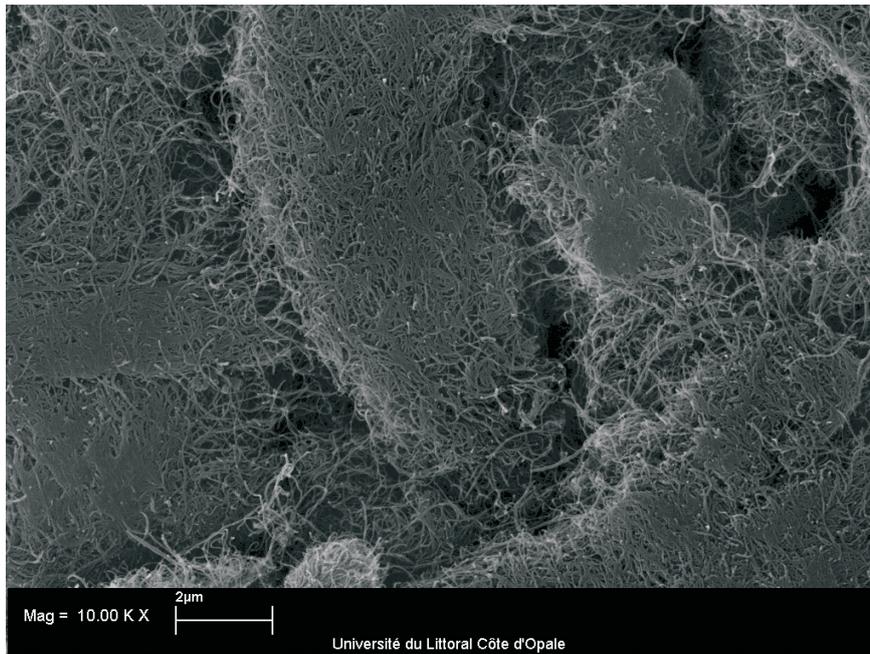


FIGURE 3.12 – Image d’amas de nanotubes de carbone multifeuillets, obtenue par microscope électronique à balayage.

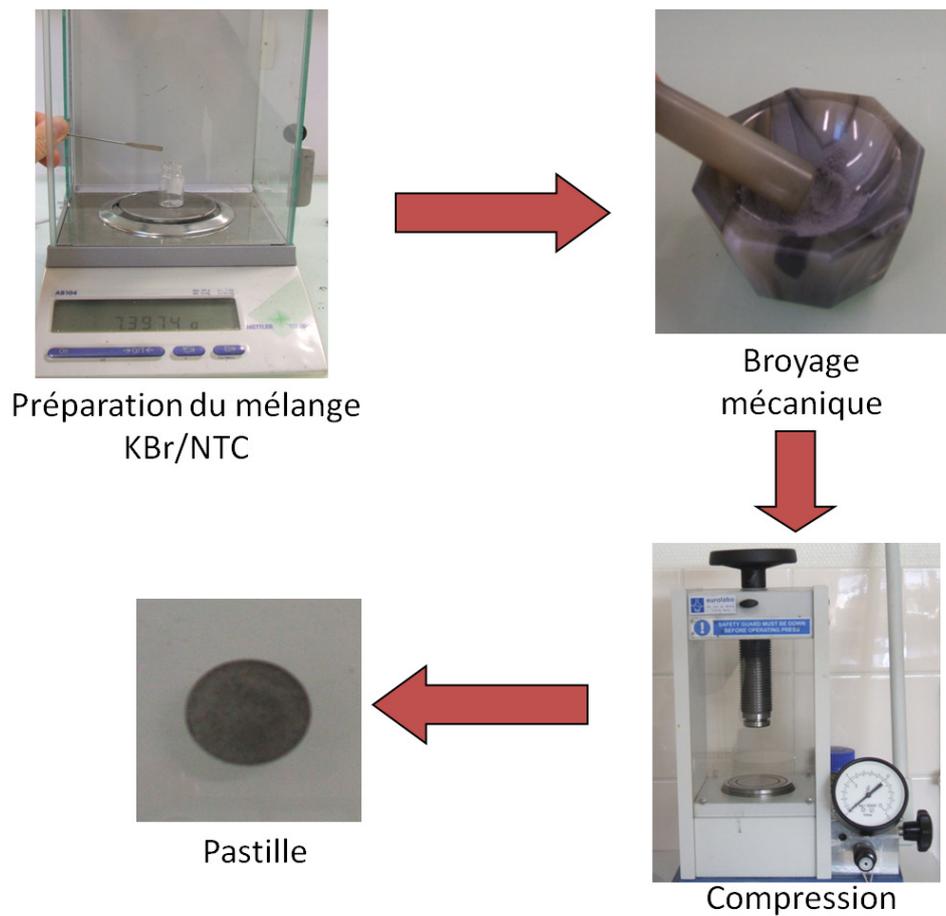


FIGURE 3.13 – Les différentes étapes de la préparation des échantillons KBr/NTC.

3.1.3.3 Mesure des paramètres thermiques des composites KBr/SWNT

Le premier type de composite que nous avons étudié est constitué d'un mélange de KBr et de SWNT. Cette étude, réalisée par la technique photoacoustique, porte sur l'évolution des paramètres thermiques en fonction de la charge en nanotubes introduite. Ainsi, des pastilles à base de ces composites avec des concentrations massiques entre 0 et 10% ont été élaborées.

La limitation à des charges en SWNT $\leq 10\%$ est due à la détérioration des propriétés mécaniques de ces composites pour des charges supérieures. En effet, l'ajout de nanotubes au delà de cette concentration rend les composites de plus en plus friables à cause d'une mauvaise cohésion entre la matrice et les nanotubes incorporés.

La couleur blanche de la matrice KBr, rend les composites avec de faibles charges en nanotubes de carbone (de couleur noir) partiellement opaques à l'excitation lumineuse délivrée par le laser. Pour pouvoir utiliser les procédures de détermination des paramètres thermiques traitées dans le chapitre 2, qui ne sont applicables que dans le cas d'un matériau opaque, une fine couche d'Or a été déposée afin de rendre ces composites opaques. Cela, concerne les échantillons avec des charges en nanotubes $< 2\%$.

Nous avons analysé la phase normalisée du signal photoacoustique pour la détermination des paramètres thermiques des composites KBr/SWNT. Celle-ci étant moins sensible au bruit que l'amplitude.

La normalisation du signal obtenu en présence d'un substrat en contact avec le composite ne peut être effectuée à l'aide d'un substrat liquide car le KBr interagit avec ce genre de substrat (absorption du liquide, dissolution...). Afin d'éviter cet inconvénient un substrat à base de polymère à longue chaîne commercialisé par la société UHU sous le nom de Patafix a été utilisé. Ce dernier offre l'avantage d'une bonne adhésion à la surface des composites, ce qui minimise l'effet de la résistance d'interface. La mesure de l'effusivité thermique de ce polymère donne une valeur de $1000 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

La figure (3.14) présente l'évolution de la phase normalisée d'un échantillon KBr/SWNT pour une charge de 3% en nanotubes et de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Un offset de quelques degrés a été observé sur la phase normalisée. Cela pourrait être dû aux changements des conditions expérimentales lors de l'incorporation du substrat. Dans ces conditions l'utilisation d'un ajustement numérique basé sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt est plus appropriée pour la détermination des paramètres thermiques à partir des modèles théoriques décrits au chapitre précédent.

L'ajustement numérique de la phase normalisée donne, pour une charge de 3%, une valeur de la diffusivité thermique de $2,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et une effusivité thermique de $1587 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Le calcul de la conductivité thermique à partir de la relation $k_m = e_m \sqrt{\alpha_m}$, conduit à une valeur de la conductivité thermique de $2,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Un traitement analogue a été réalisé pour les signaux de la phase normalisée obtenue pour les composites ayant des charges massiques en nanotubes comprises entre 1 et 10%.

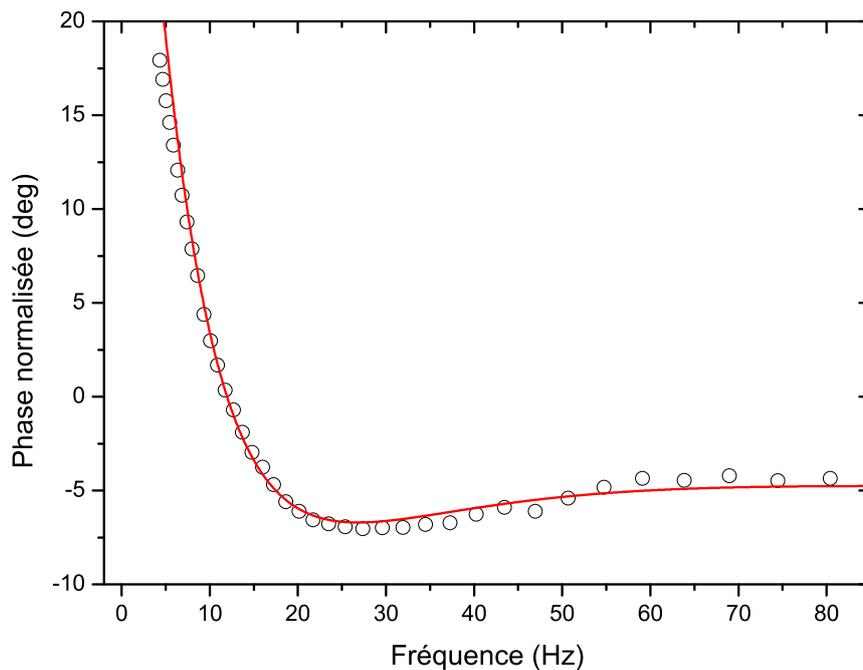


FIGURE 3.14 – Évolution de la phase normalisée en fonction de la fréquence pour un échantillon KBr/SWNT à 3% de charge en nanotubes. La courbe en trait continu représente le meilleur ajustement numérique obtenu à l'aide de l'équation 2.28.

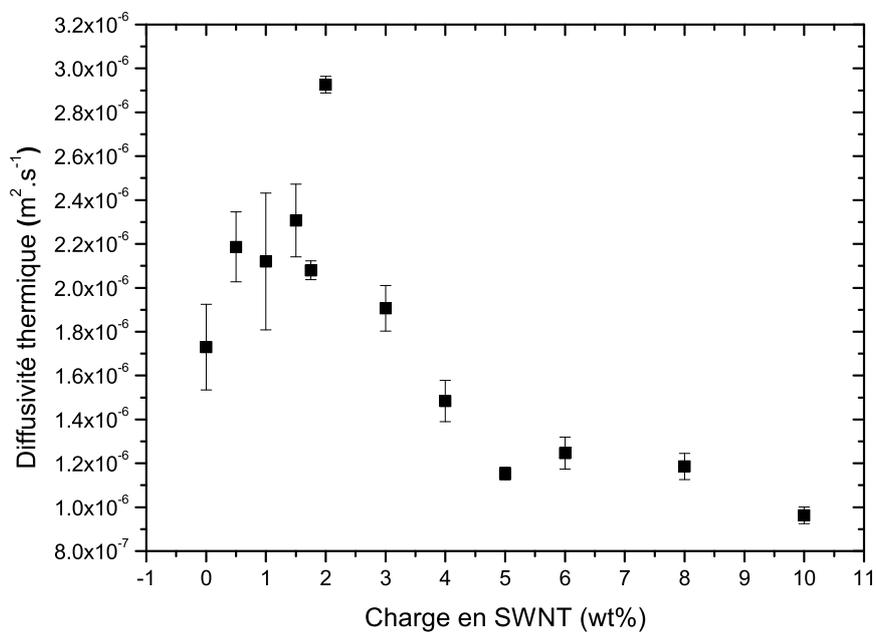


FIGURE 3.15 – Évolution de la diffusivité thermique des composites KBr/SWNT en fonction de la charge en nanotubes.

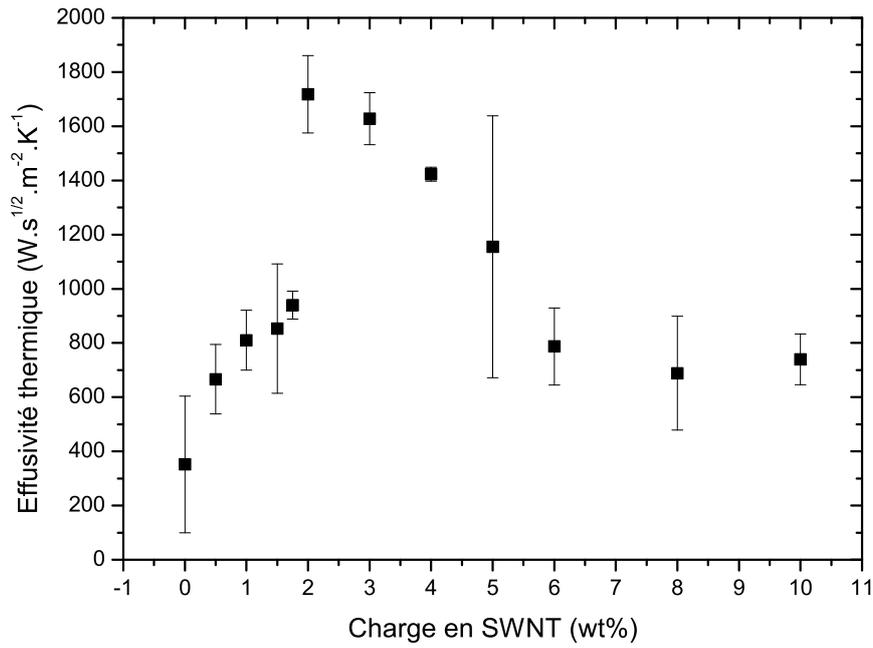


FIGURE 3.16 – Évolution de l'effusivité thermique des composites KBr/SWNT en fonction de la charge en nanotubes.

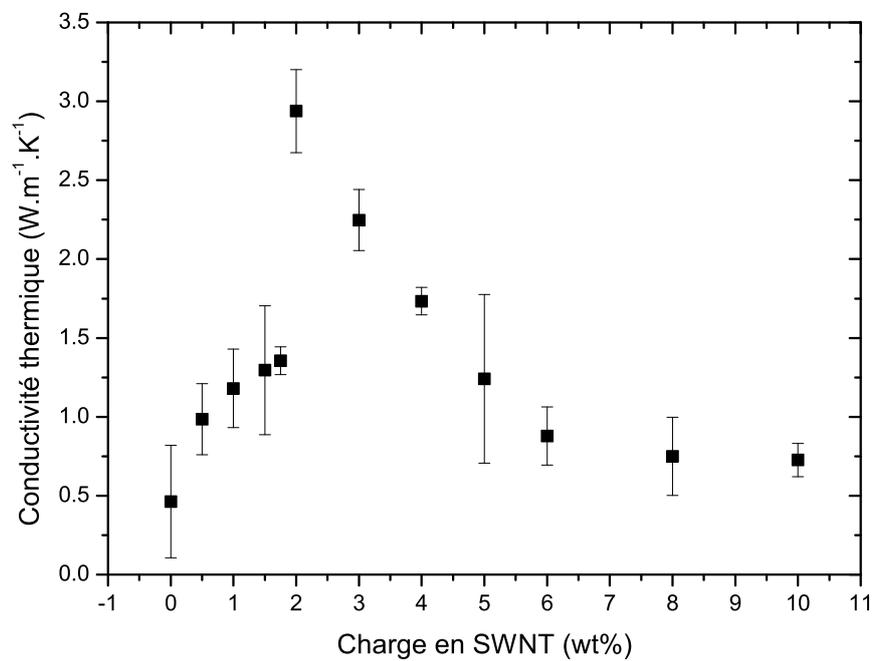


FIGURE 3.17 – Évolution de la conductivité thermique des composites KBr/SWNT en fonction de la charge en nanotubes.

Les figures 3.15, 3.16, 3.17, représentent, respectivement, l'évolution de la diffusivité α_m , l'effusivité e_m et la conductivité thermique k_m en fonction de la charge massique en nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT) introduite. Ces courbes montrent une même évolution pour les trois paramètres thermiques. Deux différents comportements peuvent être notés : une augmentation entre 0 et 2% suivi d'une diminution. L'explication et la modélisation de ce comportement seront traités à la section 3.1.3.5.

3.1.3.4 Mesure des paramètres thermiques des composites KBr/MWNT

Le deuxième type de composite KBr/NTC étudié, est à base de nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT). De la même manière que les composites KBr/SWNT, l'étude des composites KBR/MWNT a été effectuée pour des charges en MWNT $\leq 8\%$ pour les mêmes raisons avancées dans la section 3.1.3.3, à savoir, la mauvaise cohésion de la matrice et les inclusions à base de MWNT. Les échantillons à faible charge en MWNT ($< 2\%$), ont été également recouverts d'une couche d'Or pour assurer leur opacité.

De manière identique à l'étude des échantillons à base de KBr/SWNT, la détermination des paramètres thermiques des composites KBr/MWNT a été effectuée en utilisant un ajustement numérique de la phase normalisée.

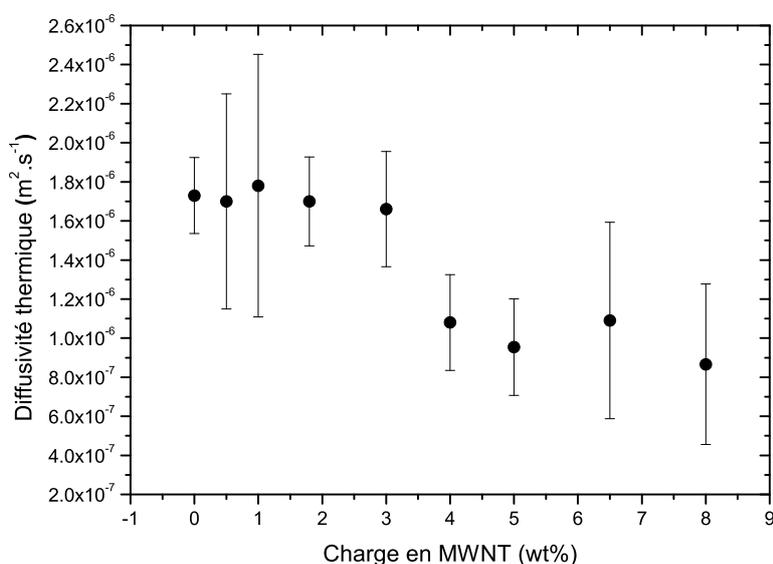


FIGURE 3.18 – Évolution de la diffusivité thermique des composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.

L'évolution en fonction de la charge de la diffusivité α_m , l'effusivité e_m et la conductivité thermique k_m , est représentée respectivement sur les figures (3.18, 3.19, 3.20).

À l'instar des composites KBr/SWNT, on observe une augmentation des paramètres thermiques en fonction de la charge massique en MWNT entre 0 et 3% (sauf pour la

diffusivité qui reste relativement constante), suivie d'une diminution pour des concentrations au-delà de 3% .

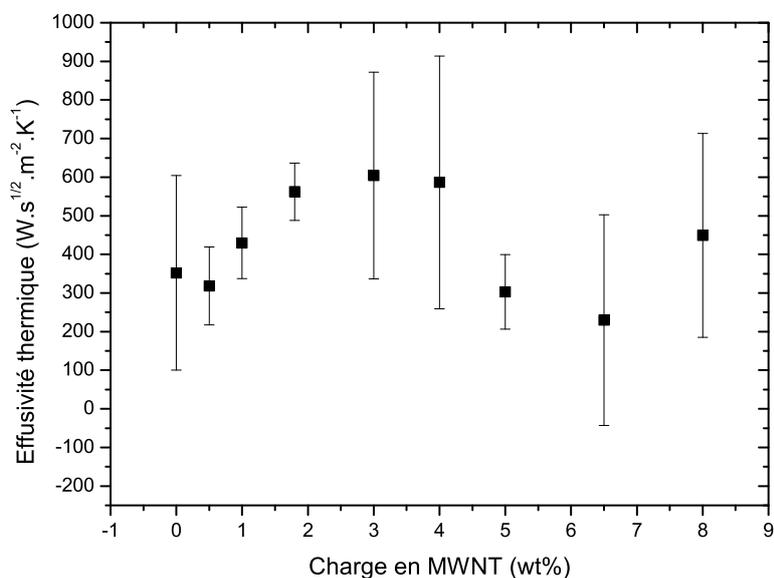


FIGURE 3.19 – Évolution de l'effusivité thermique des composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.

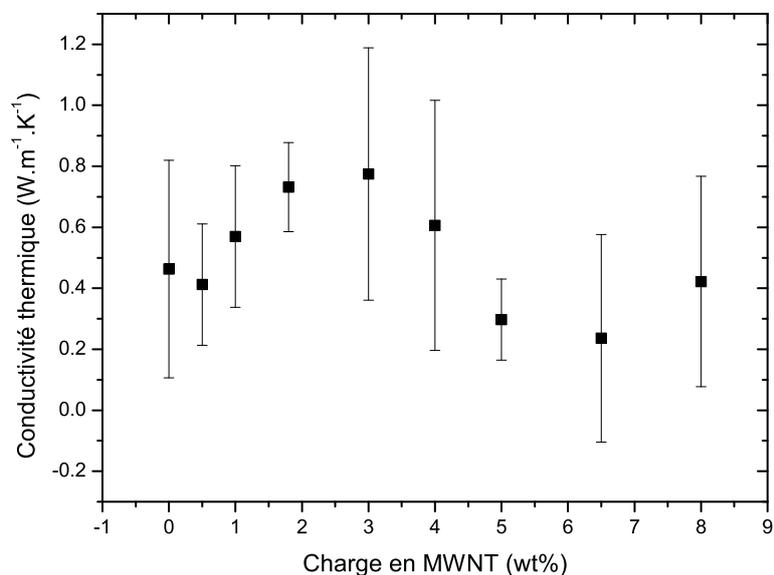


FIGURE 3.20 – Évolution de la conductivité thermique des composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.

3.1.3.5 Discussion du comportement thermique

L'évolution de la conductivité thermique des composites KBr/NTC en fonction de la charge en nanotubes, présentée dans les figures 3.17 et 3.20, montre un comportement atypique de celle-ci. Une augmentation de la conductivité thermique jusqu'à une charge d'environ 2% suivi d'une diminution. Ce comportement a été aussi observé par Depriester *et al.* [136] en utilisant la radiométrie infrarouge. Les auteurs ont attribué ce changement de comportement de la conductivité thermique à une transition morphologique dans la structure des composites KBr/NTC. Pour les faibles charges en NTC, les composites sont constitués principalement de KBr et d'air avec des amas de nanotubes de carbone isolés. Dans cette phase, les nanotubes de carbone ont une grande conductivité thermique et l'ajout de ces derniers augmente la conductivité thermique des composites jusqu'à un certain seuil au-delà duquel les nanotubes de carbone se trouvent condensés. Dans cette nouvelle phase, la densification des nanotubes diminue la conductivité thermique du réseau d'amas et par conséquent celui des composites.

Dans les paragraphes suivants nous allons présenter une nouvelle approche pour expliquer ce phénomène et proposer un modèle physique pour décrire l'évolution de la conductivité thermique.

Dans cette nouvelle approche, nous considérons que la conductivité thermique des inclusions en nanotubes de carbone reste constante et ne change pas en fonction de leur charge dans le composite. Ainsi, nous attribuons le changement du comportement de la conductivité thermique des composites KBr/NTC à un changement dans leur composition, c'est à dire un passage d'un composite à trois éléments (KBr, air, NTC) vers un composite à deux éléments (KBr, NTC).

Avant l'inclusion des nanotubes de carbone (pastilles à 100% de KBr), l'échantillon peut être considéré comme un milieu granulaire poreux constitué principalement de KBr et d'une fraction volumique initiale d'air (figure 3.21). Au fur et à mesure qu'on ajoute les amas de nanotubes de carbone, le volume d'air initiale se remplit. La conductivité thermique des amas de nanotubes étant supérieure à celle de l'air ($0,026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [103]), on observe une augmentation de la conductivité thermique des composites. Lorsque le volume d'air est comblé, on passe à un composite constitué de deux éléments, le KBr et les amas de nanotubes de carbone. Dans cette nouvelle phase, l'ajout d'amas de nanotubes de carbone dégrade la conductivité thermique des composites, car ces derniers possèdent une conductivité thermique inférieure à celle du KBr ($4,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [137]).

En effet, plusieurs études ont montré que les nanotubes de carbone sous forme d'amas dense (massif ou buckypaper) possèdent une faible conductivité thermique. Hone *et al.* [138] ont mesuré une conductivité thermique de $0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour des massifs de SWNT. Hong *et al.* [139] ont aussi reporté des conductivités thermiques de $2,24 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et de $0,34 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour des massifs de SWNT et de MWNT respectivement. Cette valeur de la conductivité thermique très faible par rapport à celle d'un nanotube de carbone isolé ($3600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [26]), a été attribuée à la résistance ther-

mique d'interfaces existant entre les nanotubes de carbone [36, 140]. En prenant compte de cette résistance thermique d'interfaces, Chalopin *et al.* [141] ont montré à partir des simulations qu'il existe une limite supérieure de la conductivité thermique des nanotubes de carbone massif. Ces auteurs ont évalué cette limite à $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

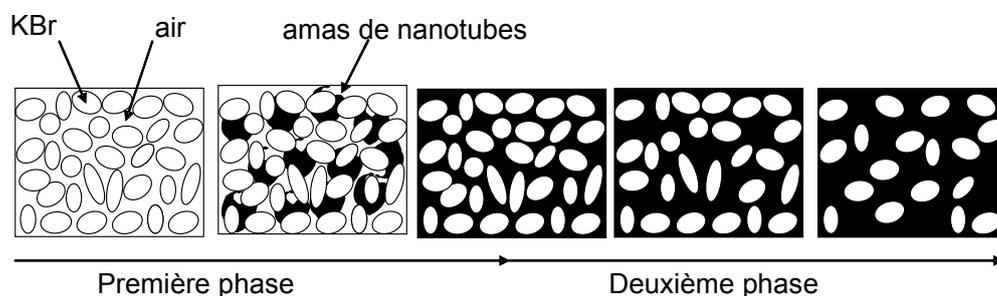


FIGURE 3.21 – Représentation schématique des composites KBr/NTC pour différentes concentrations en nanotubes.

3.1.3.6 Modélisation du comportement thermique

La modélisation du comportement thermique des matériaux composites à base des nanotubes de carbone a fait l'objet de plusieurs études. Toutefois, les modèles proposés dans la littérature concernent principalement des composites polymère/NTC ou fluide/NTC. Le modèle le plus utilisé pour ces types de composites est celui proposé par Nan *et al.* [140], il s'agit d'un modèle simple et complet, basé sur l'approximation du milieu effectif, qui tient compte du grand rapport d'aspect des nanotubes ainsi que des résistances thermiques d'interfaces. Cependant, ce modèle reste limité aux composites qui présentent une faible charge et une très bonne dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice. Dans cette configuration, il n'est pas tenu compte des résistances thermiques d'interfaces entre nanotubes, ils sont considérés comme étant isolés avec une conductivité thermique très élevée ($3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Des tentatives pour appliquer ce modèle à des composites céramiques/NTC à base titanate de baryum (BaTiO_3) et d'aluminoborosilicate (ABS) ont été effectuées respectivement par Huang *et al.* [142] et Mukhopadhyay *et al.* [143]. Ces études ont montré que le modèle de Nan surestime la conductivité thermique pour ce type de composite (solide/solide) car dans ces systèmes les nanotubes de carbone ne sont pas isolés mais se présente sous forme d'amas où les résistances thermiques d'interfaces entre nanotubes jouent un rôle important dans la dégradation de la conductivité thermique effective des composites.

Dans le cadre de notre étude, la nature de la matrice KBr utilisée (sous forme de grains), se rapproche plus à celles des céramiques que celle des polymères. Ainsi, pour la modélisation du comportement thermique des composites KBr/NTC, nous avons adapté les modèles utilisés dans le domaine de la géologie pour l'étude du comportement thermique des roches et de sables en fonction de différents saturants (air, eau, etc...). Ce type

de matériaux granulaire et poreux présente une structure semblable à celle de notre composite KBr/NTC. Un des modèles utilisés pour ce type de matériaux a été proposé par Asaad [144]. Ce modèle empirique a déjà été utilisé pour la modélisation du comportement thermique de différents types de roches et a permis d'obtenir de très bonnes estimations sur la conductivité thermique [145, 146]. Le modèle d'Asaad basé sur une loi de mélange de type moyenne géométrique est donné par :

$$k_e = k_m \left(\frac{k_i}{k_m} \right)^{c\phi} \quad (3.1)$$

où k_e , k_m et k_i sont respectivement la conductivité thermique effective du composite, la conductivité thermique de la matrice et la conductivité thermique de l'inclusion. ϕ représente la fraction volumique de l'inclusion et c est un facteur qui tient compte de la structure géométrique de la matrice et des inclusions. Ce dernier est proche de 1 pour des composites non-consolidés et supérieur à 1 pour des composites consolidés [144].

