HAL
open science

Fibres obtenues à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés : élaboration et propriétés

Nicolas Debski

▶ **To cite this version:**

Nicolas Debski. Fibres obtenues à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés : élaboration et propriétés. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112388 . tel-01133719v2

HAL Id: tel-01133719

https://theses.hal.science/tel-01133719v2

Submitted on 7 Mar 2015

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE N°470 :
CHIMIE PARIS SUD

Laboratoire : Laboratoire Francis Perrin, CEA-CNRS URA2453

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline
Chimie

par

Nicolas DEBSKI

Fibres obtenues à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés : élaboration et propriétés

Directeur de thèse :	Martine MAYNE-L'HERMITE	Chercheuse (CEA, Saclay)
Encadrant de thèse :	Mathieu PINAULT	Chercheur (CEA, Saclay)

Date de soutenance : 09/12/2014

Composition du jury :

Rapporteurs :	Brigitte VIGOLO-GREFFIER	Chercheuse (Institut Jean Lamour, Nancy)
	Wolfgang MASER	Senior scientist (Instituto de Carboquímica, Zaragoza)
Examinateurs :	Hynd REMITA	Chercheuse (Université Paris Sud, Orsay, France)
	Marc DUBOIS	Professeur (Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand)
	Cécile ZAKRI	Professeur (Université de Bordeaux, CRPP, Pessac)
	Martine MAYNE-L'HERMITE	Chercheuse (LFP, CEA-CNRS, Saclay)
Membres invités :	Mathieu PINAULT	Chercheur (LFP, CEA-CNRS, Saclay)
	Soraya AMMI	Ingénieur (RTE, Paris)

A mes parents, ma sœur

A ma chérie

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier Cécile Reynaud, chef du groupe Edifices Nanométriques, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et m'avoir épaulé tout au long de cette thèse, aussi bien au niveau matériel que scientifique.

Je remercie Martine Mayne-L'Hermite, ma directrice de thèse, ainsi que Mathieu Pinault pour leur encadrement exemplaire tout au long de ces trois années de thèse. Merci à vous pour vos précieux conseils, votre confiance en moi, votre disponibilité que j'ai su exploiter intensivement et nos réunions « électriques », qui ont toujours été productives.

Je remercie Soline Allard pour son aide dans ce projet et notamment sur la partie dispersion des nanotubes de carbone.

Je remercie RTE (Réseau de Transport d'Electricité) pour son support financier au cours de cette thèse.

Je tiens à remercier Brigitte Vigolo et Wolfgang Masser pour avoir accepté d'être rapporteur de mon manuscrit de thèse. Je remercie également les autres membres du jury, Marc Dubois, Cécile Zakri et Hynd Remita, présidente du jury, pour avoir accepté de juger mes travaux et pour le débat enrichissant lors de ma soutenance de thèse.

Je remercie nos collaborateurs du CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal) pour la partie concernant l'élaboration des fibres par coagulation. Merci à Philippe Poulin et Cécile Zakri pour leurs conseils et leur disponibilité. Merci à Ahmed Bentaleb pour les analyses par DRX de mes fibres composites et enfin, je remercie Wilfrid Neri pour son aide précieuse sur la fileuse et sa bonne humeur qui ont rendu mon séjour au CRPP haut en couleur.

Je remercie Mickael Bouhier pour m'avoir formé sur le spectromètre Raman et pour sa disponibilité.

Je remercie mon collègue de bureau Jonathan Bouillonnec alias « *Johnny Bigoude* », pour les bons moments passés ensemble durant ces trois années, notamment pour nos stimulations cérébrales à base de *Max Boublil*, élément indispensable à l'avancement de nos travaux respectifs !

Je remercie également Stéphanie Patel alias « *La Prêtresse* », déesse de tous les thésards du laboratoire, pour les bons moments passés ensemble, ainsi que pour ton rôle d'agence matrimoniale. Merci aussi pour toutes les figurines kinder que tu as bien voulu me céder après de longues négociations !

Je remercie l'ensemble des personnes de l'équipe NTteam, Olivier D., Mélanie, Jérémy, Emeline, Gwenaël, Phuong, Thomas, Nadège, pour leur bonne humeur et les bons moments passés ensemble, mais surtout n'oubliez pas : on mange à 12 h !

Je remercie les autres membres du laboratoire Edifices Nanométriques, William, Sarah, Briac, Harold, Xi, Julien, Yourri, Virginie, Aurélie, Yann, Olivier S., Dominique et Henri, pour leur aide et leur bonne humeur.