Comme discuté dans la section précédente, nous avons attribué l'augmentation de la conductivité thermique dans l'intervalle 0 et 2% à un remplissage des pores d'air par des nanotubes de carbone présentant une conductivité thermique supérieure à celle de l'air (figure 3.21). Nous avons considéré que le volume de air+NTC est constant et égale au volume des pores qui existe initialement dans le composite avant l'incorporation des nanotubes de carbone :

$$\phi = \phi_{air} + \phi_{NTC} \quad (3.2)$$

avec ϕ la fraction volumique des pores dans le composite (fraction d'air initiale) qui reste constante, ϕ_{air} la fraction volumique d'air dans les pores et ϕ_{NTC} la fraction volumique de nanotubes de carbone dans les pores.

Dans le modèle d'Asaad (Eq 3.1) que nous avons utilisé pour l'étude de notre système, k_i représente la conductivité thermique du mélange air+NTC dans les pores. Pour prendre en considération l'effet de l'anisotropie de la conductivité thermique dans ce mélange nous avons utilisé l'expression suivante, donnée par Singh *et al.* [147] :

$$k_i = k_{\parallel}^F k_{\perp}^{(1-F)} \quad (3.3)$$

avec k_{\perp} et k_{\parallel} sont respectivement la limite inférieure et supérieure de la conductivité thermique du mélange, correspondant respectivement à une disposition du mélange en couches perpendiculaires et parallèles au flux de chaleur. F est la fraction volumique du mélange aligné dans la direction du flux de chaleur et $(1 - F)$ la fraction volumique du mélange aligné perpendiculairement au flux de chaleur. k_{\parallel} et k_{\perp} sont données par :

$$k_{\parallel} = (\phi_{NTC} k_{NTC} + (1 - \phi_{NTC}) k_{air}) \phi \quad (3.4)$$

$$k_{\perp} = \frac{k_{NTC} k_{air} \phi}{(1 - \phi_{NTC}) k_{NTC} + \phi_{NTC} k_{air}} \quad (3.5)$$

avec k_{NTC} et k_{air} les conductivités thermiques des nanotubes de carbone et de l'air, respectivement.

L'étude du comportement thermique des composites KBr/NTC a été effectuée en fonction de la charge massique en nanotubes de carbone X_{NTC}^m (figures 3.20 et 3.17), or dans notre cas le modèle d'Asaad implique l'utilisation de la fraction volumique des nanotubes de carbone à l'intérieur des pores (ϕ_{NTC}). Pour trouver le lien entre X_{NTC}^m et ϕ_{NTC} nous avons procédé de la manière suivante :

On définit la fraction volumique des nanotubes de carbone dans le composite (X_{NTC}^v) par :

$$\begin{aligned} X_{NTC}^v &= \frac{V_{NTC}}{V_{NTC} + V_{air} + V_{KBr}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{V_{air}}{V_{NTC}} + \frac{V_{KBr}}{V_{NTC}}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

avec V_{NTC} et V_{air} et V_{KBr} les volumes des nanotubes de carbone, d'air et du KBr respectivement.

On définit la fraction massique des nanotubes de carbone dans le composite (X_{NTC}^m) par :

$$\begin{aligned} X_{NTC}^m &= \frac{M_{NTC}}{M_{NTC} + M_{KBr}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{M_{KBr}}{M_{NTC}}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

avec M_{NTC} et M_{KBr} les masses respectives des nanotubes de carbone et du KBr.

Sachant que la masse peut être calculée à partir de la masse volumique ρ par $M = \rho V$ l'équation 3.7 devient :

$$X_{NTC}^m = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{KBr} V_{KBr}}{\rho_{NTC} V_{NTC}}} \quad (3.8)$$

avec ρ_{NTC} et ρ_{KBr} les masses volumiques de nanotubes de carbone et du KBr respectivement. À partir de cette équation on peut déduire que :

$$\frac{V_{KBr}}{V_{NTC}} = \frac{\rho_{NTC}}{\rho_{KBr}} \frac{(1 - X_{NTC}^m)}{X_{NTC}^m} \quad (3.9)$$

La fraction volumique des nanotubes de carbone dans les pores (ϕ_{NTC}) est définie par :

$$\begin{aligned} \phi_{NTC} &= \frac{V_{NTC}}{V_{NTC} + V_{air}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{V_{air}}{V_{NTC}}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

d'où :

$$\frac{V_{air}}{V_{NTC}} = \frac{(1 - \phi_{NTC})}{\phi_{NTC}} \quad (3.11)$$

En remplaçant les quantités $\frac{V_{KBr}}{V_{NTC}}$ et $\frac{V_{air}}{V_{NTC}}$ dans l'équation 3.6 par leur expressions données ci-dessus (Eq 3.9 et Eq 3.11), nous obtenons :

$$X_{NTC}^v = \frac{1}{1 + \frac{(1-\phi_{NTC})}{\phi_{NTC}} + \frac{\rho_{NTC}}{\rho_{KBr}} \frac{(1-X_{NTC}^m)}{X_{NTC}^m}} \quad (3.12)$$

D'autre part, nous avons :

$$\phi_{NTC} = \frac{V_{NTC}}{V_{NTC} + V_{air}} \quad (3.13)$$

$$\phi = \frac{V_{NTC} + V_{air}}{V_{NTC} + V_{air} + V_{KBr}} \quad (3.14)$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \phi_{NTC} &= \frac{1}{\phi} \frac{V_{NTC}}{V_{NTC} + V_{air} + V_{KBr}} \\ &= \frac{X_{NTC}^v}{\phi} \end{aligned} \quad (3.15)$$

par suite, $X_{NTC}^v = \phi_{NTC} \phi$. En reportant cette expression dans l'équation 3.12 on obtient :

$$X_{NTC}^v = \phi_{NTC} \phi = \frac{1}{1 + \frac{(1-\phi_{NTC})}{\phi_{NTC}} + \frac{\rho_{NTC}}{\rho_{KBr}} \frac{(1-X_{NTC}^m)}{X_{NTC}^m}} \quad (3.16)$$

Finalement, à partir de l'équation 3.16, on obtient la relation qui lie ϕ_{NTC} et X_{NTC}^m :

$$\phi_{NTC} = \frac{\rho_{KBr} X_{NTC}^m (1 - \phi)}{\rho_{CNT} \phi (1 - X_{NTC}^m)} \quad (3.17)$$

Nous avons reporté cette expression dans les équations 3.4 et 3.5, cela nous a permis d'obtenir l'expression de k_i en fonction de X_{NTC}^m et par suite celle de k_e en fonction X_{NTC}^m . Les résultats expérimentaux obtenus (figures 3.20 et 3.17) ont été ajustés à l'aide de cette dernière expression ($k_e = f(X_{NTC}^m)$).

Pour l'analyse du comportement thermique au delà de 2%, nous avons utilisé le même modèle (modèle d'Asaad). Cependant, nous considérons que tous les pores d'air sont comblés par les nanotubes. Dans ce cas la fraction volumique des nanotubes de carbone dans les pores est égale à 1 ($\phi_{NTC} = 1$) et $X_{CNT}^v = \phi$ (voir Eq 3.15). En remplaçant la valeur de ϕ_{NTC} dans l'équation 3.12 par 1, nous obtenons :

$$X_{NTC}^v = \phi = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{NTC}}{\rho_{KBr}} \frac{(1-X_{NTC}^m)}{X_{NTC}^m}} \quad (3.18)$$

Dans ce cas l'équation 3.1 devient :

$$k_e = k_{KBr} \left(\frac{k_{NTC}}{k_{KBr}} \right)^{c\phi} \quad (3.19)$$

k_e , k_m et k_i sont respectivement la conductivité thermique effective du mélange, la conductivité thermique de la matrice KBr et la conductivité thermique des nanotubes de carbone, ϕ la fraction volumique des nanotubes de carbone donnée par l'équation 3.18.

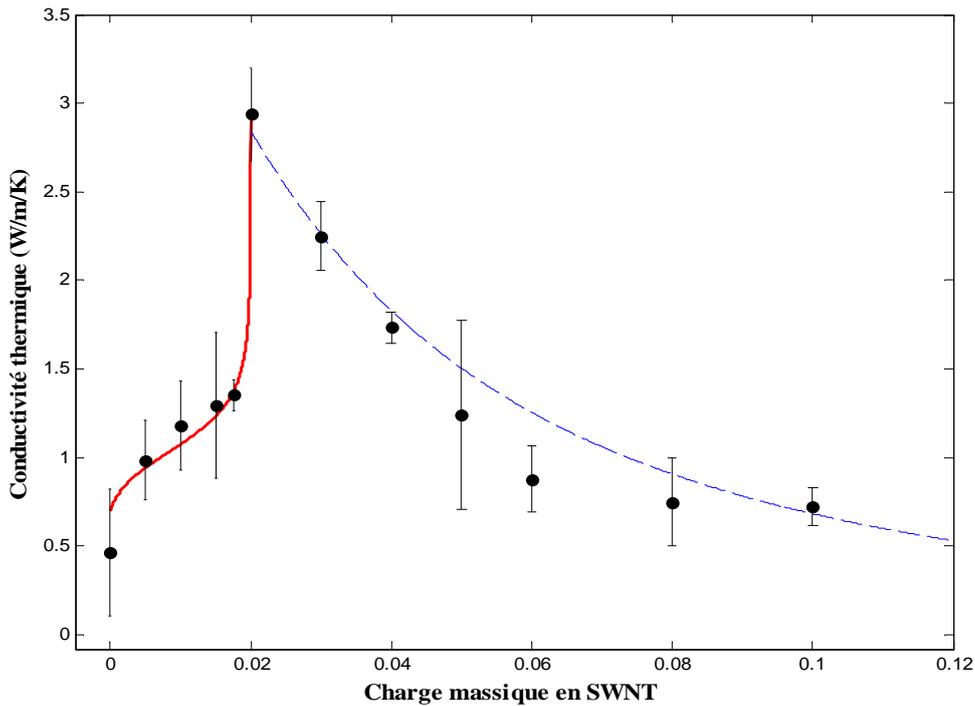


FIGURE 3.22 – Ajustement numérique de l'évolution de la conductivité thermique des composites KBr/SWNT à l'aide de l'équation 3.1 (trait continu) et l'équation 3.19 (trait discontinu).

La figure 3.22 représente l'ajustement numérique de l'évolution de la conductivité thermique des composites KBr/SWNT. Nous avons utilisé l'équation 3.1 pour ajuster les données expérimentales obtenues pour des charges en nanotubes inférieures à 2% et l'équation 3.19 pour l'ajustement des données au delà de 2%.

Les paramètres que nous avons ajustés sont la masse volumique des nanotubes de carbone ρ_{SWNT} , ϕ et le facteur c lorsque l'équation 3.1 est utilisée. Au delà de 2%, nous avons pris comme variables d'ajustement les paramètres ρ_{SWNT} et c dans l'équation 3.19. Les paramètres fixes utilisés pour réaliser les ajustements numériques sont présentés dans le tableau 3.2. Nous avons fixé la valeur de la conductivité thermique des amas de nanotubes de carbone à $0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur correspond à la valeur asymptotique vers laquelle tend la conductivité thermique effective du composite KBr/SWNT lorsque la charge en SWNT est de plus en plus élevée.

Les résultats de l'ajustement numérique réalisé à l'aide l'équation 3.1 donnent une valeur de ρ_{SWNT} égale à 483 kg m^{-3} , une porosité initiale de 10 % et un facteur c de 2,5.

Pour les charges au delà de 2%, l'ajustement numérique à l'aide de l'équation 3.19 donne une valeur de la masse volumique des nanotubes de carbone monofeuillets ρ_{SWNT} de 494 kg m^{-3} et un facteur c égale à 2,6.

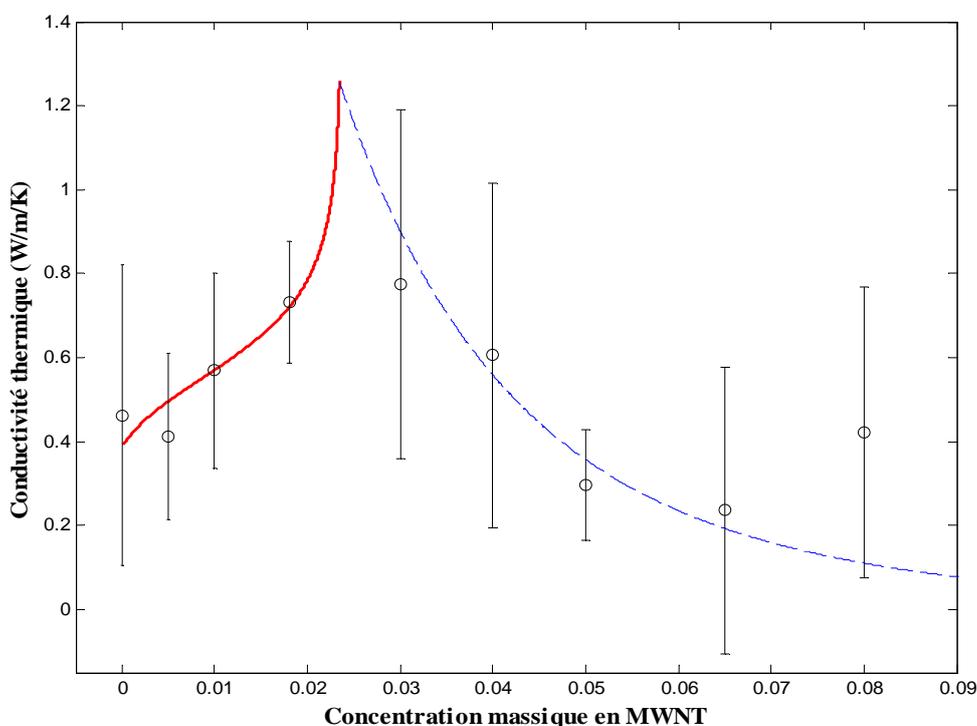


FIGURE 3.23 – Ajustement numérique de l'évolution de la conductivité thermique des composites KBr/MWNT à l'aide de l'équation 3.1 (trait continu) et l'équation 3.19 (trait discontinu).

L'ajustement numérique de la conductivité thermique des composites KBr/MWNT par les équations 3.1 et 3.19 est présenté sur la figure 3.23. De la même manière que pour les composites KBr/SWNT, nous avons fixé la valeur de la conductivité thermique des MWNT à $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ - la valeur asymptotique de la conductivité thermique effective des composites KBr/WNT. Nous avons utilisé la même valeur de la porosité initiale trouvée par l'ajustement numérique des composites NTC/SWNT ($\phi=10\%$). Nous obtenons ainsi dans la première phase d'évolution de la conductivité thermique (augmentation de k_e), une valeur de la masse volumique des nanotubes de carbone multifeuillets $\rho_{MWNT} = 540 \text{ kg m}^{-3}$ et un facteur c égale à 3,3.

Concernant la deuxième phase (diminution de k_e), l'ajustement numérique à l'aide de l'équation 3.19, donne une masse volumique des nanotubes de carbone multifeuillets ρ_{MWNT} de 557 kg m^{-3} et un facteur c de 4,4.

Une synthèse des résultats obtenus par l'ajustement numérique de l'évolution de la conductivité thermique des composites KBr/SWNT et KBr/MWNT est présentée dans la tableau 3.2. Ces résultats valident l'hypothèse initiale d'une matrice KBr où se trouvent

dispersés des pores d'air dans laquelle l'ajout des nanotubes de carbone vient combler ces pores augmentant ainsi la conductivité thermique effective du composite. Ensuite, une fois le comblement des pores achevé, la conductivité thermique effective diminue lorsqu'on augmente la charge en amas de nanotubes de carbone, car ces derniers présentent une conductivité thermique inférieure à celle de la matrice KBr. Par ailleurs, les valeurs de la masse volumique des amas de nanotubes de carbone trouvées par ajustement numérique sont les mêmes pour les deux phases du comportement thermique des composites à base des SWNT ou des MWNT. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature pour les amas de nanotubes de carbone [139, 148]. Tout cela valide une seconde hypothèse qui consistait à considérer que les propriétés thermiques des amas des nanotubes de carbone incorporés dans la matrice restent inchangées quelque soit la charge en nanotubes de carbone.

Les valeurs du facteur c trouvées pour les deux types de composites, sont supérieures à 1, ce qui atteste de la nature consolidée des composites KBr/NTC [144].

Matériau	Grandeurs	Paramètres fixes	Résultats de l'ajustement	
			$\leq 2\%$	$\geq 2\%$
Matrice	Masse volumique du KBr Conductivité thermique du KBr Conductivité thermique de l'air	2800 kg m ⁻³ 4,8 W m ⁻¹ K ⁻¹ 0,026 W m ⁻¹ K ⁻¹	- - -	- - -
Amas de SWNT	Conductivité thermique (k_{SWNT}) Masse volumique (ρ_{SWNT}) Porosité initiale (ϕ) facteur c	0,7 W m ⁻¹ K ⁻¹ - - -	- 483 kg m ⁻³ 10% 2,5	- 494 kg m ⁻³ - 2,6
Amas de MWNT	Conductivité thermique (k_{MWNT}) Masse volumique (ρ_{MWNT}) Porosité initiale (ϕ) facteur c	0,3 W m ⁻¹ K ⁻¹ - 10% -	- 540 kg m ⁻³ - 3,3	- 557 kg m ⁻³ - 4,4

TABLEAU 3.2 – Récapitulatif des résultats de l'ajustement numérique des composites KBr/NTC.

3.2 Étude du comportement électrique

Après la caractérisation thermique des composites KBr/NTC, on propose dans cette deuxième partie une étude de l'évolution de la conductivité électrique de ces composites en fonction de la charge en nanotubes introduite. L'utilisation des nanotubes de carbone comme renfort pour améliorer les propriétés de conduction électrique des matériaux isolants comme les polymères ou les céramiques a fait l'objet de plusieurs études [149–151]. Ces travaux montrent l'existence d'un seuil, appelé seuil de percolation, au delà duquel on observe une augmentation brutale de la conductivité électrique due à la création d'un chemin conducteur à travers la matrice isolante. Le seuil de percolation dépend fortement des caractéristiques géométriques et physiques des inclusions (taille, forme, rapport d'aspect et conductivité électrique). En effet la faible masse volumique des nanotubes de carbone, leur grand rapport d'aspect (> 1000) et une conductivité électrique élevée, ont permis de rendre conducteur des matériaux isolants avec l'incorporation de très faibles quantités de nanotubes tout en conservant les propriétés mécaniques de la matrice.

3.2.1 Dispositif expérimental

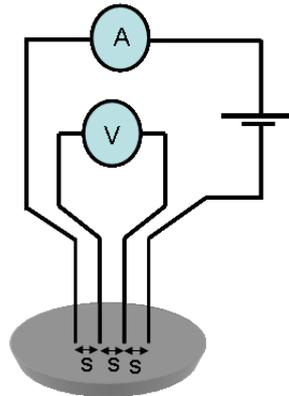


FIGURE 3.24 – Schéma de principe de la méthode quatre pointes.

La mesure des propriétés de conduction électrique des composites KBr/NTC a été réalisée par la méthode standard des quatre pointes. La cellule de mesure (figure 3.24), que nous avons construite, est composée de quatre pointes en cuivre espacées de 1 mm. Un courant continu est appliqué entre les deux pointes extérieures par une alimentation continue programmable (Agilent E3631A) et mesuré avec précision à l'aide d'un multimètre numérique (Keithley 2700). La différence de potentiel entre les deux pointes centrales est mesurée à l'aide d'un multimètre numérique (Agilent 34401A). L'alimentation programmable et les appareils de mesure sont reliés à un ordinateur et pilotés à l'aide d'un programme LabVIEW qui assure aussi l'acquisition des données.

3.2.2 Analyse des résultats

Pour chaque charge en nanotubes de carbone, la conductivité électrique a été mesurée par la méthode quatre pointes. Cette dernière repose sur l'application d'un courant électrique entre les pointes extérieures et ensuite la mesure de la tension engendrée entre les deux pointes intérieures. Ces deux grandeurs sont liées à la résistivité électrique par [152] :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (3.20)$$

avec ρ la résistivité électrique, s l'espacement entre deux pointes adjacentes, V la tension mesurée entre les deux pointes intérieures, I le courant appliqué entre les deux pointes extérieures et F un facteur géométrique.

Dans le cas d'un échantillon circulaire de diamètre D et d'épaisseur L telle que $L \ll s$, le facteur géométrique F est donné par [152] :

$$F = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\left(\frac{(D/s)^2 + 3}{(D/s)^2 + 3}\right)} \quad (3.21)$$

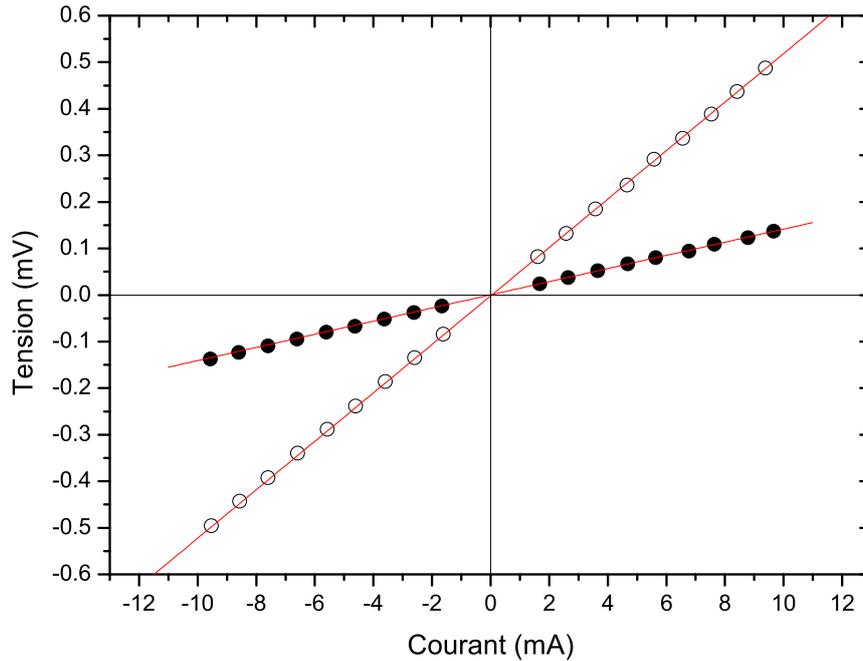


FIGURE 3.25 – Caractérisation courant-tension de deux composites, KBr/MWNT (○) et KBr/SWNT (●) avec des charges respectives de 3,5 et 5% en nanotubes de carbone. Les traits continus, représentent les meilleurs ajustements numériques des deux évolutions de la tension.

En introduisant cette expression dans l'équation 3.20, la conductivité électrique V devient :

$$V = \frac{I}{\sigma} \frac{\ln(2) + \ln\left(\frac{(D/s)^2+3}{(D/s)^2+3}\right)}{2\pi s \ln(2)} \quad (3.22)$$

La figure 3.25 montre une évolution linéaire de la tension mesurée en fonction du courant appliqué. Cette évolution indique un comportement typique d'un conducteur ohmique. Le coefficient directeur p de la droite obtenue nous permet de calculer la conductivité électrique en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{p} \frac{\ln(2) + \ln\left(\frac{(D/s)^2+3}{(D/s)^2+3}\right)}{2\pi s \ln(2)} \quad (3.23)$$

Les figures 3.26 et 3.27 représentent l'évolution de la conductivité électrique obtenue pour les différentes charges en nanotubes de carbone pour les composites KBr/SWNT et KBr/MWNT respectivement.

Dans la section suivante nous avons modélisé ce comportement à l'aide d'une loi de puissance afin de déterminer le seuil de percolation.

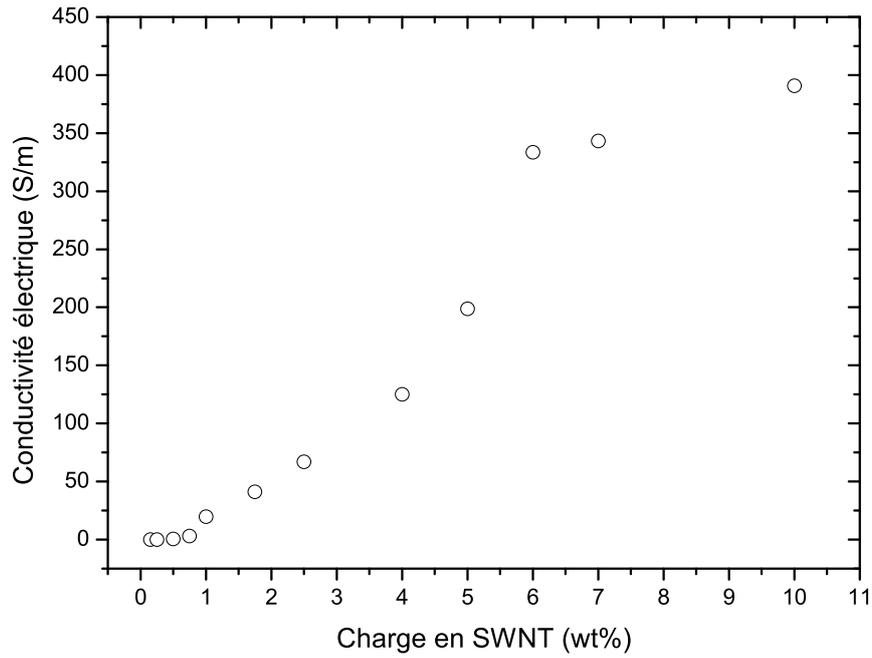


FIGURE 3.26 – Évolution de la conductivité électrique des composites KBr/SWNT en fonction de la charge en nanotubes.

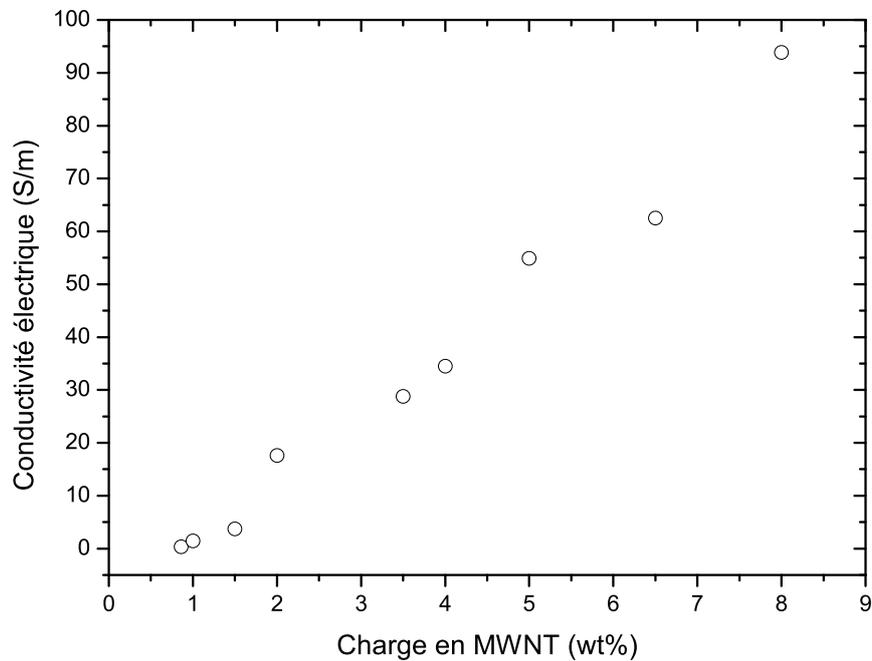


FIGURE 3.27 – Évolution de la conductivité électrique des composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.

3.2.3 Modélisation du comportement électrique

Au delà du seuil de percolation l'évolution de la conductivité électrique peut être modélisée par une loi de puissance [153] :

$$\sigma = \sigma_0(f_c - f_p)^\alpha \quad (3.24)$$

avec σ_0 la conductivité électrique de l'inclusion, f_c la fraction massique en nanotubes, f_p le seuil de percolation et α un coefficient critique qui définit la nature de conduction au sein du composite. Une valeur de α proche de 1 indique une conduction électrique en deux dimensions alors que pour α proche de 2, la conduction électrique est en trois dimensions.

Les valeurs de f_p et α sont obtenues à partir de l'ajustement numérique des points expérimentaux représentés sur les courbes 3.28 et 3.29.

Un coefficient critique $\alpha = 2,15$, un seuil de percolation $f_p = 0,15\%$ et une conductivité électrique des amas de nanotubes SWNT de $1,4 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$, permettent de décrire correctement l'évolution de la conductivité électrique des composites KBr/SWNT. De la même manière, on trouve un coefficient critique $\alpha = 1,7$, un seuil de percolation $f_p = 0,55\%$ et une conductivité électrique des amas de nanotubes MWNT de $8,2 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ dans le cas des composites KBr/MWNT.

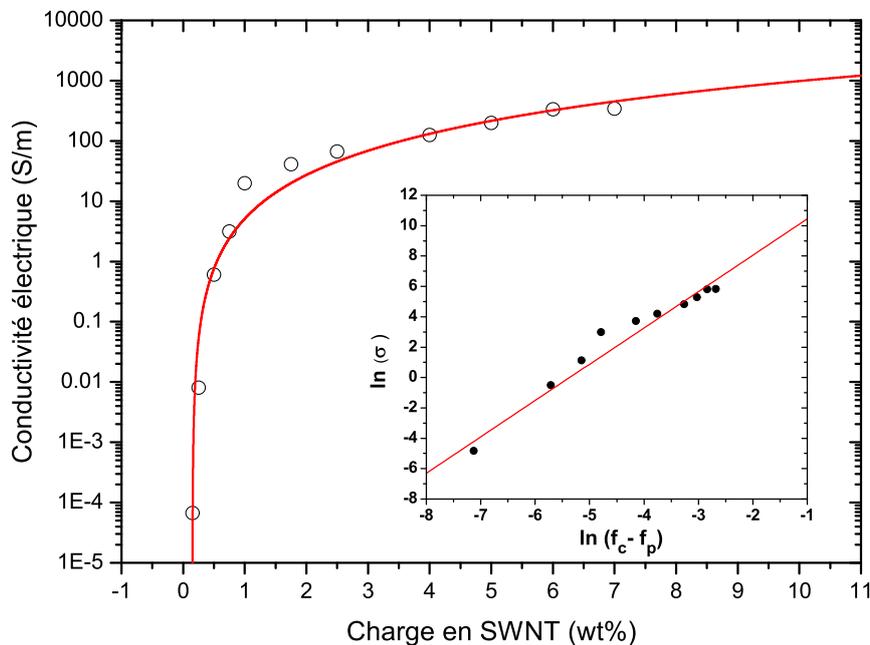


FIGURE 3.28 – Conductivité électrique des composites SWNT/KBr en fonction de la charge en nanotubes.

Ces résultats traduisent donc un phénomène de percolation et la formation d'un réseau de nanotubes de carbone facilitant le transport de charges. Les valeurs de α proches

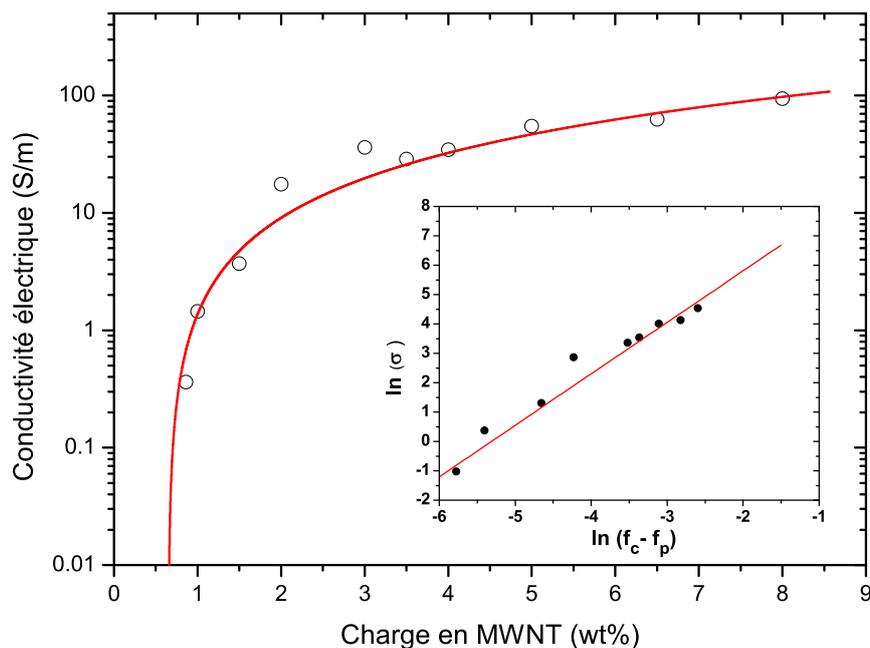


FIGURE 3.29 – Conductivité électrique des composites MWNT/KBr en fonction de la charge en nanotubes.

de 2, indiquent un phénomène de conduction électrique à trois dimensions. La conductivité électrique des amas de nanotubes SWNT est environ vingt fois supérieure à celle des amas de nanotubes MWNNT. Par ailleurs, les valeurs des seuils de percolation trouvées sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature concernant des composites polymères/NTC [91].

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la mise au point d'un banc de mesure photoacoustique qui nous a permis de valider les différentes procédures de détermination des paramètres thermiques par l'analyse de deux matériaux, le carbone vitreux et une céramique PZT. Pour les deux matériaux étudiés, les résultats obtenus par les différentes procédures montrent d'une manière générale une bonne cohérence entre elles, d'une part, et avec les valeurs de la littérature, d'autre part.

Concernant l'étude des propriétés thermiques des composites KBr/NTC en fonction de la charge en nanotubes, nous avons observé une évolution atypique de la conductivité thermique. Une augmentation de cette dernière pour les charges en nanotubes $< 2\%$ et une diminution au delà de 2% .

En s'appuyant sur le modèle d'Assad, un modèle utilisé pour l'étude des milieux granulaires et les roches, nous avons proposé un modèle physique qui permet de décrire l'évolution de la conductivité thermique des composites.

Les résultats obtenus par notre modèle montrent une faible valeur de la conductivité thermique des amas de nanotubes ($0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour les SWNT et $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour les MWNT).

L'étude du comportement électrique des composites KBr/NTC en fonction de la charge en nanotubes a mis en évidence un phénomène de percolation de la conductivité électrique. La modélisation du comportement électrique par un modèle de percolation a montré, d'une part, des seuils de percolation de 0,15% et 0,55% pour les composites KBr/SWNT et KBr/MWNT, respectivement, et d'autre part, une conduction électrique tridimensionnelle.

À la différence du comportement électrique, l'évolution de la conductivité thermique (figures 3.20 et 3.17) ne présente pas un comportement de type percolation. Ce constat a déjà été reporté par d'autres études concernant des composites à base de polymères/NTC ou des céramiques [131, 154, 155]. Moisala *et al.* [154] ont attribué cette différence de comportement à différentes raisons :

- le rapport entre la conductivité électrique des nanotubes et celle de la matrice isolante est très élevé (environ 10^{12} à 10^{16}). En revanche le rapport entre la conductivité thermique des nanotubes et celle de la matrice isolante n'est que d'environ 10^4 dans le meilleur des cas.
- la conduction électrique dans le composite est seulement liée aux nanotubes de carbone, alors la conductivité thermique fait intervenir aussi la matrice isolante.
- la présence des résistances aux interfaces NTC/NTC et NTC/matrice dégrade la propagation des phonons à l'origine de la conduction de chaleur, alors qu'elle n'a pas d'influence sur le mouvement des électrons libres qui créent le courant électrique.

Comportements thermique et électrique des composites KBr/NTC sous gaz

Dans ce chapitre nous avons souhaité étudier l'influence du gaz environnant sur les propriétés thermiques et électriques des composites KBr/NTC. Cette étude concernera d'une part l'analyse fondamentale des processus et mécanismes intervenant lors de l'interaction entre les gaz et les composites et induisant une variation des propriétés thermiques et électriques de ces derniers. D'autre part, l'étude portera sur l'éventuelle utilisation de ces systèmes comme capteurs de gaz.

4.1 Comportement thermique

Introduction

L'analyse de la composition d'un gaz par la simple mesure de ses propriétés thermiques est une méthode connue depuis plus d'un siècle. Ainsi, plusieurs techniques utilisant ce principe ont été élaborées. Ces dernières peuvent être classées en deux catégories :

- **les méthodes stationnaires** : Dans cette catégorie, la détermination des propriétés thermiques du gaz étudié s'effectue sous un flux de chaleur constant. La technique la plus connue est la détection par conductivité thermique. Cette technique est largement utilisée dans l'analyse des gaz en chromatographie en phase gazeuse [156]. Les détecteurs à base de cette technique sont composés d'une source chaude (filament) et d'une source froide (paroi) séparées par le gaz à analyser (figure 4.1). La loi de Fourier donnée par $\phi = -k\Delta T$, stipule que le flux de chaleur ϕ transféré de la source chaude vers la source froide est proportionnel à la différence de température ΔT et à la conductivité thermique k du gaz qui les sépare. Ainsi, sous un flux de chaleur constant, la variation de la composition du gaz (changement de conductivité thermique) induit une variation de la température de l'élément chauffant (filament à base de Platine ou Nickel), donc de sa résistance électrique. Cette variation de la résistance est liée à la variation de la conductivité thermique du gaz par [156] :

$$\Delta R = \frac{-\alpha R_0 \Delta k (T_1 - T_2)}{k} \quad (4.1)$$

avec, ΔR la variation de la résistance électrique du filament, α le coefficient de température du filament, R_0 la résistance électrique du filament à 0°C , Δk la variation de la conductivité thermique, T_1 et T_2 la température du filament et de la paroi, respectivement.

Pour pouvoir mesurer de faibles changements de flux de chaleur avec cette technique, le gaz à étudier est dilué dans un autre gaz présentant une grande conductivité thermique, généralement de l'hydrogène ou de l'hélium.

Le principe physique simple de cette méthode permet de détecter pratiquement tout type de gaz et avec de faibles volumes. Cependant, cette méthode souffre de plusieurs inconvénients :

- une température de fonctionnement élevée ($> 100^\circ\text{C}$), ce qui engendre une grande consommation d'énergie, dissipée principalement par effet joule.
- la présence d'oxygène dans le gaz à analyser induit une détérioration rapide de l'élément chauffant par oxydation.
- l'analyse par cette technique des gaz inflammables au delà de leur seuil d'explosion, présente un danger potentiel.

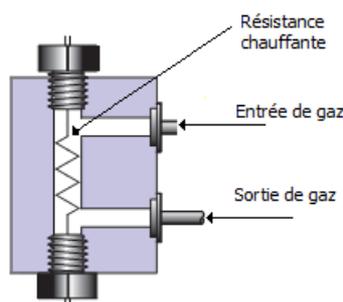


FIGURE 4.1 – Schéma de principe d'un détecteur thermique de gaz.

- **les méthodes non-stationnaires** : Cette catégorie concerne principalement les techniques photothermiques où le gradient de température est engendré par une source lumineuse modulée ou pulsée. Dans cette catégorie, on peut distinguer deux principales méthodes d'analyse :

- dans la première méthode qui englobe les méthodes de spectroscopie, l'effet photothermique se produit au sein du gaz étudié. Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux coïncide avec la bande d'absorption du gaz, une partie de la lumière est absorbée par le gaz. Plus la concentration du gaz est importante, plus la lumière est absorbée. Cette absorption qui correspond à une forte vibration des atomes du gaz engendre de la chaleur, qui à son tour engendre une variation de pression et un changement d'indice de réfraction dans le gaz.

La variation de la pression est exploitée par la technique de spectroscopie photoacoustique qui est la technique la plus ancienne. Dans cette dernière, l'étude des propriétés du gaz s'effectue en fonction de la longueur d'onde.

Le gaz à étudier est introduit à l'intérieur d'une cellule acoustique fermée par deux fenêtres laissant passer le faisceau lumineux. Il existe deux types de cellules, la cellule non-résonante et la cellule résonante. Cette dernière offre l'avantage d'une meilleure performance à basses fréquences, un faible volume et une large bande de fréquences de mesure avec un grand rapport signal sur bruit. La variation de pression est mesurée par un microphone introduit à l'intérieur de la cellule. Chaque gaz possède une bande d'absorption différente liée à la nature des molécules qui le constituent. Ainsi, à partir du spectre d'absorption du gaz on peut déterminer sa composition. La variation de l'indice de réfraction est exploitée par d'autres techniques comme l'effet mirage ou la lentille thermique. Dans ces techniques, on utilise deux faisceaux lumineux, le premier, appelé faisceau pompe, qui sert à créer un gradient de température dans le gaz. Le deuxième appelé faisceau sonde, en traversant ce gradient de température subit une déviation et une atténuation qui sont liées aux propriétés optiques et thermiques du gaz étudié. La mesure de cette atténuation et cette déviation permet ainsi la détermination des propriétés thermiques du gaz étudié. Les avantages de cette première méthode réside dans son temps de réponse court, une très bonne sensibilité avec un seuil de détection de l'ordre de quelques dizaines de *ppb* pour des gaz comme l'ammoniac ou l'éthylène [157–159].

- dans la deuxième méthode, le faisceau lumineux est absorbé à la surface d'un matériau solide de propriétés thermiques connues. Cette variation de température de surface dépend des propriétés thermiques du gaz qui l'entoure. Ainsi, la mesure de cette variation de température permet de calculer les propriétés thermiques du gaz à analyser. Dans cette méthode d'analyse, la mesure de la variation de température s'effectue particulièrement par deux techniques, la photoacoustique et la photopyroélectricité.

Bonno *et al.* [93] ont montré par la technique photoacoustique la possibilité de mesurer des concentrations de CO_2 (entre 20 et 100% en volume) dans l'air par la mesure du changement de la diffusivité thermique du mélange gazeux.

Les premières études sur la détection de gaz par la technique photopyroélectricité ont été reportées par Christofides et Mandelis. Ces études concernent principalement la détection de l'hydrogène.

La première méthode proposée par Christofides et Mandelis, consiste en un dépôt d'une couche de Palladium sur un capteur pyroélectrique à base d'un film de PVDF¹ de 28 μm d'épaisseur. Cette couche de Palladium sert comme un catalyseur pour l'adsorption des molécules d'hydrogène présentes dans le mélange gazeux sur le capteur pyroélectrique. L'adsorption de l'hydrogène sur le film PVDF produit une variation du signal pyroélectrique proportionnelle à la concentration d'hydrogène adsorbé.

1. PolyVinylidene Fluoride

Le signal photopyroélectrique mesuré est normalisé par un autre signal photopyroélectrique provenant d'un autre capteur pyroélectrique insensible à l'hydrogène. Ainsi, le signal normalisé permet de mesurer la concentration d'hydrogène présente dans le mélange gazeux. Cette méthode a permis de mesurer des concentrations de 40 et 1000 ppm d'hydrogène dans du diazote (N_2) et dans de l'oxygène pur, respectivement [160, 161]. Cependant, ce type de capteur présente une perte de sensibilité après plusieurs cycles d'exposition à l'hydrogène.

Pour remédier à ce problème, Munidasa *et al.* ont présenté une deuxième méthode purement thermique, basée sur le changement du coefficient de réflexion de l'onde thermique à l'interface gaz-capteur pyroélectrique après le changement de la nature du gaz. La simulation du modèle théorique proposé montre que le remplacement de l'air par de l'hydrogène donne une variation maximale de la phase d'environ $1,5^\circ$ et un rapport des amplitudes d'environ 0,98 à basses fréquences. Expérimentalement, une concentration de 12% en volume d'hydrogène dans l'air a pu être détectée [162].

Munidasa *et al.* [163] ont proposé une amélioration de cette méthode basée sur la diminution l'épaisseur de la couche d'air en contact avec la face arrière du capteur pyroélectrique par l'introduction d'un matériau solide. Ces auteurs ont montré que pour une épaisseur de la couche d'air inférieure à la longueur de diffusion thermique du gaz étudié, la différence des phases est augmentée de 350%. Ainsi, cette amélioration a permis de détecter une concentration de 1% d'hydrogène dans l'air.

L'un des objectifs de ce travail de thèse concerne l'exploitation des propriétés thermiques des composites KBr/NTC pour la réalisation de capteurs de gaz. Plusieurs raisons nous ont amené à initier cette étude sur ce type de composites :

- le rapport surface sur volume très important des nanotubes de carbone permet d'avoir une grande surface d'adsorption des gaz avec de très faibles charges.
- la plus grande partie des capteurs mis au point ces dernières années sont élaborés à partir de matrices polymères ([164–166]). Dans ce travail nous avons souhaité étudier la sensibilité au gaz de capteurs élaborés à partir de matrice granulaire consolidée poreuse permettant a priori une plus grande interaction entre le gaz et les nanotubes de carbone.
- à notre connaissance l'ensemble des études réalisées ces dernières années sur les composites à base de nanotubes de carbone en vue de leur utilisation comme capteur de gaz concerne l'exploitation des variations des propriétés électriques de ces systèmes en présence d'un gaz.

Dans ce travail nous avons souhaité étudier l'effet de l'adsorption de gaz sur les propriétés thermiques des composites KBr/NTC. Dans un premier temps l'étude a concerné l'effet de l'adsorption de l'éthanol sur ces composites.

Afin de réaliser cette étude nous avons utilisé la technique photoacoustique présentée au chapitre 2. Un montage expérimental permettant d'introduire différents gaz et d'en contrôler la concentration a été mis au point.

4.1.1 Dispositif expérimental

L'étude des propriétés thermiques des composites KBr/NTC sous différentes atmosphères a nécessité la réalisation d'un nouveau banc de mesure. Ce dispositif (figure 4.2) est composé de trois parties :

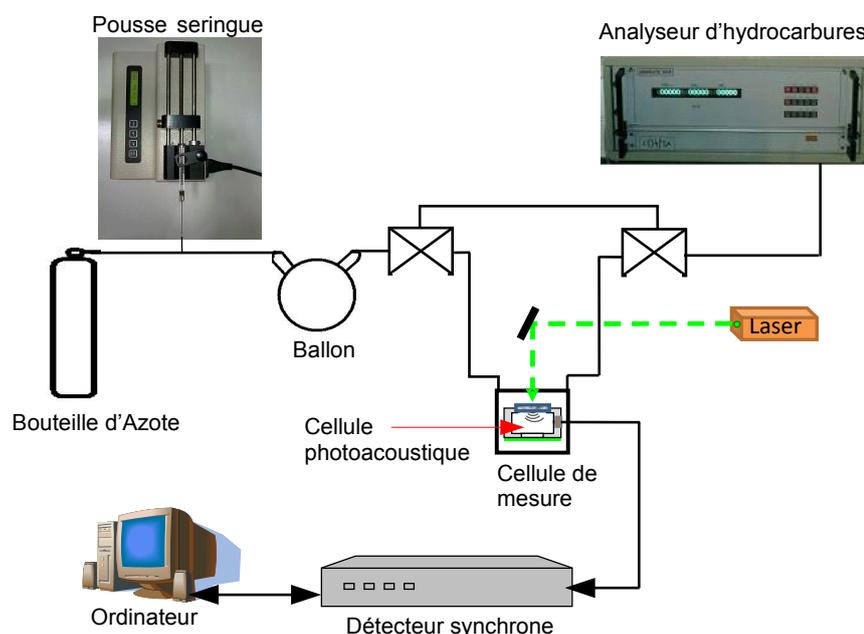


FIGURE 4.2 – Dispositif expérimental utilisé pour la détection des gaz.

- la première permet de réaliser le mélange gazeux éthanol/diazote (N_2). Elle est constituée d'une bouteille de diazote qui permet de délivrer le gaz vecteur et un pousse-seringue programmable qui permet l'injection progressive de l'éthanol (SDS : pureté 99%). La concentration en éthanol est contrôlée par la vitesse d'injection. Le mélange gazeux est ensuite envoyé vers un ballon en verre pour assurer une bonne homogénéisation du mélange. Après homogénéisation, le mélange gazeux est dirigé, à l'aide d'un by-pass, soit vers la cellule de mesure ou vers l'analyseur d'hydrocarbure (COSMA- Graphite 655).
- la deuxième partie est constituée d'une enceinte de mesure fermée hermétiquement dans laquelle est intégrée une cellule photoacoustique pour la mesure des propriétés thermiques des composites KBr/NTC. Cette enceinte possède une entrée et une sortie qui permet la circulation du mélange gazeux et une fenêtre en

quartz qui permet à l'excitation lumineuse d'atteindre le composite sous test. Le signal photoacoustique est mesuré à l'aide d'un détecteur synchrone relié à un ordinateur.

- la troisième partie est constituée d'un analyseur d'hydrocarbure qui permet la mesure de la concentration d'éthanol dans le mélange gazeux.

L'acquisition des données s'effectue automatiquement au cours du temps à l'aide d'un ordinateur et du logiciel LabVIEW, via un bus GPIB.

4.1.2 Résultats et discussion

4.1.2.1 Etude de la sensibilité du signal photoacoustique aux variations des propriétés thermiques de l'échantillon

Afin d'étudier l'effet de gaz sur les propriétés thermiques des composites KBr/NTC par la technique photoacoustique, nous avons utilisé la configuration arrière. Dans cette configuration, le signal photoacoustique est proportionnel à la variation de pression engendrée par l'échauffement de la face arrière de l'échantillon (figure 2.9) :

$$S(f) = K(f)T(L, f) \quad (4.2)$$

$K(f)$ dépend des propriétés physiques de la couche avant, de la pression, de la température ambiante et des caractéristiques électroniques du banc de mesure. $T(L, f)$ est la température de la face arrière de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est opaque et d'épaisseur très faible devant le diamètre du faisceau lumineux, nous pouvons considérer que la propagation de la chaleur est unidimensionnelle et dans ce cas la température de la face arrière de l'échantillon est donnée par :

$$T(L, f) = \frac{I_0(1 + R_{mg})}{4k_m\sigma_m(1 + \frac{e_s}{e_m})} \frac{\exp(-\sigma_m L_m)}{1 + R_{mg}R_{sm} \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (4.3)$$

avec I_0 l'intensité de la source lumineuse, R_{ij} le coefficient de réflexion thermique (défini par l'équation 2.19) à l'interface des milieux i et j (figure 2.7). L_m , k_m et σ_m sont respectivement l'épaisseur, la conductivité thermique et le nombre d'onde complexe de l'échantillon (σ est défini par l'équation 2.7), e_i l'effusivité thermique du milieu i .

L'équation 4.3 montre que le signal photoacoustique dépend des propriétés thermiques de l'échantillon. Afin d'avoir une estimation de la variation de la phase et de l'amplitude du signal photoacoustique engendrée par une variation des propriétés thermiques de l'échantillon, nous avons effectué des simulations numériques à l'aide d'un programme MATLAB.

La figure 4.3 montre l'évolution de $\Delta\phi$, la variation de la phase engendrée par une variation de la conductivité thermique k_m en fonction du rapport sans dimension L_m/μ_m . À partir de ces données nous avons calculé la sensibilité de la phase s_ϕ du signal photoacoustique aux variations de la conductivité thermique. Cette sensibilité est définie

par $s_\phi = \frac{\Delta\phi}{\frac{\Delta k_m}{k_m}}$.

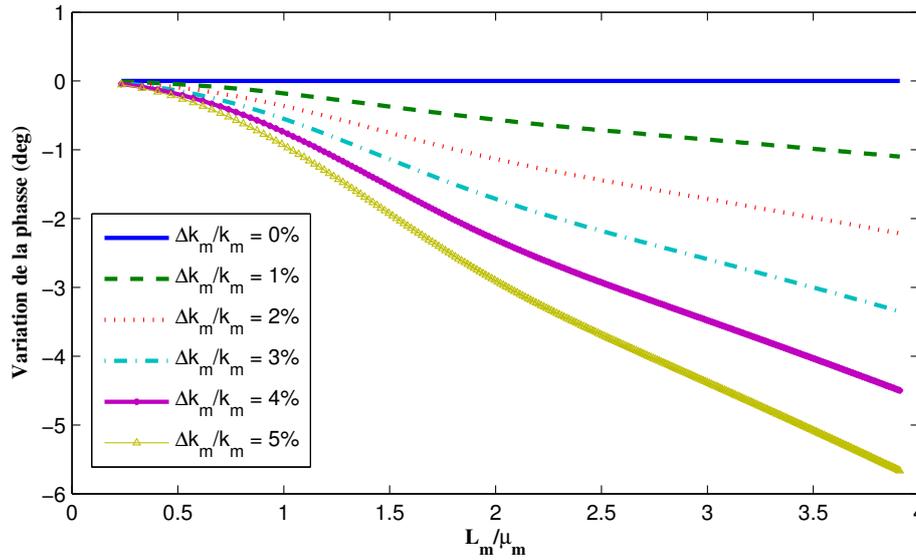


FIGURE 4.3 – Évolution théorique de $\Delta\phi$ en fonction de L_m/μ_m obtenue pour différents taux de variation de la conductivité thermique.

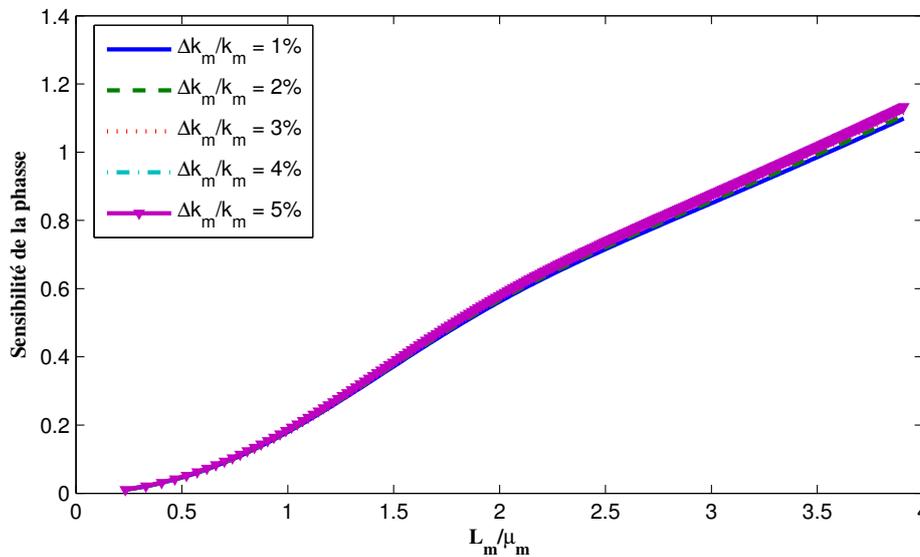


FIGURE 4.4 – Évolution théorique de s_ϕ en fonction de L_m/μ_m obtenue pour différents taux de variation de la conductivité thermique.

La figure 4.4 montre l'évolution de s_ϕ en fonction du rapport sans dimension L_m/μ_m . On observe que la sensibilité de la phase augmente lorsque l'échantillon devient de plus en plus thermiquement épais ($L_m/\mu_m \gg 1$), c'est à dire pour des fréquences de plus en plus élevées.

Nous avons effectué la même démarche pour évaluer la sensibilité de l'amplitude. La figure 4.5 montre l'évolution du taux de variation de l'amplitude ($\Delta A/A$) engendrée par

une variation de la conductivité thermique k_m en fonction du rapport sans dimension L_m/μ_m . De la même manière que pour la phase nous avons calculé la sensibilité de l'amplitude aux variations de la conductivité thermique. Cette sensibilité est définie par $s_A = \frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta k_m}{k_m}}$.

La figure 4.6 montre une évolution semblable à celle de la sensibilité de la phase, à savoir une augmentation de la sensibilité en fonction du rapport L_m/μ_m .

L'ensemble de ces résultats montrent que pour obtenir une bonne sensibilité il est judicieux d'utiliser une fréquence de modulation élevée de telle manière à ce que le rapport L_m/μ_m soit le plus élevé possible. Cependant, il faut tenir compte de deux phénomènes qui apparaissent à hautes fréquences :

- le premier est la diminution du signal photoacoustique lorsque la fréquence augmente, cela se traduit par une dégradation du rapport signal sur bruit.
- le second phénomène, spécifique à la détection photoacoustique, concerne l'apparition d'une contribution mécanique au signal photoacoustique (due à la dilatation de l'échantillon sous l'effet de la température) qui vient se superposer à la contribution thermique [167]. Cela rend plus complexe l'analyse du signal.

Afin d'obtenir une grande sensibilité du signal photoacoustique dans l'étude des propriétés thermiques des composites KBr/NTC en contact avec un gaz, nous avons choisi, en tenant compte des considérations ci-dessus, une fréquence de modulation adéquate pour nos échantillons (autour de 200 Hz).

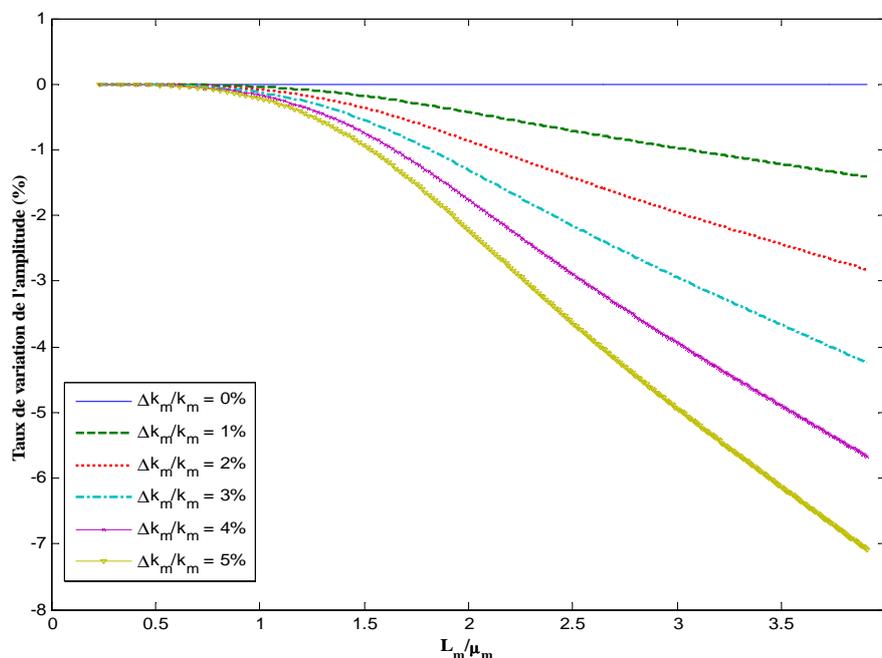


FIGURE 4.5 – Évolution théorique du $\Delta A/A$ en fonction de L_m/μ_m obtenue pour différents taux de variation de la conductivité thermique.

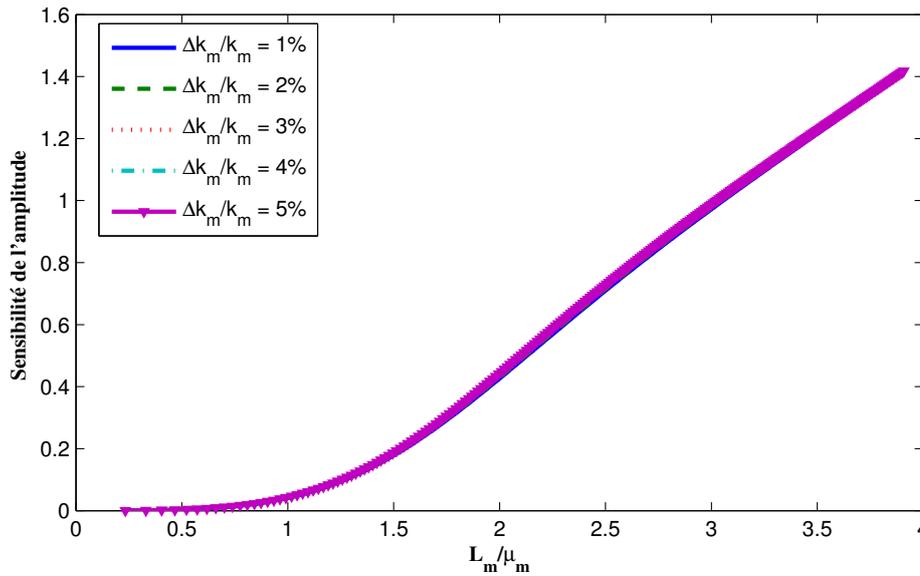


FIGURE 4.6 – Évolution théorique de s_A en fonction de L_m / μ_m obtenue pour différents taux de variation de la conductivité thermique.

4.1.2.2 Résultats expérimentaux

Afin d'étudier l'évolution du signal photoacoustique en fonction de la concentration de gaz en contact avec l'échantillon, nous avons choisi comme signal de référence, le signal obtenu lorsque l'environnement gazeux est constitué uniquement du N_2 . Ce gaz a été choisi car il est inerte et sec contrairement à l'air ambiant. Nous avons mesuré l'évolution des paramètres thermiques des composites KBr/NTC en fonction de la concentration en éthanol dans le N_2 . Ces mesures ont été effectuées de la manière suivante : Au départ, l'enceinte est purgée par du diazote pur pendant une dizaine de minutes afin d'en évacuer l'air présent. La concentration en éthanol est contrôlée par la vitesse d'injection de ce gaz dans le flux de diazote. Dans un premier temps, le mélange est dirigé, à l'aide d'un by-pass, vers l'analyseur d'hydrocarbure pour en mesurer la concentration en éthanol. Après la stabilisation de cette concentration, le mélange gazeux est redirigé vers l'enceinte de mesure pendant deux minutes, le temps nécessaire pour l'évacuation complète du gaz préexistant dans la cellule. Après la stabilisation du signal, le cycle de mesure se termine par une nouvelle purge de l'enceinte par du N_2 . Le signal photoacoustique est mesuré tout au long de ce cycle.

Les figures (4.7 et 4.8) présentent l'évolution respective de l'amplitude et de la phase du signal photoacoustique en fonction du temps d'un composite KBr/SWNT à 3% de charge en nanotubes, exposé à de l'éthanol dilué dans du diazote. Nous observons que la purge de l'air de la cellule par du N_2 diminue l'amplitude du signal photoacoustique sans influencer d'une manière significative la phase. Cette dernière présente des fluctuations aléatoires d'environ 4° durant tout le cycle de mesure. Cette présence de bruit constitue un obstacle à la détection d'éventuelles variations de la phase du signal

photoacoustique suite à l'interaction de l'éthanol avec le composite.

Concernant l'amplitude du signal photoacoustique, nous notons une légère augmentation de celle-ci après l'injection de l'éthanol. Cependant, après la nouvelle purge de l'enceinte par le diazote, nous observons une fluctuation aléatoire de l'amplitude de même ordre de grandeur que la variation engendrée par l'injection de l'éthanol, d'environ 10%. Ce bruit sur l'amplitude et la phase a été observé pour les deux types de composites KBr/NTC.

Notant que dans le cas de notre échantillon ($L_m = 150 \mu\text{m}$, $\alpha_m = 1,9 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) le rapport L_m/μ_m est d'environ 3 pour une fréquence de mesure de 200 Hz, d'après la simulation effectuée, et en tenant compte des bruits observés sur l'amplitude et la phase, nous ne pouvons observer des variations nettes dans le signal photoacoustique que pour des variations de conductivité thermique supérieures à environ 10%.

D'après ces résultats, nous constatons l'absence d'un changement significatif des propriétés thermiques des composites KBr/NTC en contact avec de l'éthanol. Cette insensibilité à l'éthanol peut avoir plusieurs origines :

- la concentration d'éthanol est insuffisante pour induire une variation de propriétés thermiques. Il est à noter que nous avons utilisé la plus grande concentration en éthanol que l'appareillage peut fournir.
- un rapport signal/bruit faible qui empêche la détection du gaz.
- l'interaction entre l'éthanol et les composites KBr/NTC n'engendre aucun changement des propriétés thermiques.

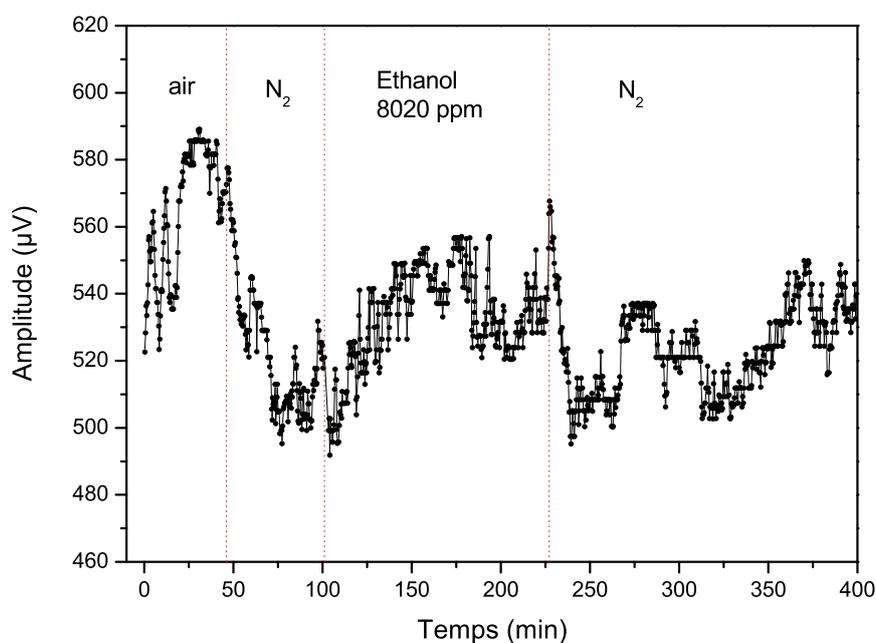


FIGURE 4.7 – Évolution en fonction du temps de l'amplitude du signal photoacoustique mesuré pour un composite à base de KBr/SWNT à 3% de charge et d'une épaisseur de $150 \mu\text{m}$.

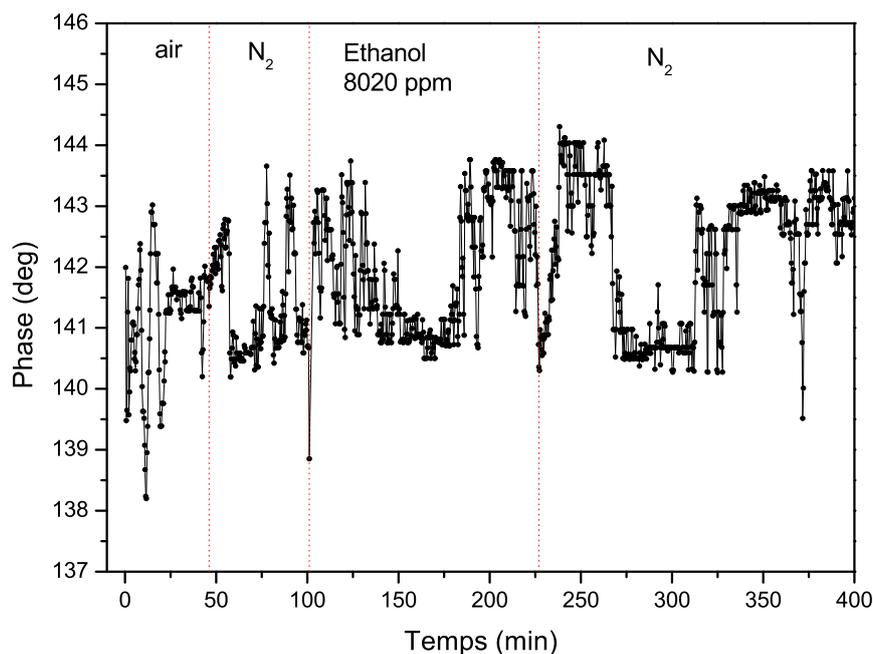


FIGURE 4.8 – Évolution en fonction du temps de la phase du signal photoacoustique mesuré pour un composite à base de KBr/SWNT à 3% de charge et d'une épaisseur de 150 μm .

4.2 Comportement électrique

Introduction

Dans la section précédente, nous avons souhaité étudier l'influence du gaz environnant sur les propriétés thermiques des composites KBr/NTC. Cette première approche n'a pas permis de mettre en évidence des variations notables de ces propriétés de conduction thermique dans une atmosphère d'éthanol. Dans cette section, nous proposons l'étude des propriétés de conduction électrique en fonction de la nature de l'atmosphère dans lequel est plongé le composite.

En effet, comme nous l'avons précisé dans les chapitres précédents, les propriétés électriques et structurales remarquables des nanotubes de carbone confèrent à ces derniers un potentiel important en terme d'application dans le domaine de la détection de gaz, dû en particulier à leur grand rapport d'aspect et leur structure creuse offrant une grande surface d'adsorption pour les molécules de gaz.

S'agissant des propriétés électriques, l'effet d'adsorption des gaz à température ambiante sur la conduction électrique des nanotubes de carbone a été mis en évidence pour la première fois en l'an 2000 par Collins *et al.* [168] et Kong *et al.* [169]. Collins *et al.* ont observé une augmentation de 15 à 20% de la conductivité électrique d'un film mince de SWNT lorsque ce dernier a été exposé à du dioxygène pur (O_2). Kong *et al.* [169] ont

étudié quant à eux l'influence de dioxyde d'azote (NO_2) et de l'ammoniac (NH_3) sur la conductivité électrique d'un nanotube de carbone monofeuillet isolé. Ces auteurs ont constaté deux comportements différents de la conductivité électrique vis-à-vis de ces deux gaz, une augmentation de la conductivité électrique en présence de (NO_2) d'une part, de plus de 100 fois pour une concentration de 200 ppm de NO_2 dans l'argon (Ar) et une diminution de la conductivité électrique d'environ 100 fois lorsque ce nanotube de carbone est exposé à une concentration de 1% en NH_3 dans l'argon (Ar) d'autre part.

Ces travaux parmi de nombreuses autres études ont mis en évidence l'avantage des nanotubes de carbone sur d'autres types de matériaux utilisés dans le domaine de la détection de gaz comme notamment les oxydes métalliques, qui nécessitent une température de fonctionnement élevée, supérieure en général à 200°C [170] ou les polymères conducteurs qui présentent l'inconvénient d'être fortement sensibles à la température avec un comportement faiblement réversible [171].

Afin de tirer profit de cette sensibilité aux gaz des nanotubes de carbone, plusieurs méthodes de détection de gaz ont été élaborées. On distingue principalement trois méthodes : la première est basée sur la mesure de la variation de la capacité électrique [172, 173], la seconde est basée sur l'utilisation de transistors à effet de champ fabriqués à partir de nanotubes de carbone [174, 175] et enfin la détection des gaz basée sur la mesure de la variation de la conductivité ou la résistance électrique. La simplicité de cette dernière méthode conduit à son utilisation privilégiée dans les techniques de détection de gaz. Cette méthode sera utilisée par la suite dans notre étude du comportement électrique des composites KBr/NTC exposés aux différents gaz.

L'utilisation des nanotubes de carbone pour la détection des gaz peut s'effectuer avec des nanotubes de carbone seuls ou mélangés avec d'autres matériaux. Dans le premier cas, des études ont montré que le changement des propriétés électriques des nanotubes de carbone exposés à des gaz est dû à la présence de défauts dans leur structure, ces défauts apparaissant lors de leur synthèse, par contamination par les particules catalytiques utilisées lors de la synthèse ou durant leur purification en utilisant des acides forts [176, 177]. Les propriétés électriques de ces nanotubes de carbone peuvent ainsi être modifiées par la présence de différents types de gaz comme l'ammoniac (NH_3) [169], le dioxyde d'azote (NO_2) [169, 176], le dioxyde de soufre (SO_2) [178].

Dans le second cas, deux types de matériaux sont utilisés avec les nanotubes afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité. Le premier type correspond à l'utilisation des particules métalliques (palladium, rhodium, argent, etc . . .). Le dépôt des particules de palladium sur la surface des SWNT permet par exemple d'obtenir un matériau avec une grande sensibilité à l'hydrogène à température ambiante avec un temps réponse court entre 5 et 10 secondes [179]. D'autre part, le rhodium (Rh) améliore la détection du dioxyde d'azote (NO_2) [180].

Les matériaux polymères représentent le deuxième type de matériau couramment utilisé. Ces derniers permettent une dispersion des nanotubes en jouant le rôle de ma-

trice et contribuent à l'amélioration de la sensibilité. Abraham *et al.* [164] ont développé un capteur de gaz à base d'un composite MWNT/PMMA² sensible aux vapeurs de dichlorométhane, chloroforme et l'acétone, avec une augmentation de la résistance électrique de 100 à 1000 fois. En fait, ce capteur exploite l'expansion du volume du polymère lorsqu'il est en contact avec ces gaz. Cette expansion modifie la concentration volumique des nanotubes au sein du composite et par conséquent provoque un changement de la conductivité électrique d'autant plus important que la concentration volumique initiale en nanotubes de carbone est proche du seuil de percolation. D'autres capteurs polymère/NTC utilisent des polymères conducteurs comme le polypyrrole ou polyaniline pour améliorer la sensibilité, en exploitant la modification des propriétés électriques de ces polymères conducteurs et des nanotubes de carbone au contact avec certains gaz [165, 166].

Dans cette section, nous présentons les résultats de l'étude des modifications des propriétés de conduction électrique des composites KBr/NTC en fonction de la charge en nanotubes de carbone dans le composite et de leur nature (monofeuillet ou multi-feuillet). Dans un premier temps une étude de la réponse des composites en fonction de la concentration en éthanol est présentée puis la réponse à quelques autres gaz est proposée. À la fin du chapitre nous proposons une modélisation de la réponse électrique en fonction la concentration du gaz injecté.

4.2.1 Dispositif expérimental

Les deux types de composites étudiés dans cette section, à savoir le KBr/SWNT et le KBr/MWNT, ont été élaborés sous forme de pastilles comme présentés dans la section 3.1.3.1. Pour la réalisation de cette étude, nous avons adapté le dispositif expérimental développé pour l'étude des propriétés thermiques sous atmosphère contrôlée, présenté dans le chapitre précédent (figure 4.2), afin de mesurer la variation des propriétés électriques de ces composites KBr/NTC. Pour cela, nous avons ôté du dispositif précédent le détecteur synchrone et la source lumineuse et remplacé la cellule photoacoustique par un porte échantillon (figure 4.9). Ce dernier a pour fonction d'assurer d'une part le maintien de l'échantillon à l'intérieur de la cellule de mesure et d'autre part d'assurer un contact électrique pour la mesure de la résistance électrique. Cette dernière a été mesurée à l'aide d'un multimètre numérique (Agilent 34401A) piloté par un programme LabVIEW réalisé spécifiquement pour cette étude.

Par rapport au dispositif utilisé pour la caractérisation électrique des composites présenté dans le chapitre 3, nous avons simplifié le montage en mesurant directement la résistance électrique en n'utilisant que deux contacts et la fonction "ohmmètre" du multimètre numérique. En effet, outre le fait que la mesure est ainsi simplifiée et le dispositif facilement adaptable à la cellule de mesure, la mesure directe de la résistance suffit pour

2. Polyméthacrylate de méthyle

permettre de rendre compte de la variation de la résistivité électrique liée au changement d'atmosphère.

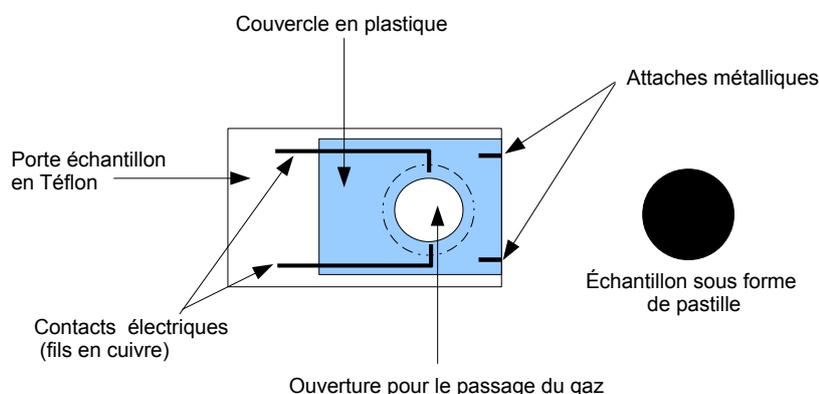


FIGURE 4.9 – Schéma de principe du porte échantillon.

Le porte échantillon que nous avons réalisé est composé de deux pièces rectangulaires servant de support, la première en Téflon (2 cm × 3 cm) d'environ 1 mm d'épaisseur et une deuxième lamelle en plastique plus souple (1,5 cm × 2 cm). L'échantillon à analyser, sous forme de pastille, est maintenu entre ces deux pièces rectangulaires. Deux ouvertures circulaires d'un diamètre d'environ 1 cm (inférieur à celui de nos pastilles) ont été réalisées sur les deux supports afin d'assurer une surface de contact entre l'échantillon et le gaz environnant. La mesure de la résistance électrique s'effectue à l'aide de deux fils en cuivre collés de chaque côté de l'ouverture réalisée sur le Téflon. Le contact électrique entre l'échantillon et les fils en cuivre est assuré par la pression des deux pièces rectangulaires à l'aide de deux attaches métalliques.

4.2.2 Caractéristiques expérimentales des composites KBr/NTC dans une atmosphère d'éthanol

Comme nous l'avons présenté dans les chapitres précédents, il est possible de réaliser différents composites en fonction de la quantité (charge) en nanotubes de carbone dans le composite final et en fonction du type de nanotube utilisé, à savoir des nanotubes de carbone multi ou monofeuillets. Dans cette partie, nous présentons l'évolution de la résistance de composites en fonction de la charge et du type des nanotubes de carbone dans le composite (NTC multifeuillets dans un premier temps puis monofeuillets) et cela pour différentes concentrations en éthanol dans un mélange éthanol/N₂.

4.2.2.1 Caractéristiques des composites KBr/MWNT dans une atmosphère d'éthanol

La figure 4.10 montre l'évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWCNT d'une charge en nanotubes de 3,5%, enregistré en fonction du temps et en faisant varier la composition en éthanol dans l'atmosphère de la cellule en adoptant le même protocole que pour la caractérisation thermique.

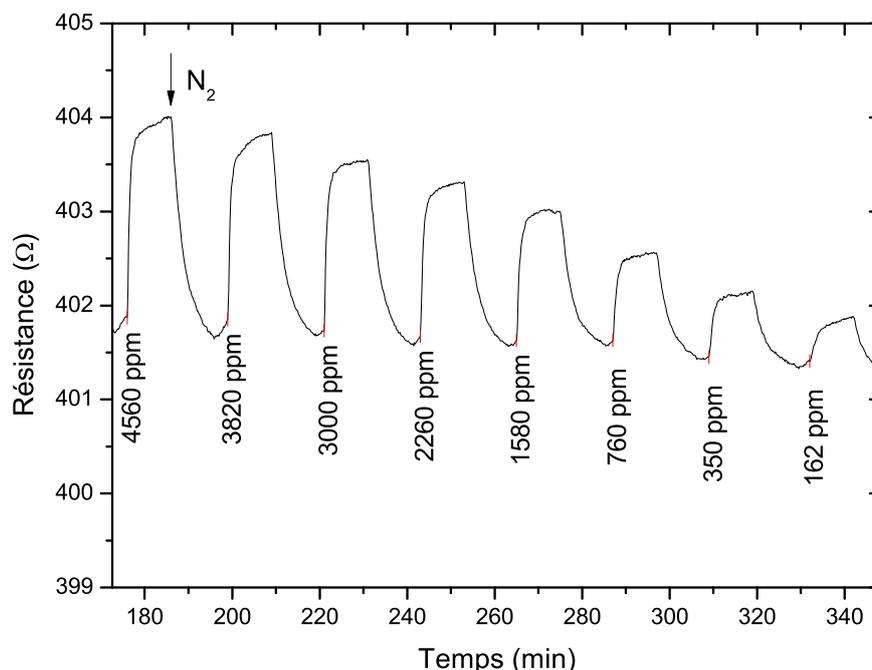


FIGURE 4.10 – Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWNT (3,5% en masse de MWNT) sous différentes concentrations en éthanol.

On observe une variation nette de la résistance du composite consécutive de l'injection du mélange éthanol/N₂ ou à la suite de la purge de la cellule avec du N₂ pur. Les propriétés électriques du composite semblent donc être sensible à la présence d'éthanol. Nous avons ensuite réalisé le même type de mesure pour différentes concentrations en éthanol dans l'atmosphère de la cellule et pour des composites à différentes charges en nanotubes de carbone.

La figure 4.11 montre par exemple l'évolution en fonction du temps de la résistance d'un composite à 6,5% de MWNT pour des concentrations en éthanol variant typiquement entre 100 à 8000 ppm. D'une manière générale, le même type de comportement est observé pour les différentes charges en nanotubes de carbone : à l'injection d'éthanol dans la cellule, la résistance du composite augmente pour se stabiliser au bout de quelques minutes, puis revient vers la valeur initiale suite à la purge de la cellule avec du N₂ pur. Le phénomène est donc globalement réversible. Pour des concentrations en éthanol inférieures à 100 ppm, les variations de résistance des composites ne sont en général

pas suffisamment perceptibles pour être exploitées. Par ailleurs la variation relative de la résistance est d'autant plus conséquente que la concentration en éthanol est importante.

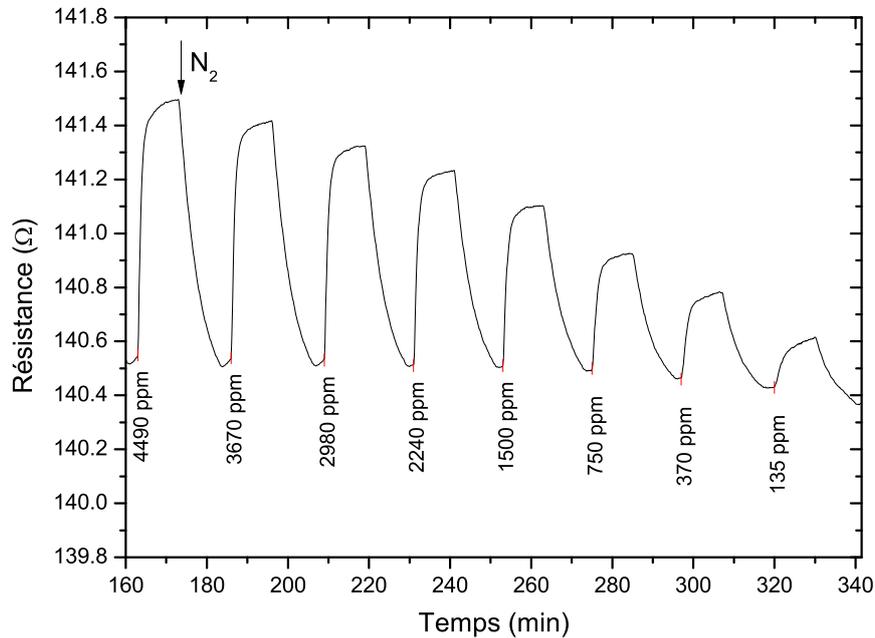


FIGURE 4.11 – Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWNT (6,5% en masse de MWNT) sous différentes concentrations en éthanol.

Afin de caractériser l'influence de la charge sur la réponse à une variation de la concentration d'éthanol dans l'atmosphère, nous relevons la variation de la résistance en fonction de la concentration. Toutefois, la résistance du composite varie en fonction de la charge en nanotubes comme montré dans le chapitre 3, et par conséquent il faut apprécier cette variation de résistance par rapport à la résistance électrique initiale du composite. Nous introduisons donc la réponse Rep du composite à la présence d'éthanol dans l'atmosphère :

$$Rep = \frac{|R_{eth} - R_{N_2}|}{R_{N_2}} \quad (4.4)$$

avec R_{eth} la résistance du composite à l'équilibre dans une atmosphère contenant de l'éthanol et R_{N_2} la résistance dans une atmosphère constituée uniquement de N_2 (figure 4.12).

À partir des courbes de l'évolution temporelle de la résistance des composites (différentes charges) et pour chaque concentration différente d'éthanol, nous avons calculé la réponse correspondante. Les résultats sont reportés dans la figure 4.13. Nous constatons d'une part que comme pouvaient le laisser penser les premières mesures, la réponse augmente régulièrement quand la concentration en éthanol augmente et d'autre part, cette augmentation est quasiment linéaire avec la concentration au delà de 1000 ppm.

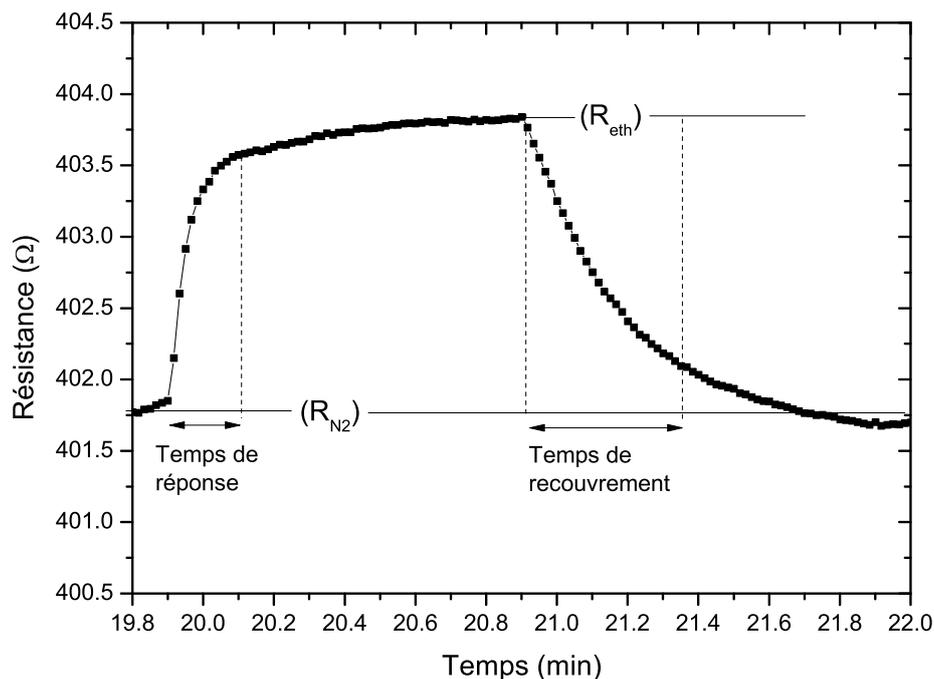


FIGURE 4.12 – Grandeurs caractéristiques de la réponse électrique d'un composite KBr/NTC.

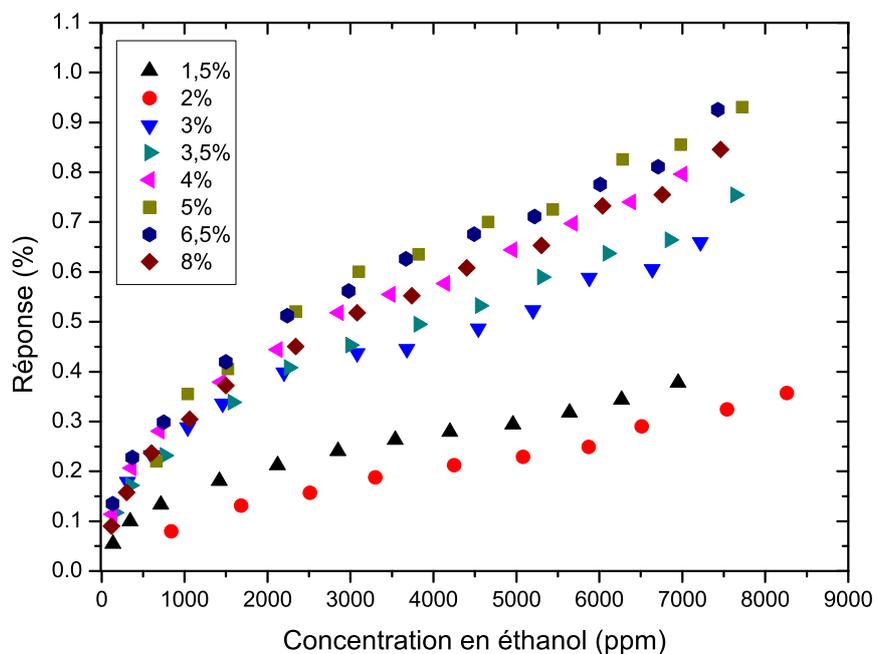


FIGURE 4.13 – Évolution de la réponse en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massique en MWNT.

Pour mettre en évidence le rôle de la charge en nanotubes de carbone sur la réponse du composite, nous avons calculé le coefficient directeur de la réponse en fonction de la concentration en éthanol à partir d'un ajustement numérique de la partie linéaire des différentes courbes. Ce coefficient directeur nous renseigne sur la sensibilité. Le résultat de ce calcul est représenté sur la figure 4.14. Pour faciliter la comparaison, les sensibilités obtenues à partir des courbes de la figure 4.13 ont été normalisées par la plus faible valeur, on obtient ainsi une évolution relative de la sensibilité.

On observe alors une augmentation de cette sensibilité avec la charge en nanotubes de carbone jusqu'à une concentration voisine de 4% en MWNT puis une stabilisation de la sensibilité à une valeur d'environ le double de la sensibilité la plus faible. L'augmentation de la quantité de nanotubes de carbone dans le composite au-delà de 4% en masse ne permet pas d'augmenter la sensibilité du capteur. Il semble donc que l'ajout de nanotubes de carbone au-delà de cette concentration ne contribue pas au phénomène lié à l'augmentation de la résistance.

D'autres paramètres importants pour caractériser la réponse d'un capteur sont le *temps de réponse* et le *temps de recouvrement*. Pour mettre en évidence l'effet éventuel de la charge en nanotube de carbone sur ces deux temps caractéristiques, nous avons mesuré les temps de réponse et les temps de recouvrement (adsorption et désorption) correspondant au temps mis pour atteindre 90% de la variation totale de résistance (figure 4.12).

On constate que l'évolution du temps de réponse ou celle du temps de recouvrement est globalement indépendante de la concentration en éthanol (figures 4.15, 4.16).

Nous avons comparé les temps de réponse moyens (différentes concentrations en éthanol) des composites pour différentes charges en MWNT. Le résultat est représenté sur la figure 4.17. On constate que le temps de réponse moyen est de l'ordre de 8 minutes pour des charges en nanotubes de carbone inférieures à 3% tant pour le temps d'adsorption que de désorption tandis que pour des charges supérieures le temps d'adsorption est de l'ordre de 3 minutes et sensiblement supérieur pour le temps de désorption.

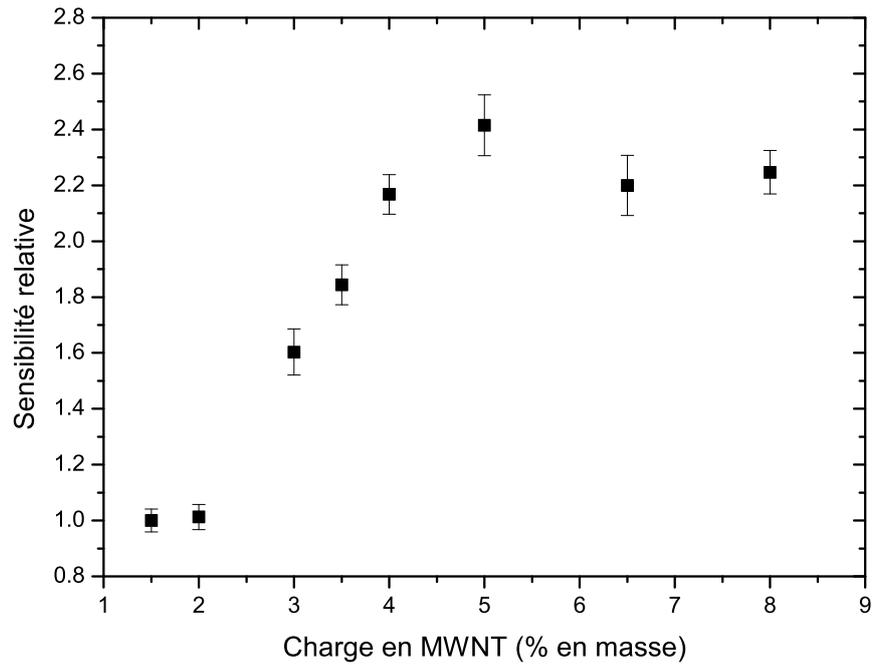


FIGURE 4.14 – Évolution de la sensibilité relative en fonction de la charge massique en MWNT.

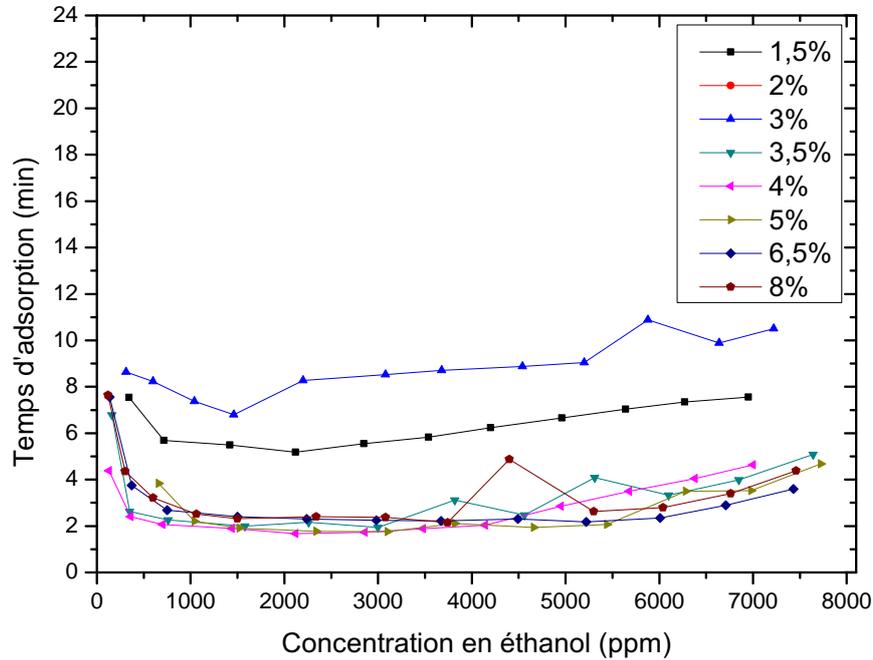


FIGURE 4.15 – Évolution du temps de réponse en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en MWNT.

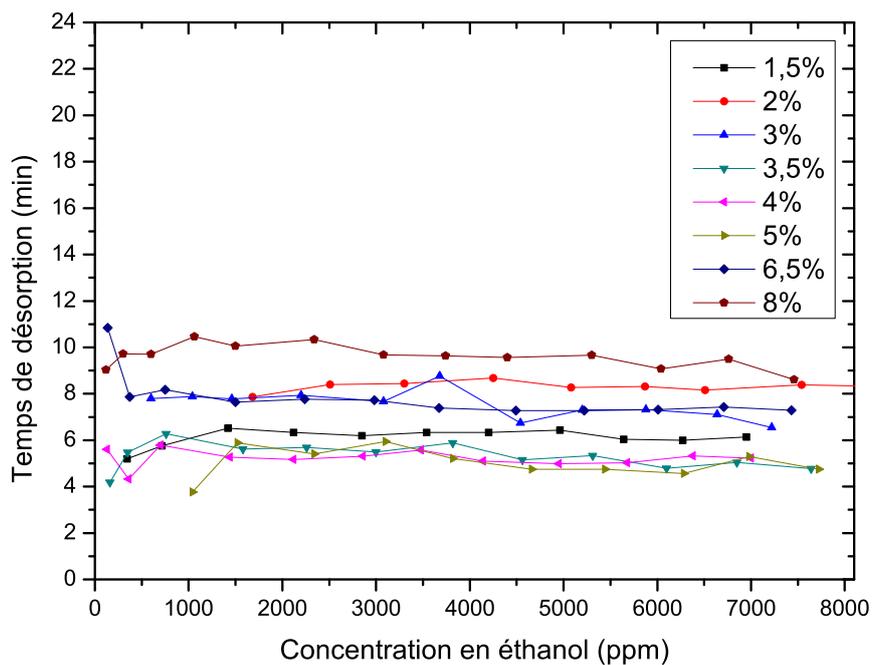


FIGURE 4.16 – Évolution du temps de recouvrement en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en MWNT.

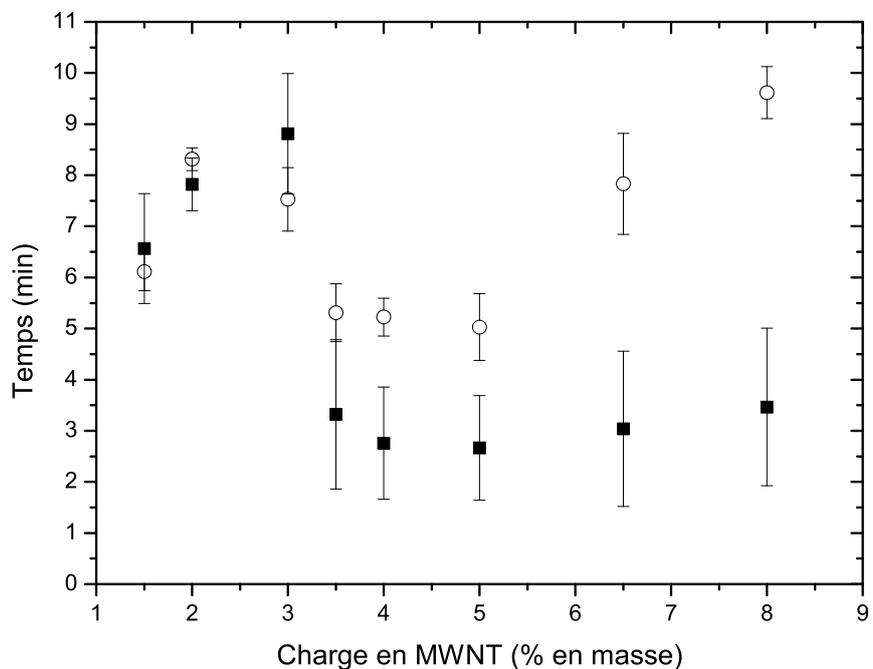


FIGURE 4.17 – Temps moyen d'adsorption (■) et de désorption (○) mesuré pour différentes charges massiques en MWNT.

4.2.2.2 Caractéristiques des composites KBr/SWNT dans une atmosphère d'éthanol

De la même manière que les composites KBr/MWNT, nous avons effectué une étude systématique sur les composites KBr/SWNT exposés à une atmosphère d'éthanol. Les figures 4.18 et 4.19 montrent l'évolution de la résistance électrique en fonction du temps pour différentes concentrations en éthanol et pour des charges respectives de 4 et 8% en masse de SWNT. Pour les différents composites avec une charge de nanotubes de carbone variant de 1 à 8% en masse le même type de courbe a été obtenu.

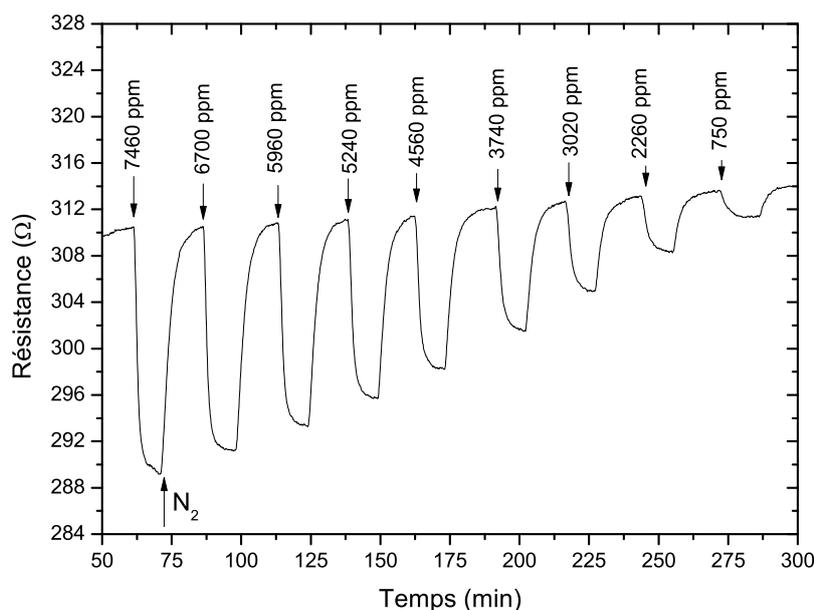


FIGURE 4.18 – Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/SWNT (4% en masse de SWNT) sous différentes concentrations en éthanol.

De manière similaire aux comportements obtenus pour les composites KBr/MWNT, nous observons une variation de la résistance électrique lors de l'injection de l'éthanol et dans la phase de purge de la cellule par le diazote. Cependant, et contrairement aux composites KBr/MWNT, l'exposition des composites KBr/SWNT à l'éthanol induit une diminution de la résistance électrique tandis que la purge par le diazote augmente la résistance pour revenir à la valeur initiale. Ce type de comportement a été observé pour toutes les charges en SWNT étudiées. Cette différence de comportement fera l'objet d'une discussion dans la section suivante. On note également que pour des charges en SWNT inférieures à 2% les variations de la résistance n'ont pu être détectées qu'à partir d'une concentration en éthanol supérieure à 2000 ppm.

Les résultats obtenus après le calcul de la réponse à la présence d'éthanol définie par la relation 4.4 sont présentés dans la figure 4.20. Ces résultats montrent un comportement quasi-linéaire de la réponse en fonction de la concentration en éthanol injectée sur tout l'intervalle de mesure. Là encore l'évolution de la réponse est donc comparable

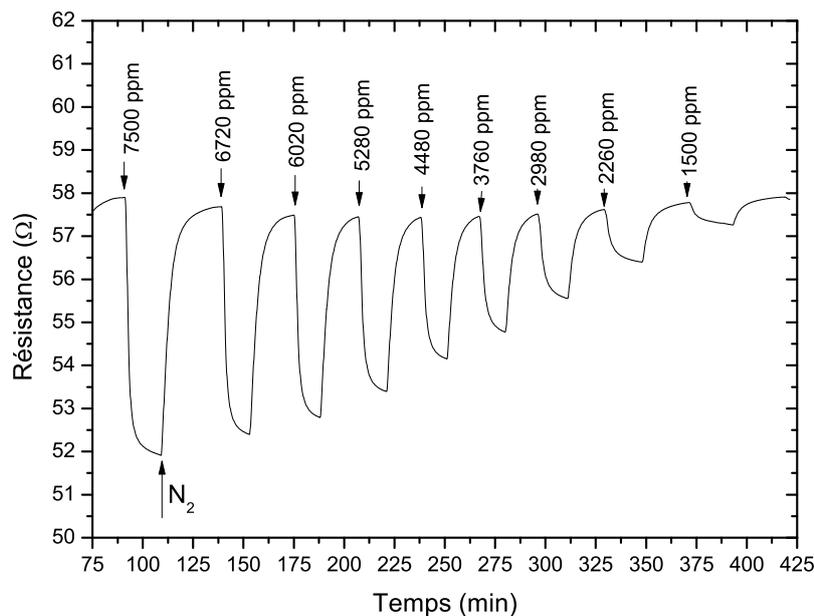


FIGURE 4.19 – Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/SWNT (8% en masse de SWNT) sous différentes concentrations en éthanol.

avec celle obtenue pour des composites à base de nanotubes multifeuillets (figure 4.13). Nous pouvons par conséquent définir la sensibilité de la réponse électrique des composites à base de nanotubes monofeuillets de la même manière que pour les composites KBr/MWNT, à partir de la pente de la réponse du composite en fonction de la concentration en éthanol.

Sur la figure 4.21 sont représentées les sensibilités à l'éthanol de la réponse électrique des composites KBr/SWNT. Nous observons que cette sensibilité augmente avec la teneur en nanotubes de carbone du composite, mais au delà d'une charge de 6% en nanotubes de carbone, la sensibilité n'augmente plus. Ce comportement est identique à celui observé pour les composites à base de nanotubes multifeuillets, la concentration optimale dans ce dernier cas étant d'environ 4%.

Comme pour les composites KBr/MWNT, nous avons évalué le temps de réponse et de recouvrement observé avec les composites KBr/SWNT en fonction de la concentration en éthanol et le temps de réponse moyen pour les différentes charges en nanotubes. Les résultats sont reportés dans les figures 4.22, 4.23 et 4.24 . Pour des concentrations en éthanol supérieures à 3000 ppm le temps de réponse ne semble pas dépendre de la concentration, en revanche il augmente sensiblement pour des concentrations moindres. Le temps moyen de réponse est de l'ordre de 5 minutes et celui de recouvrement et de l'ordre de 7 minutes. Les deux temps ne dépendent pas de la charge en nanotubes de carbone, le temps de réponse étant légèrement plus faible que le temps de recouvrement.

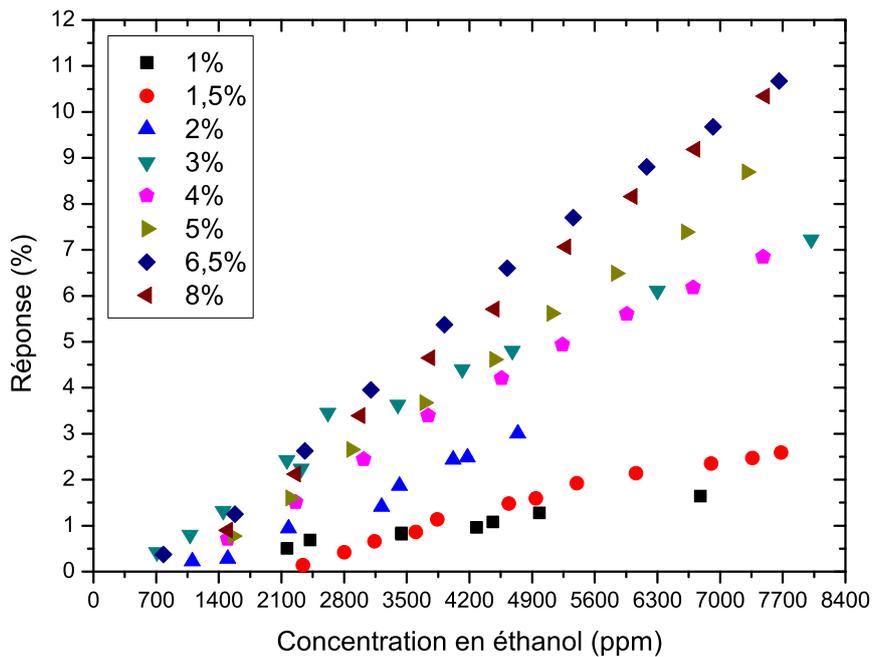


FIGURE 4.20 – Évolution de la réponse en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en SWNT.

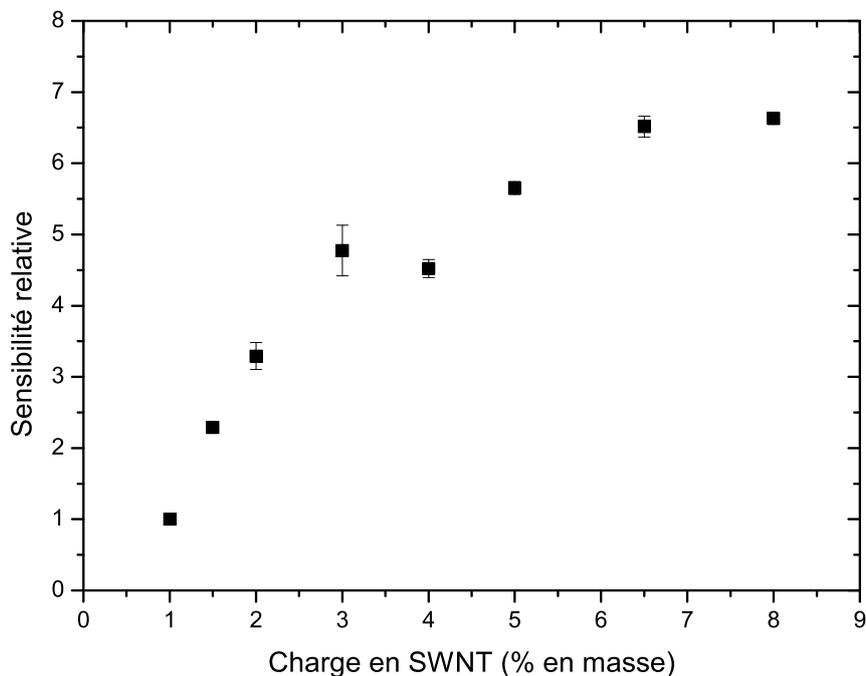


FIGURE 4.21 – Évolution de la sensibilité relative en fonction de la charge massique en SWNT.

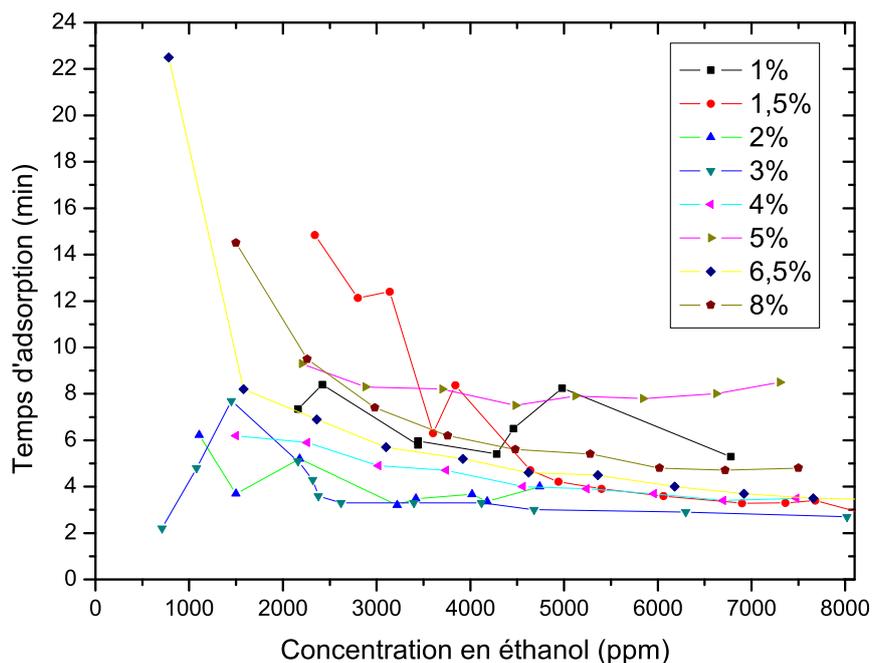


FIGURE 4.22 – Évolution du temps de réponse en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en SWNT.

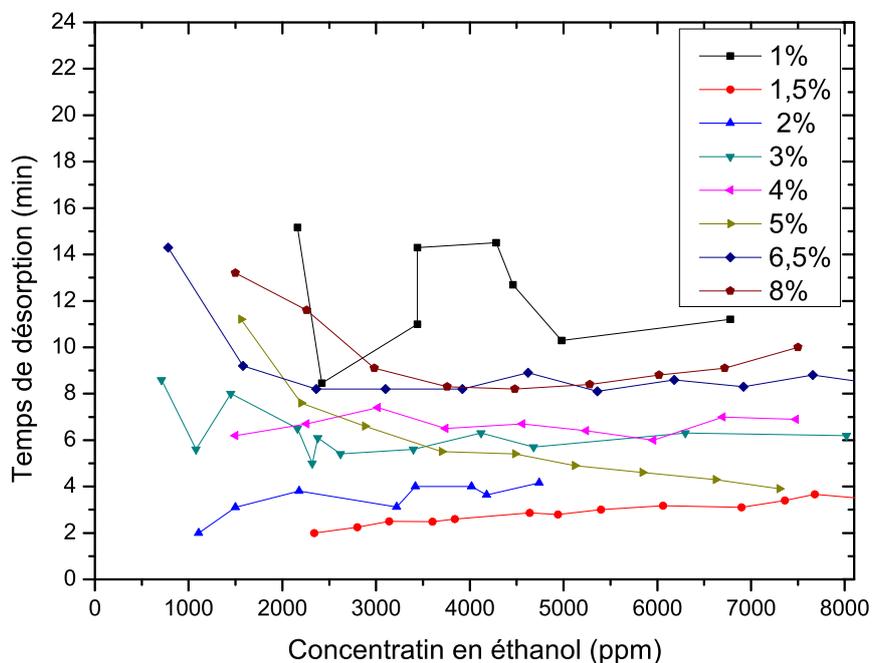


FIGURE 4.23 – Évolution du temps de recouvrement en fonction de la concentration en éthanol pour différentes charges massiques en SWNT.

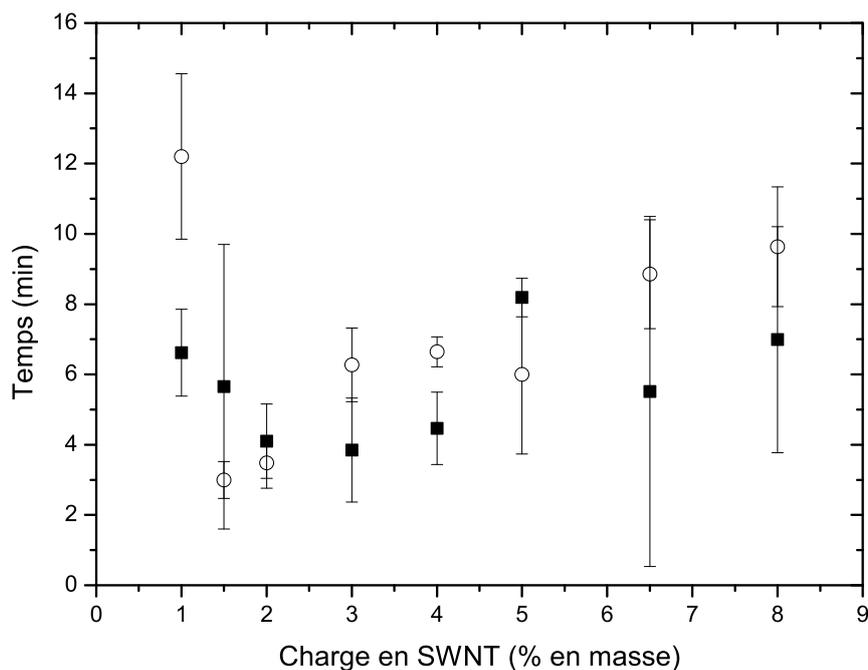


FIGURE 4.24 – Temps moyen d'adsorption (■) et de désorption (○) mesuré pour différentes charges massiques en SWNT.

4.2.3 Discussion sur le comportement électrique des composites KBr/NTC dans une atmosphère d'éthanol

4.2.3.1 Mécanisme à l'origine de la variation de la résistance

Les mesures présentées ont montré que les deux types de composites (KBr/MWNT et KBr/SWNT) réagissent à la présence d'éthanol par une modification de la conductivité électrique, mise en évidence par une mesure de la variation de résistance. Cependant, les deux comportements diffèrent par le sens de variation de la résistance lors de l'introduction d'éthanol dans l'atmosphère : la résistance électrique augmente dans les composites KBr/MWNT tandis qu'elle diminue pour les composites KBr/SWNT.

S'agissant des composites à base de nanotubes multifeuillets, ce comportement s'explique par la nature semi-conductrice des nanotubes de carbone. En effet, les travaux publiés dans le domaine montrent que les nanotubes non métalliques se comportent généralement comme des semi-conducteurs de type p . Dans ce cas, la conduction électrique est assurée par la mobilité des trous [58, 169]. Or, l'éthanol est une espèce chimique réductrice, c'est à dire que les molécules peuvent céder plus facilement un électron lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Ainsi, en s'adsorbant sur la surface d'un nanotube, la molécule cède un électron et neutralise un trou [169, 181]. La neutralisation d'un trou diminue le nombre de porteurs de charge et conduit à une augmentation de la résistance

macroscopique du composite. L'augmentation de la résistance des composites que nous avons observée peut donc être décrite par ce mécanisme.

Concernant l'explication du comportement des composites à base de nanotubes monofeuillets, ce mécanisme ne peut pas être utilisé. En effet, la diminution du nombre de porteur de charge ne peut donner lieu qu'à une augmentation de la résistance électrique du composite. Or nous constatons une diminution de la résistance en présence d'éthanol. Ce type de comportement est atypique et à notre connaissance n'a jamais été observé au vu des travaux publiés dans le domaine. En effet, en présence d'éthanol, le comportement électrique des nanotubes de carbone correspond à une augmentation de la résistance [182–184]. Une diminution de la résistance n'est observée que dans le cas où le gaz est oxydant [169, 181]. Une explication probable serait donc que les nanotubes de carbone soient des semi-conducteurs de type n . Cependant, à l'état pur, les nanotubes de carbone sont de type p , sauf s'ils sont dopés [58].

Les travaux de Zahab *et al.* sur des nanotubes monofeuillets ont montré qu'il pouvait se produire un *processus de compensation* conduisant les nanotubes de carbone à passer d'un état semi-conducteur de type p à un état semi-conducteur de type n en présence d'eau [185].

L'expérience effectuée par zahab *et al.* sur des amas de nanotubes de carbone consistait dans un premier temps à éliminer toute trace de gaz sur ces nanotubes, cela a été réalisé par plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement sous vide (10^{-8} bar) entre 25 et 220 °C. Après ce traitement, les auteurs ont procédé à des injections de volumes d'eau par pas de 5 μ l tout en mesurant l'évolution de la résistance électrique. Ces auteurs ont observé une diminution de la résistance électrique jusqu'à un cumul en volume d'eau injectée de 12 μ l, caractérisant un comportement semi-conducteur de type p , puis une augmentation de la résistance électrique au-delà de ce volume, caractérisant un comportement semi-conducteur de type n .

Zahab *et al.* ont expliqué ce changement de comportement par un processus de compensation, résultant d'un apport en électrons supérieur au nombre de trous préexistants dans les nanotubes. Les électrons deviennent alors les porteurs de charges majoritaires, caractéristique d'un semi-conducteur de type n .

L'éthanol, tout comme l'eau, étant réducteur, ce type de processus (compensation) pourrait donc expliquer le comportement différent (diminution de la résistance électrique) des composites à base de nanotubes de carbone monofeuillets en présence d'éthanol.

4.2.3.2 L'effet de la charge sur les propriétés de détection

Nous avons observé que pour les deux composites la mesure de la résistance permet la détection d'éthanol à partir d'une concentration de 100 ppm pour les composites à base de MWNT et 700 ppm pour les composites SWNT, ce seuil dépendant en particulier de la charge en nanotubes et de la qualité de la chaîne de mesure (qualité des contacts

électriques, sensibilité de l'appareillage). Ces valeurs restent toutefois comparables à celles données dans la littérature pour d'autres systèmes à base de nanotubes de carbone [186, 187].

Le calcul de la sensibilité des différents composites a montré une dépendance à la charge en nanotubes dans le composite, avec une variation plus importante pour les composites à base de nanotubes de carbone monofeuillets. Pour les deux types de composites, la sensibilité augmente avec la charge puis se stabilise, mettant en évidence une valeur optimale de la charge qui permet d'obtenir la meilleure sensibilité (de l'ordre de 4%). Ce comportement de la sensibilité peut être relié à la disponibilité des nanotubes de carbone dans le composite pour interagir avec le gaz : dans un premier temps, l'ajout de nanotubes de carbone permet d'augmenter le nombre de sites pour permettre l'adsorption de molécules d'éthanol et donc la modification de la résistance. Puis, au delà d'une certaine concentration, les nanotubes ajoutés dans le composite ne contribuent que faiblement à l'augmentation de la sensibilité du fait qu'ils sont moins accessibles aux molécules d'éthanol, et en particulier les plus éloignées de la surface. Par ailleurs, pour une charge en nanotubes donnée, et une concentration en éthanol donnée, les composites à base de nanotubes monofeuillets sont à l'origine d'une variation de résistance plus importante en valeur absolue que pour les composites KBr/MWNT (figure 4.25). Ceci est lié à une surface spécifique plus importante pour les nanotubes monofeuillets et donc une exposition plus importante. En effet, les données fournies par le fabricant indiquent une surface spécifique de 40 à 300 m²g⁻¹ pour les nanotubes multifeuillets et de 300 à 600 m²g⁻¹ pour les monofeuillets.

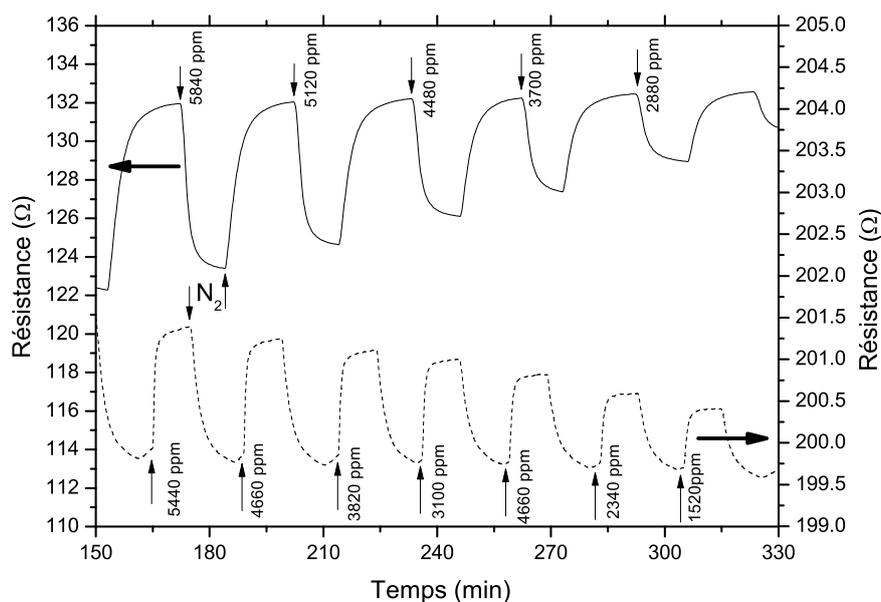


FIGURE 4.25 – Évolution de la résistance électrique de composites à 5% de charge en nanotubes, KBr/SWNT (trait continu) et KBr/MWNT (trait discontinu), pour différents concentrations en éthanol.

Concernant le temps de réponse et de recouvrement, nous avons constaté que pour des concentrations faibles en éthanol, le temps de réponse diminue avec la concentration en éthanol et reste plus ou moins constant ensuite ; Ce type de dépendance n'est pas observé pour le temps de recouvrement. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la probabilité d'adsorption d'une molécule dépend de la concentration en éthanol et de la disponibilité (donc de la charge en nanotubes de carbone). La probabilité d'adsorption sera d'autant plus faible que la concentration en éthanol est faible et que le nombre de sites d'adsorption est faible. En deçà d'une certaine concentration cela devient un facteur limitant (figures 4.15, 4.22). En revanche, pour la désorption et donc le temps de recouvrement, ce facteur n'existe plus et on observe une indépendance du temps de recouvrement par rapport à la concentration initiale en éthanol (figures 4.16 4.23). On note que les temps de réponse et de recouvrement mesurés sont du même ordre de grandeur (quelques minutes) que ceux de dispositifs comparables au nôtre, en particulier ceux à base de films de nanotubes de carbone déposés sur un substrat qui présentent des temps de réponse et de recouvrement de l'ordre de 4 à 5 minutes [184, 188].

4.2.4 Comportement électrique de composites KBr/NTC en présence de NO₂ et Toluène

À la suite de l'étude sur la sensibilité des composites KBr/NTC à la présence d'éthanol, nous avons voulu étudier la réponse des différents composites à d'autres gaz, en particulier un gaz oxydant (NO₂) et pour un autre gaz réducteur (le toluène).

4.2.4.1 Comportement des composites KBr/NTC dans une atmosphère de NO₂

Dans la section précédente, nous avons réalisé l'étude du comportement électrique des composites KBr/NTC sous une atmosphère d'éthanol, qui est un gaz réducteur. Pour caractériser l'influence de la nature du gaz (oxydant ou réducteur) sur le comportement électrique des composites, nous avons choisi d'étudier le comportement de ces mêmes composites en présence d'un gaz oxydant, le dioxyde d'azote.

Nous avons réalisé le même type de manipulation que pour l'étude avec l'éthanol en soumettant un échantillon composite à des atmosphères variables en concentration en dioxyde d'azote. Pour cette étude, nous avons choisi une charge en nanotubes de carbone de 3,5% pour les composites à base de MWNT et de 5% pour les composites à base de SWNT. Cela correspond à des charges voisines de la charge optimale pour avoir la sensibilité la plus élevée pour chacun des deux types de composites (§ 4.2.2.1, § 4.2.2.2). Cette fois-ci le dioxyde d'azote (Air Liquide : mélange commercial 2000 ppm dans du diazote) est directement mélangé au N₂. La concentration du mélange est ajustée à l'aide de débitmètre volumique et contrôlée avec un analyseur spécifique de NO₂ (URAS 10P, Hartmans & Braun). La mesure de la résistance électrique a été effectuée avec le même dispositif et selon le même procédé décrits dans la section 4.2.1.

Les résultats de l'évolution de la résistance électrique de deux composites, un composite KBr/MWNT (charge 3,5%) et un composite KBr/SWNT (charge 5%) sont présentés sur les figures 4.26 et 4.27.

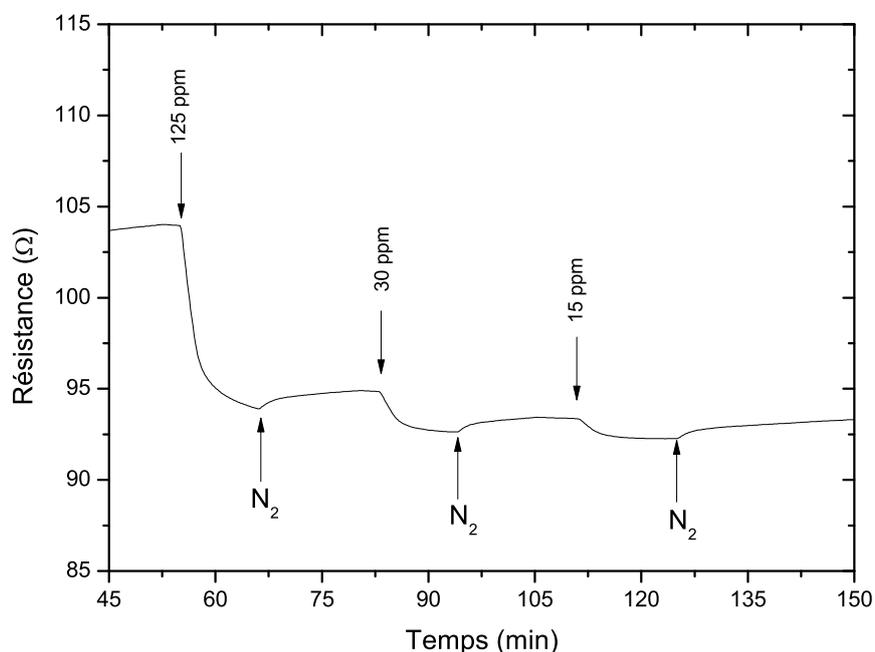


FIGURE 4.26 – Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/SWNT (5% en masse de SWNT) sous différentes concentrations en NO_2 .

On constate que pour les deux types de composites la résistance diminue lorsque l'échantillon est exposé à une atmosphère contenant du NO_2 . Cela est observable à partir de très faibles concentrations (une quinzaine de ppm). Cette diminution de la résistance est cohérente avec la nature semi-conductrice de type p des nanotubes qui sont en contact avec gaz oxydant : après son adsorption sur un nanotube, une molécule de NO_2 capte un électron et crée un porteur de charge positif (trou). Par conséquent le nombre de trous déjà majoritaires dans le semi-conducteur augmente conduisant à une diminution de la résistance. Le phénomène de compensation attribué à l'évolution contraire de la résistance des composites KBr/SWNT en présence d'éthanol n'est pas possible ici : les nanotubes étant de type p et les charges créées lors de l'adsorption étant positives (trous).

En revanche, les courbes font clairement apparaître que le phénomène n'est pas réversible : sous un flux de N_2 , la résistance ne revient pas à sa valeur initiale, conduisant ainsi à l'absence d'une ligne de base. Il s'agit d'un résultat qui a déjà été observé dans différents travaux [169, 189], et qui correspond à une désorption incomplète, rendue difficile par une affinité des molécules de NO_2 avec les nanotubes de carbone. Ce phénomène rend très difficile une étude systématique de la sensibilité. Il faut cependant noter ici une sensibilité plus importante que pour l'éthanol. Il est difficile d'évaluer le seuil de

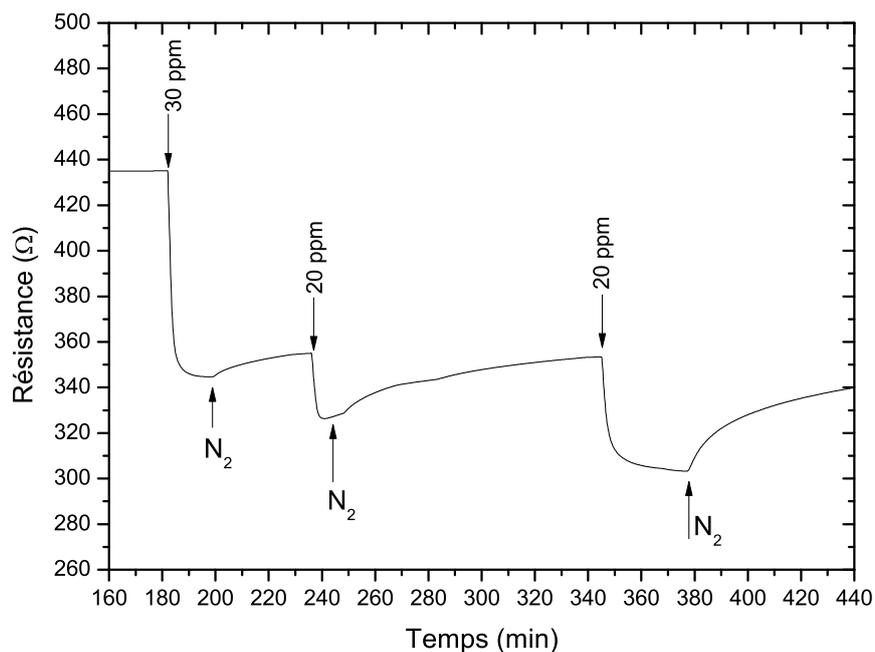


FIGURE 4.27 – Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWNT (3,5% en masse de MWNT) sous différentes concentrations en NO_2 .

détection car le dispositif expérimentale ne permet pas de contrôler le mélange de NO_2 dans des quantités inférieures à 10 ppm.

4.2.4.2 Comportement des composites KBr/NTC dans une atmosphère de toluène

Pour confirmer le comportement des composites en présence d'un gaz réducteur, nous avons réalisé une série d'expériences supplémentaires avec du toluène. Le dispositif et le protocole expérimental utilisés sont les mêmes que pour l'étude avec l'éthanol : le toluène (SDS : pureté 99,5%) est introduit dans un ballon à l'aide d'un pousse-seringue pour permettre son évaporation et sa dilution dans du N_2 . la concentration de toluène dans le mélange est contrôlée à l'aide d'un analyseur d'hydrocarbure (COSMA- Graphite 655).

La figure 4.28 représente l'évolution de la résistance d'un composite KBr/MWNT avec une charge en nanotubes de 3%. On remarque que la résistance augmente avec la présence de toluène ce qui est cohérent avec la description des nanotubes de carbone sous la forme de semi-conducteur de type p et le comportement réducteur du toluène. Par ailleurs, le problème de désorption apparu avec le NO_2 n'est pas présent ici : tout comme avec l'éthanol, la résistance électrique revient à sa valeur initiale quand la cellule de mesure est purgée avec du N_2 . Le calcul de la réponse pour les différentes valeurs de la concentration du toluène permet de tracer la courbe de la figure 4.29 sur laquelle on remarque un comportement quasi-linéaire à partir de 2000 ppm et un seuil de détec-

tion de 250 ppm. La réponse des composites KBr/MWNT au toluène est donc similaire à celle en présence d'éthanol. Nous avons évalué le temps moyen de réponse et de recouvrement à partir de la courbe de la figure 4.28 pour un composite KBr/MWNT avec une charge en nanotubes de 3%. On remarque, de la même manière qu'en présence de l'éthanol, un temps de recouvrement supérieur au temps de réponse. Ces deux temps caractéristiques sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés en présence d'éthanol, 8 minutes pour le temps moyen de recouvrement et environ 5 minutes pour le temps moyen de réponse (figure 4.30).

La même expérience réalisée sur des composites KBr/SWNT n'a cependant pas permis de mettre en évidence une dépendance notable de la résistance en présence du toluène. Cette différence de comportement semble indiquer une insensibilité de ces composites à la présence de toluène, ce qui peut paraître contradictoire avec les résultats obtenus avec les MWNT. Cette différence de comportement n'a pas été reportée dans la littérature et reste donc à interpréter. Si ce résultat ne peut être expliqué pour le moment, il peut cependant permettre d'envisager son exploitation pour optimiser la sélectivité des détecteurs à base de nanotubes de carbone.

En conclusion de cette section, nous pouvons considérer, d'une part, que le phénomène de dopage des nanotubes de carbone, initialement des semi-conducteurs de type p , est à l'origine des variations de la résistance électrique observées pour les deux types de composites étudiés (KBr/SWNT et KBr/MWNT) en présence d'un gaz oxydant ou réducteur. D'autre part, nous avons observé une forte affinité entre les composites et le NO_2 , se traduisant par une faible désorption de ce gaz. En revanche, les composites KBr/SWNT n'ont pas montré une variation observable de la résistance électrique en présence du toluène contrairement aux composites KBr/MWNT qui montrent le même comportement qu'en présence d'éthanol.

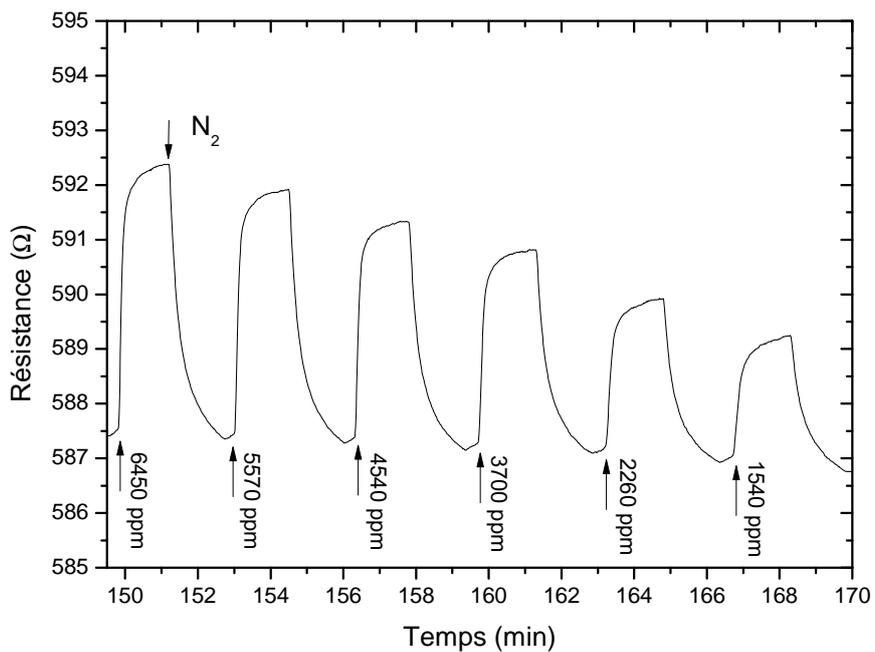


FIGURE 4.28 – Évolution de la résistance électrique d'un composite KBr/MWNT (3% en masse de MWNT) sous différentes concentrations en toluène.

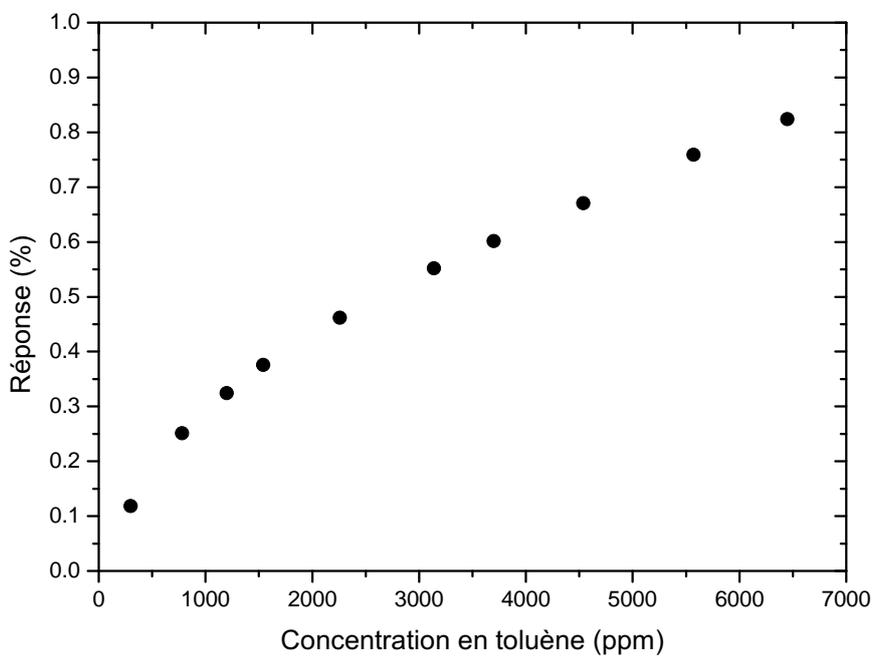


FIGURE 4.29 – Évolution de la réponse électrique en fonction de la concentration en toluène pour un composite KBr/MWNT (3% en masse de MWNT).

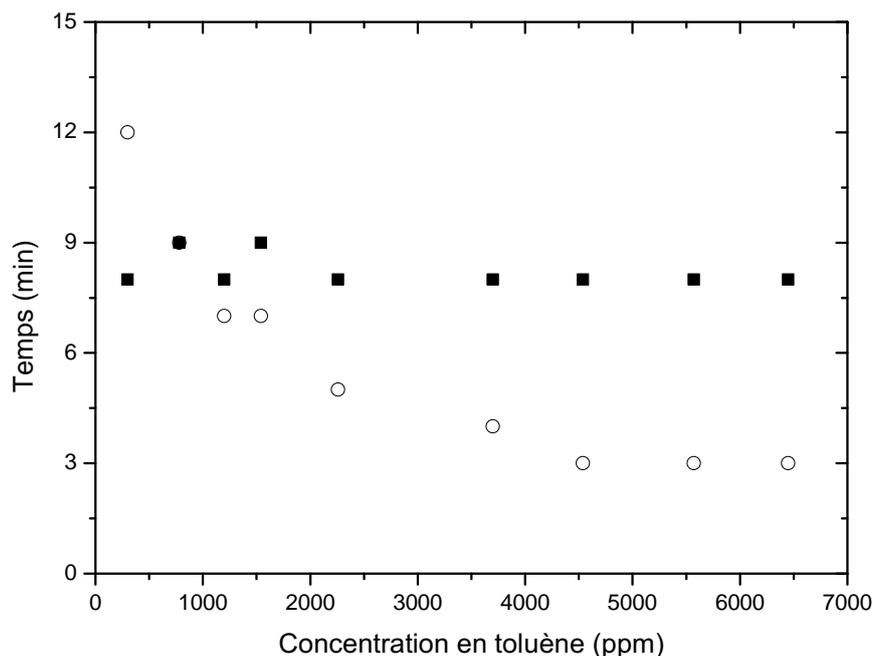


FIGURE 4.30 – Évolution du temps d'adsorption (○) et de désorption (■) en fonction de la concentration en toluène pour un composite KBr/MWNT (3% en masse de MWNT).

4.2.5 Modélisation de la réponse électrique des composites KBr/NTC

Après avoir étudié l'évolution de la sensibilité en fonction de la charge et de la réponse électrique en fonction de la concentration en éthanol des différents composites KBr/NTC, nous avons souhaité modéliser le comportement de la réponse électrique en fonction de la concentration de l'éthanol injecté.

Nous avons observé dans la section précédente que l'interaction entre les composites KBr/NTC et l'éthanol se traduit par une variation ΔR de la résistance électrique. Cette variation de la résistance est due à l'évolution du nombre de porteurs de charges dans ces composites. En effet, l'adsorption des molécules de gaz d'éthanol par les nanotubes de carbone induit une augmentation du nombre d'électrons. Afin de relier l'évolution de la résistance électrique à la variation du nombre de porteurs de charges, considérons l'expression de la résistance électrique d'un matériau donné :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (4.5)$$

avec L , S , la longueur et la section du matériau, respectivement, et ρ la résistivité électrique. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité électrique est liée à la densité

volumique des porteurs de charge par :

$$\rho = \frac{1}{ne\mu_n + pe\mu_p} \quad (4.6)$$

avec n et p respectivement la concentration volumique des électrons et des trous, μ_n et μ_p leur mobilité respective et e la charge électrique élémentaire.

Dans le cas où les porteurs de charges majoritaires sont des trous (cas des nanotubes de carbone), la résistance électrique initial (R_0) des composite KBr/NTC, mesurée avant l'interaction avec le gaz, est :

$$\begin{aligned} R_0 &= \frac{1}{p_0 e \mu_p} \frac{L}{S} \\ &= \frac{k}{p_0} \end{aligned} \quad (4.7)$$

avec p_0 la concentration volumique initiale des trous et $k = \frac{L}{Se\mu_p}$ une constante qui dépend de la géométrie de l'échantillon et de la mobilité des porteurs de charges (trous). Lors de l'adsorption des molécules de gaz sur la surface de l'échantillon, la variation des porteurs de charges ainsi créés est très inférieure à la concentration des charges préexistantes ($\Delta p_0 \ll p_0$). Nous pouvons donc exprimer la variation de la résistance électrique engendrée à l'aide d'un simple calcul différentiel :

$$\ln(R_0) = \ln\left(\frac{k}{p_0}\right)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{dR_0}{R_0} &= -\frac{dp_0}{p_0} \\ \frac{\Delta R_0}{R_0} &= \frac{\Delta p_0}{p_0} \end{aligned} \quad (4.8)$$

D'après l'équation 4.8, la réponse électrique dépend du nombre de porteurs de charges (p_0) qui existe initialement dans le composite (avant l'interaction avec le gaz) et leur variation (Δp_0) après l'adsorption de molécules de gaz. Ce paramètre (Δp_0) est directement relié au nombre de molécules adsorbées lequel dépend de la concentration en gaz dans l'environnement du composite.

Plusieurs modèles, traitant l'adsorption des gaz à la surface d'un solide, existent dans la littérature. Un des modèles d'adsorption le plus simple et le plus utilisé est celui de Langmuir [190]. Ce modèle introduit la notion de couverture fractionnelle θ de la surface solide (*adsorbant*) définie par :

$$\theta = \frac{\text{le nombre de molécules de gaz adsorbées sur la surface solide}}{\text{le nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface solide}}$$

et la relie à la concentration C de l'espèce chimique gazeuse adsorbée (*adsorbat*) par le biais de l'énergie libre d'adsorption ΔG_s :

$$\theta = \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (4.9)$$

avec

$$\beta = \exp\left(\frac{-\Delta G_s}{RT}\right) \quad (4.10)$$

avec ΔG_s l'énergie de libre d'adsorption, R et T sont respectivement la constante universelle des gaz parfaits et la température.

Ce modèle est utilisé sous les hypothèses suivantes :

- une surface d'adsorption uniforme.
- une seule espèce chimique adsorbée.
- absence d'interaction entre les molécules de gaz adsorbées.
- au maximum d'adsorption une seule couche d'adsorbat se forme sur la surface solide.

Dans ces conditions, nous avons considéré que la variation des porteurs de charges (Δp_0) est proportionnelle au nombre de molécules de gaz adsorbées sur la surface de l'échantillon et que le nombre de site d'adsorption disponible pour un échantillon donné est constant, nous pouvons donc écrire :

$$\theta = k' \Delta p_0 \quad (4.11)$$

avec k' une constante de proportionnalité.

Finalement, on reportant l'équation 4.11 dans l'équation 4.8, on trouve la relation finale qui lie la réponse électrique de échantillon KBr/NTC à la couverture fractionnelle de la surface de l'échantillon (θ) et par conséquent à la concentration du gaz injecté :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_0}{R_0} &= \frac{\theta}{p_0 k'} \\ &= \frac{1}{p_0 k'} \left(\frac{\beta C}{1 + \beta C} \right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

que l'on peut réécrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\frac{R_0}{\Delta R_0} &= p_0 k' \left(\frac{1 + \beta C}{\beta C} \right) \\ &= p_0 k' \beta^{-1} C^{-1} + p_0 k'\end{aligned}\quad (4.13)$$

D'après l'équation 4.13, on observe que la variation de $\frac{R_0}{\Delta R}$ en fonction de C^{-1} est une droite dont le coefficient directeur est relié à β . La détermination de β nous permettra d'estimer l'énergie libre d'adsorption en utilisant l'équation 4.10.

La figure 4.31 présente l'évolution expérimentale de l'inverse de la réponse ($\frac{R_0}{\Delta R_0}$) en fonction de l'inverse de la concentration (C^{-1}) obtenue pour des composites KBr/MWNT avec 4 et 8% de charge en nanotubes. Pour des concentrations en éthanol supérieures à 2000 ppm, nous observons pour toutes les charges étudiées, conformément à l'équation 4.13, une évolution linéaire de la quantité $\frac{R_0}{\Delta R_0}$ en fonction de C^{-1} . Le même type de courbe a été obtenu pour les autres charges en nanotubes de carbone en présence d'éthanol. L'étude d'un composite KBr/MWNT à 3% en charge dans une atmosphère de toluène a également donné le même type de comportement (figure 4.32).

L'ajustement numérique de ces courbes par une droite nous permet de déduire la pente et l'ordonnée à l'origine et par suite de calculer, à l'aide de l'équation 4.10, l'énergie libre d'adsorption d'éthanol et de toluène correspondante pour chaque échantillon. L'évolution de cette énergie en fonction de la charge en nanotubes est présentée sur la figure 4.33. D'après cette dernière, nous pouvons constater, que dans le cas de l'éthanol, l'énergie libre d'adsorption reste constante et qu'elle est indépendante de la charge en nanotubes de carbone. La valeur positif de ΔG indique qu'il s'agit là d'une adsorption instable de molécule d'éthanol et de toluène par les nanotubes de carbone. Cela pourrait expliquer la "facile" désorption de ces molécules lors de la phase de purge.

Concernant les composites KBr/SWNT, nous avons observé une évolution différente de la résistance électrique par rapport à celle des composites KBr/MWNT en présence d'éthanol. Dans le cas des composites à base de nanotubes monofeuillets, cette résistance électrique diminue. Cette diminution peut être expliquée par le passage des nanotubes d'un état semi-conducteur de type p vers un état semi-conducteur de type n suite à un phénomène de compensation. Dans ce cas l'évolution de la réponse électrique $\frac{\Delta R_0}{R_0}$ ne peut pas être correctement décrite par l'équation 4.13 qui ne prend pas en compte ce changement de la nature semi-conductrice des nanotubes.

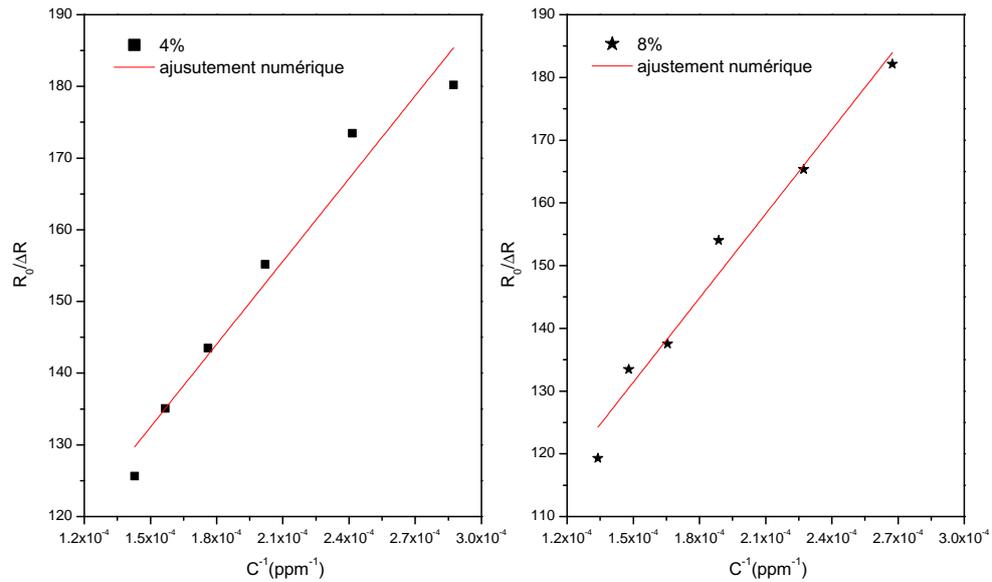


FIGURE 4.31 – Ajustement numérique de l'évolution de l'inverse de la réponse électrique ($\frac{R_0}{\Delta R_0}$) en fonction de l'inverse de la concentration en éthanol (C^{-1}) par le modèle de Langmuir pour différentes charges en MWNT.

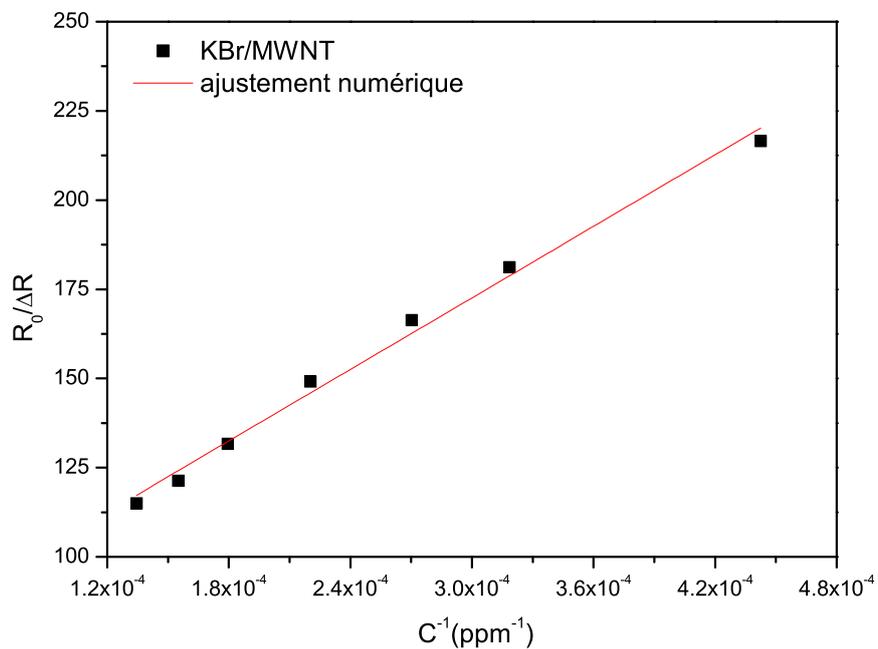


FIGURE 4.32 – Ajustement numérique de l'évolution de l'inverse de la réponse électrique ($\frac{R_0}{\Delta R_0}$) en fonction de l'inverse de la concentration en toluène (C^{-1}) par le modèle de Langmuir pour un échantillon KBr/MWNT à 3% en charge de nanaotubes.

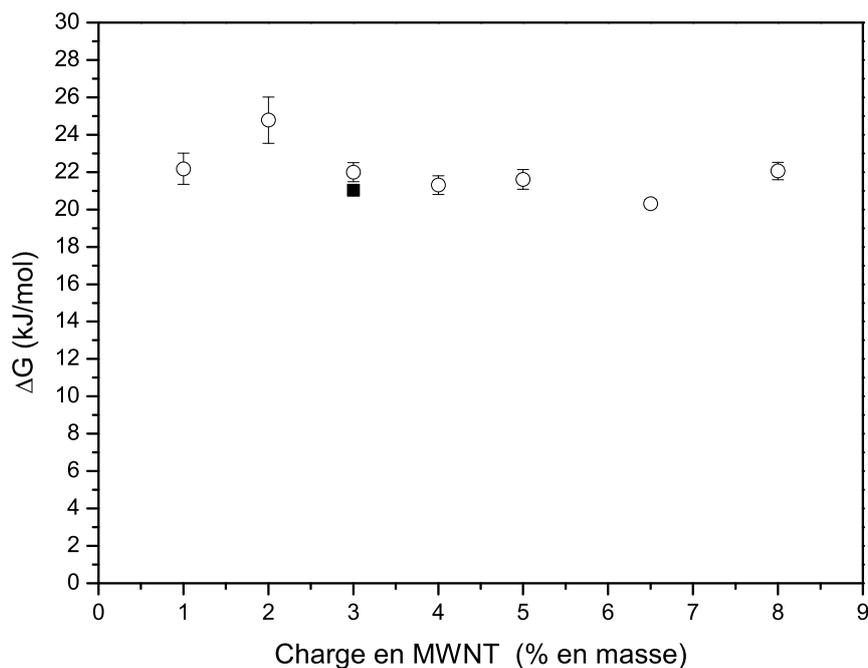


FIGURE 4.33 – Évolution de l'énergie libre d'adsorption d'éthanol (○) et de toluène (■) sur les composites KBr/MWNT en fonction de la charge en nanotubes.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution des propriétés thermiques et électriques des composites KBr/NTC dans différentes atmosphères gazeuses. Concernant les propriétés thermiques, l'étude théorique a montré la possibilité de détection par la technique photoacoustique de variations dans la conductivité thermique des solides, dans le cas où la conductivité thermique évolue lors d'un changement de l'atmosphère gazeuse. La sensibilité des composites à une variation de la conductivité thermique est d'autant plus grande que le rapport L_m/μ_m est grand. Sur le plan expérimental, l'étude de la variation des propriétés thermiques des composites KBr/NTC en fonction des concentrations en éthanol n'a pas permis de mettre en évidence une variation notable du signal photoacoustique. Plusieurs raisons ont été avancées pour expliquer cette non-variation du signal photoacoustique.

Concernant l'étude de l'évolution des propriétés électriques, l'étude expérimentale a montré une variation nette de la résistance électrique des composites KBr/NTC en présence d'éthanol avec un retour à la valeur initiale de la résistance dans la phase de purge. Cette variation nous a permis d'évaluer la sensibilité électrique qui a montré une dépendance à la charge en nanotubes introduite. L'évolution de la sensibilité électrique augmente pour les faibles charges puis se stabilise pour une charge d'environ 4%. La mesure des temps caractéristiques (temps de réponse et de recouvrement) a montré un

temps moyen de recouvrement plus faible que le temps moyen de réponse pour les deux types de composites étudiés.

L'étude de l'influence de dioxyde d'azote sur la réponse électrique a montré une forte interaction entre ce gaz et les composites étudiés. Cette forte interaction conduit à une faible désorption des molécules de dioxyde d'azote qui se traduit par un non retour de la résistance électrique à la valeur initiale après la phase de purge.

L'influence de toluène sur les propriétés électriques du composite a été également étudiée. Les composites KBr/SWNT se sont montrés insensibles à ce gaz, alors que les KBr/MWNT ont présenté un comportement semblable à celui observé pour l'éthanol.

Afin de modéliser le comportement électrique en présence de ces différentes gaz, nous avons proposé un modèle qui permet à partir de l'évolution de la réponse électrique la détermination de l'énergie de Gibbs (énergie d'adsorption). L'évolution de cette dernière en fonction de la charge a montré une indépendance entre l'énergie de Gibbs et la charge en nanotubes introduite.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié, dans un premier temps, l'évolution des propriétés thermiques et électriques de matériaux composites à base de bromure de potassium et des nanotubes de carbone mono et multifeuillets en fonction de la charge en nanotubes, et dans un deuxième temps, l'influence de l'environnement gazeux sur les propriétés thermiques et électriques.

L'étude, en fonction de la charge, des propriétés thermiques des composites KBr/NTC a été effectuée à l'aide de la technique photoacoustique. Pour cela, nous avons mis au point un banc de mesure photoacoustique adapté à notre type d'échantillon. Afin de valider le banc de mesure, nous avons mesuré les propriétés thermiques de deux matériaux (PZT, carbone vitreux) dont les valeurs sont connues. La détermination simultanée des propriétés thermiques (effusivité, diffusivité et conductivité thermique) de ces deux matériaux a été effectuée par différentes méthodes, en utilisant différentes procédures de normalisation permettant de s'affranchir des paramètres expérimentaux difficilement quantifiables. Le calcul de l'erreur systématique introduite par la simplification des équations décrivant l'évolution du signal photoacoustique a montré l'existence d'un domaine de fréquences de mesure pour lequel l'erreur systématique peut être négligée. Les valeurs des propriétés thermiques mesurées, en utilisant différentes procédures, ont montré, d'une part, une bonne cohérence avec les valeurs trouvées dans la littérature, et d'autre part, un avantage pour la détermination des paramètres thermiques à partir de la phase normalisée qui présente un meilleur rapport signal/bruit.

Après la validation du banc de mesure photoacoustique, nous avons étudié l'évolution des paramètres thermiques, en fonction de la charge en nanotubes, des composites KBr/NTC en utilisant une procédure de normalisation basée sur un changement de substrat. Les résultats obtenus ont montré un comportement atypique de la conductivité thermique : une augmentation pour les charges massiques allant jusqu'à environ 2% puis une diminution pour les charges supérieures. Nous avons attribué ce comportement à un changement dans la morphologie des composites KBr/NTC. Ce changement de morphologie est dû à un remplissage des pores d'air existant dans le composite par les nanotubes de carbone. Afin d'analyser ce comportement, nous avons proposé un modèle physique s'appuyant sur le modèle d'Asaad, utilisé dans le domaine de la géologie pour l'étude des matériaux poreux, qui permet de modéliser l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la charge massique introduite dans le composite.

Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle ont montré une faible conductivité thermique des amas de nanotubes de carbone (environ $0,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ce qui est cohérent avec les résultats trouvés dans la littérature. Cette faible conductivité thermique est principalement attribuée aux résistances thermiques d'interfaces entre les nanotubes de carbones.

Concernant l'étude de l'évolution des propriétés électriques des composites KBr/NTC en fonction de la charge en nanotubes, nous avons réalisé un banc de mesure "quatre pointes" qui nous a permis de mesurer avec précision l'évolution de la conductivité électrique des composites KBr/NTC en fonction de la charge massique en nanotubes introduits. Cette évolution montre l'apparition d'un phénomène de percolation à une très faible charge. La modélisation du comportement de la conductivité électrique en fonction de la charge en nanotubes par une loi de puissance a montré l'existence d'un phénomène de conduction électrique à trois dimensions.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'influence du gaz environnant sur les propriétés thermiques et électriques des composites KBr/NTC pour une éventuelle application dans le domaine de la détection des gaz.

En préalable à l'étude expérimentale sur l'influence du gaz adsorbé sur les propriétés thermiques des composites KBr/NTC, nous avons évalué, en utilisant l'expression du signal photoacoustique, l'influence d'un changement de la conductivité thermique de l'échantillon sur l'amplitude et la phase du signal photoacoustique. Les résultats du calcul ont montré une bonne sensibilité de la phase et de l'amplitude normalisées à hautes fréquences. Cependant, les résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'adsorption de l'éthanol sur des composites KBr/NTC dans une atmosphère inerte (N_2), ne nous ont pas permis d'observer cette variation sur la phase et l'amplitude normalisées. Nous avons attribué cela au fait que l'interaction de l'échantillon avec le gaz ne s'est pas traduite par une variation décelable des paramètres thermiques ou bien que cette interaction n'a pas induit de variation de ces paramètres.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons présenté une étude sur l'influence de l'atmosphère gazeuse sur les propriétés électriques des nanotubes de carbone pour différentes charges massiques en nanotubes. Contrairement à l'étude des propriétés thermiques, nous avons observé une nette variation de la résistance électrique des composites KBr/NTC lors de l'introduction d'un mélange éthanol/ N_2 dans la cellule de mesure, contenant l'échantillon étudié. La purge de la cellule par du N_2 pur permet le retour de la résistance électrique à sa valeur initiale, indiquant une désorption de l'éthanol.

L'étude de la réponse électrique en fonction de la concentration en éthanol a montré une évolution quasi-linéaire pour les deux types de composites KBr/NTC dont le coefficient directeur traduit la sensibilité des composites aux gaz. Nous avons observé que cette sensibilité dépend de la charge en nanotubes et qu'il existe une charge permettant une sensibilité optimale.

Afin de confronter les résultats expérimentaux à un modèle physique interprétant l'effet de l'adsorption de l'éthanol sur le changement des propriétés électriques des composites KBr/MWNT, nous nous sommes servi du modèle isotherme de Langmuir pour établir un lien direct entre la variation de la réponse électrique et la concentration en gaz. Le modèle que nous avons proposé a permis de déterminer l'énergie libre d'adsorption (ΔG). Pour les composites que nous avons étudiés, l'énergie libre d'adsorption est positive et indépendante de la charge en nanotubes. Le signe positif de cette énergie indique une adsorption instable des molécules de gaz.

L'adsorption du NO_2 par les composite KBr/NTC a été aussi étudié. Une forte interaction entre les molécules de NO_2 et ces composites a été observée, se manifestant par une variation irréversible de la résistance électrique.

L'étude de l'adsorption du toluène a montré, d'une part, une insensibilité des composites KBr/SWNT à ce type de gaz. D'autre part des résultats semblables à ceux obtenus avec les composites KBr/MWNT pour l'éthanol, c'est à dire les mêmes temps de réponse et de recouvrement et une même valeur de l'énergie libre d'adsorption.

Enfin un prolongement de ce travail pourrait être effectué autour de deux axes principaux :

Le premier concerne l'aspect fondamental :

- une étude de l'influence de la nature et de la géométrie (diamètre, longueur) des nanotubes de carbone sur l'évolution des propriétés thermiques, électrique et les seuils de percolation des composites KBr/NTC.
- une autre étude intéressante concernerait l'évolution des paramètres thermiques et électriques des composites KBr/NTC en fonction de la température à différentes charges en nanotubes de carbone.

Le deuxième axe concerne l'aspect "capteur" de ces composites. Dans cette optique, plusieurs études pourraient être envisager :

- une étude de la réponse électrique des capteurs à base de composites KBr/NTC à d'autres gaz polluants (NH_3 , CO_2 , CO , etc...). Cela nous renseignerait sur la sélectivité de ces capteurs.
- une étude à l'air libre des caractéristiques des capteurs à base de composites KBr/NTC (réponse électrique, sélectivité, temps caractéristiques) et de l'influence de l'humidité sur ces caractéristiques.
- une étude des caractéristiques des capteurs en fonction de la température pour une évaluation de la température de fonctionnement optimale.
- une analyse de l'effet de la fonctionnalisation sur les caractéristiques des capteurs KBr/NTC (réponse électrique, sélectivité, temps caractéristiques).

Bibliographie

- [1] M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et R. SAITO : Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33:883 – 891, 1995.
- [2] M. BONNISSEL, L. LUO et D. TONDEUR : Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. *Carbon*, 39:2151–2161, 2001.
- [3] R.A. BUERSCHAPER : Thermal and electrical conductivity of graphite and carbon at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 15:452–454, 1944.
- [4] S.V. KIDALOV et F.M SHAKHOV : Thermal conductivity of diamond composites. *Materials*, 2:2467–2495.
- [5] L.R. RADOVIC : *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker, 2004.
- [6] H.W. KROTO, J.R. HEATH, S.C. O'BRIEN, R.F. CURL et R.E. SMALLEY : C₆₀ : buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [7] S. MARGADONNA et K. PRASSIDES : Recent advances in fullerene superconductivity. *Journal of Solid State Chemistry*, 168:639–652, 2002.
- [8] T. HORIKAWA, T. KINOSHITA, K. SUIITO et A. ONODERA : Compressibility measurement of C₆₀ using synchrotron radiation. *Solid State Communications*, 114:121–125, 2000.
- [9] M. MONTHIOUX et V.L. KUZNETSOV : Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ? *Carbon*, 44:1621–1623, 2006.
- [10] W. KRATSCHEMER, L.D. LAMB, K. FOSTIROPOULOS et D.R. HUFFMAN : Solid c₆₀ : A new form of carbon. *Nature*, 347:354–358, 1990.
- [11] S. IIJIMA : Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [12] S. IIJIMA et T. ICHIHASHI : Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 364:737, 1993.
- [13] D.S. BETHUNE, C.H. KIANG, M.S. DE VRIES, G. GORMAN, R. SAVOY, J. VAZQUEZ et R. BEYERS : Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363:605–607, 1993.

- [14] J.W. MINTMIRE, B.I. DUNLAP et C.T. WHITE : Are fullerene tubules metallic? *Physical Review Letters*, 68:631–634, 1992.
- [15] M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et R. SAITO : Carbon fibers based on C_{60} and their symmetry. *Physical Review B*, 45:6234–6242, 1992.
- [16] N. HAMADA, S-I. SAWADA et A. OSHIYAMA : New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68:1579–1581, 1992.
- [17] R. SAITO, M. FUJITA, G. DRESSELHAUS et M.S DRESSELHAUS : Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60:2204–2206, 1992.
- [18] M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et P. AVOURIS : *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties and Applications*. 2001.
- [19] C.T. WHITE et T.N. TODOROV : Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature*, 393:240–241, 1998.
- [20] C. DEKKER : Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, 52:22–28, 1999.
- [21] J-C. CHARLIER, X. BLASE et S. ROCHE : Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics*, 79:677–732, 2007.
- [22] D. MANN, A. JAVEY, J. KONG, Q. WANG et H. DAI : Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable pd ohmic contacts. *Nano Letters*, 3:1541–1544, 2003.
- [23] J. KONG, E. YENILMEZ, T. W. TOMBLER, W. KIM, H. DAI, R.B. LAUGHLIN, L. LIU, C. S. JAYANTHI et S. Y. WU : Quantum interference and ballistic transmission in nanotube electron waveguides. *Physical Review Letters*, 87:106801, 2001.
- [24] P. PONCHARAL, S. FRANK, Z.L. WANG et W.A. DE HEER : Conductance quantization in multiwalled carbon nanotubes. *European Physical Journal D*, 9:77–79, 1999.
- [25] Z. YAO, C.L. KANE et C. DEKKER : High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84:2941–2944, 2000.
- [26] E. POP, D. MANN, J. CAO, Q. WANG, K. GOODSON et H. DAI : Negative differential conductance and hot phonons in suspended nanotube molecular wires. *Physical Review Letters*, 95:155505, 2005.
- [27] S. BERBER, Y-K. KWON et D. TOMANEK : Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84:4613–4616, 2000.
- [28] J. CHE, T. ÇAGIN et W.A. Goddard III : Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 11:65–69, 2000.

- [29] M.A. OSMAN et D. SRIVASTAVA : Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 12:21–24, 2001.
- [30] P. KIM, L. SHI, A. MAJUMDAR et P.L. MCEUEN : Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters*, 87:215502, 2001.
- [31] M. FUJII, X. ZHANG, H. XIE, H. AGO, K. TAKAHASHI, T. IKUTA, H. ABE et T. SHIMIZU : Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 95:065502, 2005.
- [32] J. HONE, M.C. LLAGUNO, N.M. NEMES, A.T. JOHNSON, J.E. FISCHER, D.A. WALTERS, M.J. CASAVANT, J. SCHMIDT et R.E. SMALLEY : Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. *Applied Physics Letters*, 77:666–668, 2000.
- [33] W. YI, L. LU, Z. DIAN-LIN, Z.W. PAN et S.S. XIE : Linear specific heat of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59:R9015–R9018, 1999.
- [34] D.J. YANG, Q. ZHANG, G. CHEN, S.F. YOON, J. AHN, S.G. WANG, Q. ZHOU, Q. WANG et J.Q. LI : Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66:165440, 2002.
- [35] J. HONE, M. WHITNEY, C. PISKOTI et A. ZETTL : Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59:R2514–R2516, 1999.
- [36] H. ZHONG et J.R. LUKES : Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes : Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling. *Physical Review B*, 74:125403, 2006.
- [37] O.L. BLAKSLEE, D.G. PROCTOR, E.J. SELDIN, G.B. SPENCE et T. WENG : Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite. *Journal of Applied Physics*, 41:3373–3382, 1970.
- [38] J.P. LU : Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Physical Review Letters*, 79:1297–1300, 1997.
- [39] T. OZAKI, Y. IWASA et T. MITANI : Stiffness of single-walled carbon nanotubes under large strain. *Physical Review Letters*, 84:1712–1715, 2000.
- [40] Y. NAN et L. VINCENZO : Young’s modulus of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 84:1939–1943, 1998.
- [41] A. SEARS et R.C. BATRA : Macroscopic properties of carbon nanotubes from molecular-mechanics simulations. *Physical Review B*, 69:235406, 2004.
- [42] M.M.J. TREACY, T.W. EBBESEN et J.M. GIBSON : Exceptionally high young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381:678–680, 1996.

- [43] A. KRISHNAN, E. DUJARDIN, T.W. EBBESEN, P.N. YIANILOS et M.M.J. TREACY : Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 58:14013–14019, 1998.
- [44] J-P. SALVETAT, G.A.D. BRIGGS, J-M. BONARD, R.R. BACSA, A.J. KULIK, T. STÖCKLI, N.A. BURNHAM et L. FORRÓ : Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Physical Review Letters*, 82:944–947, 1999.
- [45] J-P. SALVETAT, A.J. KULIK, J-M. BONARD, G.A.D. BRIGGS, T. STÖCKLI, K. MÉTÉNIER, S. BONNAMY, F. BÉGUIN, N.A. BURNHAM et L. FORRÓ : Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 11:161–165, 1999.
- [46] B. LUKIĆ, J.W. SEO, R.R. BACSA, S. DELPEUX, F. BÉGUIN, G. BISTER, A. FONSECA, J.B. NAGY, A. KIS, S. JENEY, A.J. KULIK et L. FORRÓ : Catalytically grown carbon nanotubes of small diameter have a high young's modulus. *Nano Letters*, 5:2074–2077, 2005.
- [47] D.A. WALTERS, L.M. ERICSON, M.J. CASAVANT, J. LIU, D.T. COLBERT, K.A. SMITH et R.E. SMALLEY : Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Applied Physics Letters*, 74:3803–3805, 1999.
- [48] T.W. EBBESEN et P.M. AJAYAN : Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358:220–222, 1992.
- [49] T. GUO, P. NIKOLAEV, A. THESS, D.T. COLBERT et R.E. SMALLEY : Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243:49–54, 1995.
- [50] Yiming. LI, D. MANN, M. ROLANDI, W. KIM, A. URAL, S. HUNG, A. JAVEY, J. CAO, D. WANG, E. YENILMEZ, Q. WANG, J.F. GIBBONS, Y. NISHI et H. DAI : Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced cvd method. *Nano Letters*, 4:317–321, 2004.
- [51] P.C. EKLUND, B.K. PRADHAN, U.J. KIM, Q. XIONG, J.E. FISCHER, A.D. FRIEDMAN, B.C. HOLLOWAY, K. JORDAN et M.W. SMITH : Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser. *Nano Letters*, 2:561–566, 2002.
- [52] R.T.K. BAKER, G.R. GADBSY et S. TERRY : Formation of carbon filaments from catalysed decomposition of hydrocarbons. *Carbon*, 13:245–246, 1975.
- [53] M. JOSÉ-YACAMÁN, M. MIKI-YOSHIDA, L. RENDÓN et J. G. SANTIESTEBAN : Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 62:657–659, 1993.

- [54] C.P. DECK et K. VECCHIO : Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. *Carbon*, 44:267–275, 2006.
- [55] N. INAMI, M.A. MOHAMED, E. SHIKOH et A. FUJIWARA : Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition method. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8:292, 2007.
- [56] E. FLAHAUT, C. LAURENT et A. PEIGNEY : Catalytic cvd synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. *Carbon*, 43:375–383, 2005.
- [57] A.R. BARRON : *Chemistry of Electronic Materials*. CONNEXIONS, 2010.
- [58] C. ZHOU, J. KONG, E. YENILMEZ et H. DAI : Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. *Science*, 290:1552–1555, 2000.
- [59] R. SEIDEL, A.P. GRAHAM, E. UNGER, G.S. DUESBERG, M. LIEBAU, W. STEINHOEGL, F. KREUPL, W. HOENLEIN et W. POMPE : High-current nanotube transistors. *Nano Letters*, 4:831–834, 2004.
- [60] A. BACHTOLD, P. HADLEY, T. NAKANISHI et C. DEKKER : Logic circuits based on carbon nanotubes. *Physica E*, 16:42–46, 2003.
- [61] Z. CHEN, J. APPENZELLER, Y-M. LIN, J. SIPPEN-OAKLEY, A.G. RINZLER, J. TANG, S.J. WIND, P.M. SOLOMON et P. AVOURIS : An integrated logic circuit assembled on a single carbon nanotube. *Science*, 311:1735, 2006.
- [62] E. MINOUX, O. GROENING, K.B.K. TEO, S.H. DALAL, L. GANGLOFF, J-P. SCHNELL, L. HUDANSKI, I.Y.Y. BU, P. VINCENT, P. LEGAGNEUX, G.A.J. AMARATUNGA et W.I. MILNE : Achieving high-current carbon nanotube emitters. *Nano Letters*, 5:2135–2138, 2005.
- [63] M. TERRONES : Science and technology of the twenty-first century : Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33:419–501, 2003.
- [64] A.C. DILLON, K.M. JONES, T.A. BEKKEDAHL, C.H. KIANG, D.S. BETHUNE et M.J. HEBEN : Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386:377–379, 1997.
- [65] U.S. DOE Hydrogen Program Review. *Hydrogen storage in carbon single-wall nanotube*. A.C. Dillon, K.E.H. Gilbert, P.A. Parilla, J.L. Alleman, 2002.
- [66] M. HIRSCHER, M. BECHER, M. HALUSKA, U. DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, A. QUINTEL, G.S. DUESBERG, Y-M. CHOI, P. DOWNES, M. HULMAN, S. ROTH, I. STEPANEK et

- P. BERNIER : Hydrogen storage in sonicated carbon materials. *Applied Physics A*, 72:129–132, 2001.
- [67] A. CHAMBERS, C. PARK, R.T.K. BAKER et N.M. RODRIGUEZ : Hydrogen storage in graphite nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B*, 102:X–4256, 1998.
- [68] E. FRACKOWIAK et F. BÉGUIN : Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, 40:1775–1787, 2002.
- [69] R.A. DiLEO, A. CASTIGLIA, M.J. GANTER, R.E. ROGERS, C.D. CRESS, R.P. RAFFAELLE et B.J. LANDI : Enhanced capacity and rate capability of carbon nanotube based anodes with titanium contacts for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 4:6121–6131, 2010.
- [70] C.L. CHEUNG, J.H. HAFNER et C.M. LIEBER : Carbon nanotube atomic force microscopy tips : Direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97:3809–3813, 2000.
- [71] O. KUZMYCH, B.L. ALLEN et A. STAR : Carbon nanotube sensors for exhaled breath components. *Nanotechnology*, 18:375502, 2007.
- [72] K. BESTEMAN, J.O. LEE, F.G.M. WIERTZ, H.A. HEERING et C. DEKKER : Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Letters*, 3:727–730, 2003.
- [73] D. CHUNFENG, Z. XUOXI, M. YANXIA et W. DEZUN : Fabrication of aluminum matrix composite reinforced with carbon nanotubes. *Rare Metals*, 26:450–455, 2007.
- [74] T. LAHA, A. AGARWAL, T. MCKECHNIE et S. SEAL : Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Materials Science and Engineering A*, 381:249–258, 2004.
- [75] T. LAHA, Y. CHEN, D. LAHIRI et A. AGARWAL : Tensile properties of carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite fabricated by plasma spray forming. *Composites Part A*, 40:589–594, 2009.
- [76] S.I. CHA, K.T. KIM, S.N. ARSHAD, C.B. MO et S.H. HONG : Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing. *Advanced Materials*, 17:1377–1381, 2005.
- [77] S.R. BAKSHI, D. LAHIRI et A. AGARWAL : Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review. *International Materials Reviews*, 55:41–64, 2010.

- [78] G-D. ZHAN, J.D. KUNTZ, J. WAN et A.K. MUKHERJEE : Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites. *Nature Materials*, 2:38–42, 2003.
- [79] A. PEIGNEY, F.L. GARCIA, C. ESTOURNÈS, A. WEIBEL et C. LAURENT : Toughening and hardening in double-walled carbon nanotube/nanostructured magnesia composites. *Carbon*, 48:1952–1960, 2010.
- [80] E. FLAHAUT, A. PEIGNEY, C. LAURENT, C. MARLIÈRE, F. CHASTEL et A. ROUSSET : Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites : Microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. *Acta Materialia*, 48:3803–3812, 2000.
- [81] K. AHMAD et W. PAN : Dramatic effect of multiwalled carbon nanotubes on the electrical properties of alumina based ceramic nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 69:1016–1021, 2009.
- [82] S. RUL, F. LEFÈVRE-SCHLICK, E. CAPRIA, C. LAURENT et A. PEIGNEY : Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. *Acta Materialia*, 52:1061–1067, 2004.
- [83] P.J.F. HARRIS : Carbon nanotube composites. *International Materials Reviews*, 49:31–43, 2004.
- [84] M. CADEK, J.N. COLEMAN, V. BARRON, K. HEDICKE et W.J. BLAU : Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites. *Applied Physics Letters*, 81:5123–5125, 2002.
- [85] K.P. RYAN, M. CADEK, V. NICOLOSI, S. WALKER, M. RUETHER, A. FONSECA, J.B. NAGY, W.J. BLAU et J.N. COLEMAN : Multiwalled carbon nanotube nucleated crystallization and reinforcement in poly (vinyl alcohol) composites. *Synthetic Metals*, 156:332–335, 2006.
- [86] D. QIAN, E.C. DICKEY, R. ANDREWS et T. RANTELL : Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters*, 76:2868–2870, 2000.
- [87] R. HAGGENMUELLER, W. ZHOU, J.E. FISCHER et K.I. WINEY : Production and characterization of polymer nanocomposites with highly aligned single-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3:105–110, 2003.
- [88] R. HAGGENMUELLER, F. DU, J.E. FISCHER et K.I. WINEY : Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites. *Polymer*, 47:2381–2388, 2006.

- [89] C.A. MARTIN, J.K.W. SANDLER, M.S.P. SHAFFER, M-K. SCHWARZ, W. BAUHOFFER, K. SCHULTE et A.H. WINDLE : Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 64:2309–2316, 2004.
- [90] J.K.W. SANDLER, J.E. KIRK, I.A. KINLOCH, M.S.P. SHAFFER et A.H. WINDLE : Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer*, 44:5893–5899, 2003.
- [91] W. BAUHOFFER et J. Z. KOVACS : A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69:1486–1498, 2009.
- [92] S. OGAWA, K. MORI, H. NATSUHARA, T. OHASHI, R. SAKAKIYAMA, T. ITOH, N. YOSHIDA, S. NONOMURA, M. FUKAWA et K. SATO : Optical properties of TiO₂ thin films estimated by photothermal deflection spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 74:863–865, 2003.
- [93] B. BONNO, J.L. LAPORTE et R. TASCÓN D'LEÓN : Measurement of thermal properties of gases using an open photoacoustic cell as a sensor. *Review of Scientific Instruments*, 76:096104, 2005.
- [94] S. DELENCLOS, D. DADARLAT, N. HOURIEZ, S. LONGUEMART, C. KOLINSKY et A. HADJ SAHRAOUI : On the accurate determination of thermal diffusivity of liquids by using the photopyroelectric thickness scanning method. *Review of Scientific Instruments*, 78:024902, 2007.
- [95] D. FOURNIER, C. BOCCARA, A. SKUMANICH et N.M. AMER : Photothermal investigation of transport in semiconductors : Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, 59:787–795, 1986.
- [96] D. SHAUGHNESSY et A. MANDELIS : Carrier-density-wave transport property depth profilometry using spectroscopic photothermal radiometry of silicon wafers ii : Experimental and computational aspects. *Journal of Applied Physics*, 93:5244–5250, 2003.
- [97] J.E. de ALBUQUERQUE, W.L.B. MELO et R.M. FARIA : Study of optical absorption differences of doped polyaniline films by photothermal spectroscopies. *Applied Physics A*, 89:165–172, 2007.
- [98] C. BARBERO, R. KOTZ et O. HAAS : Differential photothermal deflection spectroscopy (dpds). a technique to study electrochromism of synthetic metals. *Synthetic Metals*, 101:170–170, 1999.

- [99] A. OCARIZ, A. SANCHEZ-LAVEGA et A. SALAZAR : Photothermal study of subsurface cylindrical structures. i. theory. *Journal of Applied Physics*, 81:7552–7560, 1997.
- [100] A.A. HEMIDA, S. ABDALLA, A.F. HASSAN, S. NEGM et H. TALAAT : Theoretical treatment for photothermal depth profile of subsurface defects in opaque solids. *Review of Scientific Instruments*, 74:474–478, 2003.
- [101] S. DELENCLOS, A. Hadj SAHRAOUI, J-M. BUISINE, M. BENMOUNA, C. KOLINSKY et U. MASCHKE : Photopyroelectric measurements of thermal parameters over phase transitions in polymer/liquid crystals systems. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 410:163–170, 2004.
- [102] D. DADARLAT, D. CHICEA, N. HOURIEZ, S. DELENCLOS, S. LONGUEMART et A. Hadj SAHRAOUI : Alternative photopyroelectric detection method of phase transitions in ferroelectric materials. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, 3:323–325, 2009.
- [103] D. ALMOND et P. PATEL : *Photothermal Science and Techniques*. Chapman and Hall, 1996.
- [104] A. MANDELIS : Photothermal applications to the thermal analysis of solids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 37:1065–1101, 1991.
- [105] A. ROSENCWAIG et A. GERSHO : Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47:64–69, 1976.
- [106] A. ROSENCWAIG : Photoacoustic spectroscopy of solids. *Ultrason Symp Proc Phoenix Ariz*, pages 337–343, 1977.
- [107] N.F. LEITE et L.C.M. MIRANDA : Thermal property measurements of liquid samples using photoacoustic detection. *Review of Scientific Instruments*, 63:4398–4402, 1992.
- [108] A. PINTO NETO, H. VARGAS, N.F. LEITE et L.C.M. MIRANDA : Photoacoustic investigation of semiconductors : Influence of carrier diffusion and recombination in PbTe and Si. *Physical Review B*, 40:3924–3930, 1989.
- [109] W. JACKSON et N.M. AMER : Piezoelectric photoacoustic detection : Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, 51:3343–3353, 1980.
- [110] J. ZAKRZEWSKI, F. FIRSZT, S. LEGOWSKI, H. MECZYNSKA, M. PAWLAK et A. MARASEK : Piezoelectric and pyroelectric study of $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ mixed crystals. *Review of Scientific Instruments*, 74:566–568, 2003.
- [111] A.C. BOCCARA, D. FOURNIER et J. BADOZ : Thermo-optical spectroscopy : Detection by the "mirage effect". *Applied Physics Letters*, 36:130–132, 1980.

- [112] J.C. MURPHY et L.C. AAMODT : Photothermal spectroscopy using optical beam probing : Mirage effect. *Journal of Applied Physics*, 51:4580–4588, 1980.
- [113] M. BERTOLOTTI, G.L. LIAKHOU, R. LI VOTI, S. PAOLONI et C. SIBILIA : Analysis of the photothermal deflection technique in the surface reflection scheme : Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, 83:966–982, 1998.
- [114] C. GROVER, J. WETSEL et S.A. STOTTS : Absolute measurement of optical attenuation. *Applied Physics Letters*, 42:931–933, 1983.
- [115] F. SAADALLAH, L. ATTIA, S. ABROUG et N. YACOUBI : Photothermal investigations of thermal and optical properties of liquids by mirage effect. *Sensors and Actuators, A*, 138:335–340, 2007.
- [116] A. MANDELIS et M.M. ZVER : Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. *Journal of Applied Physics*, 57:4421–4430, 1985.
- [117] R. SANTOS et L.C.M. MIRANDA : Theory of the photothermal radiometry with solids. *Journal of Applied Physics*, 52:4194–4198, 1981.
- [118] T. IKARI, A. SALNICK et A. MANDELIS : Theoretical and experimental aspects of three-dimensional infrared photothermal radiometry of semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 85:7392–7397, 1999.
- [119] A.G. BELL : On the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science*, 20:305–324, 1880.
- [120] J. TYNDALL : *Proc. R. Soc. London*, 307:31, 1881.
- [121] W. C. RONTGEN : *Philos. Mag*, 11:308, 1881.
- [122] G. ROUSSET, F. CHARBONNIER et F. LEPOUTRE : Influence of radiative and convective transfers in a photothermal experiment. *Journal of Applied Physics*, 56:2093–2096, 1984.
- [123] N. ÖZISIK : *Heat conduction*. 1993.
- [124] J.A. BALDERAS-LÓPEZ : Measurements of the thermal effusivity of transparent liquids by means of a photopyroelectric technique. *Revista Mexicana de Física*, 49:353–357, 2003.
- [125] J.A. BALDERAS-LÓPEZ et A. MANDELIS : Thermal diffusivity measurements in the photoacoustic open-cell configuration using simple signal normalization techniques. *Journal of Applied Physics*, 90:2273–2279, 2001.

- [126] J.O. PESSOA, C.L. CESAR, N.A. PATEL, H. VARGAS, C.C. GHIZONI et L.C.M. MIRANDA : Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids. *Journal of Applied Physics*, 59:1316–1318, 1986.
- [127] D.R. LIDE : *Handbook of Chemistry and Physics*. 78 édition, 1998.
- [128] Michaël. DEPRIESTER : *Étude de composites à base de nanotubes de carbone par la radiométrie photothermique infrarouge*. Thèse de doctorat, Université de Littoral Côte d'Opale, 2007.
- [129] A. Hadj SAHRAOUI, S. LONGUEMART, D. DADARLAT, S. DELENCLOS, C. KOLINSKY et J. M. BUISINE : Analysis of the photopyroelectric signal for investigating thermal parameters of pyroelectric materials. *Review of Scientific Instruments*, 74:618–620, 2003.
- [130] F. DU, C. GUTHY, T. KASHIWAGI, J.E. FISCHER et K.I. WINEY : An infiltration method for preparing single-wall nanotube/epoxy composites with improved thermal conductivity. *Journal of Polymer Science Part B*, 44:1513–1519, 2006.
- [131] M.J. BIERCUK, M.C. LLAGUNO, M. RADOSAVLJEVIC, J.K. HYUN, A.T. JOHNSON et J.E. FISCHER : Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied Physics Letters*, 80:2767–2769, 2002.
- [132] X. YUNSHENG, R. GUNAWIDJAJA et A-M. BECKRY : Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer-matrix composites. *Composites Part A*, 37:114–121, 2006.
- [133] C.H. LIU, H. HUANG, Y. WU et S.S. FAN : Thermal conductivity improvement of silicone elastomer with carbon nanotube loading. *Applied Physics Letters*, 84:4248–4250, 2004.
- [134] S.C. SWEETMAN, éditeur. *Martindale : The Complete Drug Reference*. Pharmaceutical Press, 36 édition, 2009.
- [135] E.J. RALPH, F.R. SIDNEY, G.A. GEOFFREY et R.A. NORMAN : *The Manual of Photography*. Focal Press, 9 édition, 2000.
- [136] M. DEPRIESTER, A. Hadj SAHRAOUI, P. HUS et F. ROUSSEL : Transport properties in heterogeneous compacted granular media made of carbon nanotubes and potassium bromide. *Applied Physics Letters*, 94:231910, 2009.
- [137] S.S. BALLARD, K.A. MCCARTHY et W.C. DAVIS : A method for measuring the thermal conductivity of small samples of poorly conducting materials such as optical crystals. *Review of Scientific Instruments*, 21:905–907, 1950.
- [138] J. HONE, M. WHITNEY, C. PISKOTI et A. ZETTL : Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103:2498–2499, 1999.

- [139] W.T. HONG et N.H. TAI : Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 17:1577–1581, 2008.
- [140] C.W. NAN, G. LIU, Y. LIN et M. LI : Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters*, 85:3549–3551, 2004.
- [141] Y. CHALOPIN, S. VOLZ et N. MINGO : Upper bound to the thermal conductivity of carbon nanotube pellets. *Journal of Applied Physics*, 105:084301, 2009.
- [142] Q. HUANG, L. GAB, Y. LIU et J. SUN : Sintering and thermal properties of multiwalled carbon nanotube-BaTiO₃ composites. *Journal of Materials Chemistry*, 15:1995–2001, 2005.
- [143] A. MUKHOPADHYAY, G. OTIENO, B.T.T. CHU, A. WALLWORK, M.L.H. GREEN et R.I. TODD : Thermal and electrical properties of aluminoborosilicate glass-ceramics containing multiwalled carbon nanotubes. *Scripta Materialia*, In Press, Corrected Proof:–, 2011.
- [144] W.H. SOMERTON : *Thermal properties and Temperature Related Behavior for Rock/Fluid Systems*. Elsevier, New York, 1992.
- [145] S. MO, P. HU, J. CAO, Z. CHEN, H. FAN et F. YU : Effective thermal conductivity of moist porous sintered nickel material. *International Journal of Thermophysics*, 27:304–313, 2006.
- [146] AURANGZEB et A. MAQSOOD : Modeling of the effective thermal conductivity of consolidated porous media with different saturants : A test case of gabbro rocks. *International Journal of Thermophysics*, 28:1371–1386, 2007.
- [147] R. SINGH et H.S. KASANA : Computational aspects of effective thermal conductivity of highly porous metal foams. *Applied Thermal Engineering*, 24:1841–1849, 2004.
- [148] K. HATA : Super-growth method for carbon nanotubes synthesis. *Journal of the Surface Science Society of Japan*, 28:104–110, 2007.
- [149] O. CHAUVET, J.M. BENOIT et B. CORRAZE : Electrical, magneto-transport and localization of charge carriers in nanocomposites based on carbon nanotubes. *Carbon*, 42:949–952, 2004.
- [150] L. GAO, X. ZHOU et Y. DING : Effective thermal and electrical conductivity of carbon nanotube composites. *Chemical Physics Letters*, 434:297–300, 2007.
- [151] S. WEN et D.D.L. CHUNG : Double percolation in the electrical conduction in carbon fiber reinforced cement-based materials. *Carbon*, 45:263–267, 2007.

- [152] D.K. SCHRODER : *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, 1998.
- [153] S.H. MUNSON-McGEE : Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network. *Physical Review B*, 43:3331–3336, 1991.
- [154] A. MOISALA, Q. LI, I.A. KINLOCH et A.H. WINDLE : Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 66:1285–1288, 2006.
- [155] M. BOZLAR, D. HE, J. BAI, Y. CHALOPIN, N. MINGO et S. VOLZ : Carbon nanotube microarchitectures for enhanced thermal conduction at ultralow mass fraction in polymer composites. *Advanced Materials*, 22:1654–1658, 2010.
- [156] R.L. GROB et E.F. BARRY : *MODERN PRACTICE OF GAS CHROMATOGRAPHY*. John Wiley & Sons, 4nd édition, 2004.
- [157] G.R. LIMA, M.S. STHEL, M.G. DA SILVA, D.U.S. SCHRAMM, M.P.P. DE CASTRO et H. VARGAS : Photoacoustic spectroscopy of CO₂ laser in the detection of gaseous molecules. *Journal of Physics : Conference Series*, 274, 2011.
- [158] D. FOURNIER, A.C. BOCCARA, N.M. AMER et R. GERLACH : Sensitive in situ trace-gas detection by photothermal deflection spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 37:519–521, 1980.
- [159] B.L. ZIMMERING et A.C. BOCCARA : Applications of a compact photothermal-deflection-based setup for trace-gas detection in real-time in situ environmental monitoring and chemical analysis. *Applied Optics*, 36:3188–3194, 1997.
- [160] C. CHRISTOFIDES et A. MANDELIS : Operating characteristics and comparison of photopyroelectric and piezoelectric sensors for trace hydrogen gas detection. I. development of a new photopyroelectric sensor. *Journal of Applied Physics*, 66:3975–3985, 1989.
- [161] C. CHRISTOFIDES, A. MANDELIS, J. RAWSKI et S. REHM : Photopyroelectric detection of hydrogen/oxygen mixtures. *Review of Scientific Instruments*, 64:3563–3571, 1993.
- [162] M. MUNIDASA et A. MANDELIS : Purely thermal wave based nonchemical photopyroelectric gas sensor : Application to hydrogen. *Review of Scientific Instruments*, 65:1978–1982, 1994.
- [163] M. MUNIDASA, A. MANDELIS, A. KATZ, D.V. DO et V.K. LUONG : Characterization of a purely thermal wave based photopyroelectric gas sensor for hydrogen detection. *Review of Scientific Instruments*, 65:1983–1987, 1994.

- [164] J.K. ABRAHAM, B. PHILIP, A. WITCHURCH, V.K. VARADAN et C.C. REDDY : A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor. *Smart Materials and Structures*, 13:1045, 2004.
- [165] N.V. HIEU, N.Q. DUNG, P.D. TAM, T.T. et N.D. CHIEN : Thin film polypyrrole/SWCNTs nanocomposites-based NH₃ sensor operated at room temperature. *Sensors and Actuators B*, 140:500–507, 2009.
- [166] Q. CHANG, K. ZHAO, X. CHEN, M. LI et J. LIU : Preparation of gold/polyaniline/multiwall carbon nanotube nanocomposites and application in ammonia gas detection. *Journal of Materials Science*, 43:5861–5866, 2008.
- [167] G. ROUSSET, F. LEPOUTRE et L. BERTRAND : Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *Journal of Applied Physics*, 54:2383–2391, 1983.
- [168] P.G. COLLINS, K. BRADLEY, M. ISHIGAMI et A. ZETTL : Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 287:1801–1804, 2000.
- [169] J. KONG, N.R. FRANKLIN, C. ZHOU, M.G. CHAPLINE, S. PENG, K. CHO et H. DAI : Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287:622–625, 2000.
- [170] G. KOROTCENKOV : Metal oxides for solid-state gas sensors : What determines our choice? *Materials Science and Engineering : B*, 139:1–23, 2007.
- [171] H. BAI et G. SHI : Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors*, 7:267–307, 2007.
- [172] J.A. ROBINSON, E.S. SNOW et F.K. PERKINS : Improved chemical detection using single-walled carbon nanotube network capacitors. *Sensors and Actuators A*, 135:309–314, 2007.
- [173] E.S. SNOW et F.K. PERKINS : Capacitance and Conductance of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Chemical Vapors. *Nano Letters*, 5:2414–2417, 2005.
- [174] M.H. ERVIN, A.M. DORSEY et N.M. SALAETS : Hysteresis contributions to the apparent gate pulse refreshing of carbon nanotube based sensors. *Nanotechnology*, 20, 2009.
- [175] Y.W. CHANG, J.S. OH, S.H. YOO, H.H. CHOI et K.H. YOO : Electrically refreshable carbon-nanotube-based gas sensors. *Nanotechnology*, 18, 2007.
- [176] L. VALENTINI, F. MERCURI, I. ARMENTANO, C. CANTALINI, S. PICOZZI, L. LOZZI, S. SANTUCCI, A. SGAMELLOTTI et J. M. KENNY : Role of defects on the gas sensing properties of carbon nanotubes thin films : experiment and theory. *Chemical Physics Letters*, 387:356–361, 2004.

- [177] A. GOLDONI, L. PETACCIA, S. LIZZIT et R. LARCIPRETE : Sensing gases with carbon nanotubes : A review of the actual situation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22:013001, 2010.
- [178] A. GOLDONI, L. PETACCIA, L. GREGORATTI, B. KAULICH, A. BARINOV, S. LIZZIT, A. LAURITA, L. SANGALETTI et R. LARCIPRETE : Spectroscopic characterization of contaminants and interaction with gases in single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 42:2099–2112, 2004.
- [179] Y. SUN et H.H. WANG : Electrodeposition of Pd nanoparticles on single-walled carbon nanotubes for flexible hydrogen sensors. *Applied Physics Letters*, 90:213107, 2007.
- [180] R. LARCIPRETE, S. LIZZIT, L. PETACCIA et A. GOLDONI : NO₂ decomposition on Rh clusters supported on single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 88(24):243111, 2006.
- [181] H. CHANG, J.D. LEE, S.M. LEE et Y.H. LEE : Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79:3863–3865, 2001.
- [182] F. VILLALPANDO-PAEZ, A.H. ROMERO, E. MUNOZ-SANDOVAL, L.M. MARTINEZ, H. TERRONES et M. TERRONES : Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 386:137–143, 2004.
- [183] L. MAHDAVIAN et M. MONAJJEMI : Alcohol sensors based on swnt as chemical sensors : Monte carlo and langevin dynamics simulation. *Microelectronics Journal*, 41:142–149, 2010.
- [184] C.K. LIU, M.W. HUANG, J.M. WU et H.C. SHIH : Effect of plasma modification of single wall carbon nanotubes on ethanol vapor sensing. *Diamond and Related Materials*, 19:981–987, 2010.
- [185] A. ZAHAB, L. SPINA, P. PONCHARAL et C. MARLIÈRE : Water-vapor effect on the electrical conductivity of a single-walled carbon nanotube mat. *Physical Review B*, 62:10000–10003, 2000.
- [186] C.K. LIU, J.M. WU et H.C. SHIH : Application of plasma modified multi-wall carbon nanotubes to ethanol vapor detection. *Sensors and Actuators B*, 150:641–648, 2010.
- [187] S.M. CHO, Y.J. KIM, Y.S. KIM, Y. YANG et S.C. HA : The application of carbon nanotube-polymer composite as gas sensing materials. In *Sensors. Proceedings of IEEE*, volume 2, pages 701–704, 2004.
- [188] E.L. CORRAL, H. WANG, J. GARAY, Z. MUNIR et E.V. BARRERA : Effect of single-walled carbon nanotubes on thermal and electrical properties of silicon nitride

- processed using spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 31:391–400, 2011.
- [189] T. UEDA, S. KATSUKI, K. TAKAHASHI, H.A. NARGES, T. IKEGAMI et F. MITSUGI : Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature. *Diamond and Related Materials*, 17:1586–1589, 2008.
- [190] I. LANGMUIR : The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361–1403, 1918.