Je remercie Véronique Gerezcy et Jacqueline Bandura, anciennes secrétaires du « SPAM », pour m'avoir épaulé dans les diverses démarches administratives.

Je remercie mes collègues du forum « *Carnessonne* » avec qui j'ai pu me vider la tête au bord de l'eau durant ces trois années de thèse.

Enfin, je remercie Carla, ma compagne, qui est entrée dans ma vie au courant de cette thèse et qui m'a toujours soutenu notamment durant la phase de rédaction.

Table des Matières

Introduction générale 7

Chapitre 1 : Etat de l'art 11

1.1 Introduction 13

1.2 Les nanotubes de carbone 13

1.2.1 Présentation 13

1.2.2 Morphologie et structure des nanotubes de carbone 15

1.2.3 Synthèse des nanotubes de carbone 16

1.2.4 Propriétés des nanotubes de carbone 18

1.3 Dispersion des nanotubes de carbone 20

1.3.1 Individualisation des NTC par application d'une énergie mécanique 20

1.3.2 Stabilisation des NTC en suspension 26

1.4 Procédé de préparation de fibres à base de NTC 30

1.4.1 Fibres élaborées par voie humide 30

1.4.2 Fibres élaborées par voie sèche 35

1.4.3 Fibres élaborées à partir de la phase gazeuse 42

1.5 Propriétés et applications des fibres à base de NTC 43

1.5.1 Propriétés mécaniques et électriques des fibres à base de NTC 43

1.5.2 Applications potentielles de ces fibres 51

1.6 Bilan et conclusion 54

1.7 Références 56

Chapitre 2 : Techniques expérimentales 73

2.1 Introduction 75

2.2 Synthèse de NTC alignés par CVD d'aérosol assistée catalytiquement 75

2.2.1 Principe 75

2.2.2 Dispositif expérimental et protocole de synthèse 75

2.3 Dispersion des NTC en milieu aqueux 77

2.3.1 Les agents tensio-actifs employés 77

2.3.2 Protocole de préparation des suspensions 78

2.4 Elaboration des fibres par voie humide dans un bain de coagulation statique 79

2.5 Techniques de caractérisation 82

2.5.1 Microscopie optique (MO) 82

2.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 84

2.5.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 85

2.5.4 Spectroscopie Raman 86

2.5.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible 88

2.5.6 Diffraction des rayons X (DRX) 91

2.5.7 Analyse thermogravimétrique (ATG) 93

2.5.8 Mesure des propriétés mécaniques des fibres 94

2.5.9 Mesure des propriétés électriques des fibres 96

2.6 Références 97

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de nanotubes de carbone alignés 101

3.1 Introduction et motivations 103

3.2 Synthèse et caractérisation de tapis de NTC alignés en vue d'obtenir des fibres par voie sèche 103

3.2.1 Synthèses sous hydrogène 104

3.2.2 Synthèse à partir de différents précurseurs carbonés 109

3.2.3 Synthèse de tapis double couche 112

3.2.4 Synthèse de NTC avec une taille de réacteur différente 117

3.2.5 Conclusion 121

3.3 Synthèse et caractérisation de NTC alignés pour l'élaboration de suspensions 122

3.3.1 Synthèse de NTC présentant un diamètre externe moyen de 40 nm 123

3.3.2 Synthèse de NTC présentant un diamètre externe moyen de 25 nm 126

3.3.3 Amélioration de la structure des NTC par recuit thermique 135

3.3.4 Conclusion 136

3.4 Conclusion 137

3.5 Références 138

Chapitre 4 : Préparation de suspensions contenant des NTC de longueurs variables 141

4.1 Introduction et motivations 143

4.2 Méthodologie de contrôle de l'évolution de l'état de dispersion.....143

4.3 Préparation de suspensions contenant des NTC courts 145

4.3.1 Etude de l'influence du diamètre des NTC sur l'état de dispersion 145

4.3.2 Etude de l'influence de la structure des NTC sur l'état de dispersion .. 151

4.3.3 Effet de la concentration en NTC sur la dispersion 157

4.3.4 Conclusion 159

4.4 Préparation de suspensions contenant des NTC longs 160

4.4.1 Phase de pré-dispersion par cycles de gel/dégel 161

4.4.2 Evaluation de l'efficacité de la pré-dispersion par cycles de gel/dégel sur la dispersion par ultrasons..... 167

4.4.3 Effet de la nature du tensio-actif sur la dispersion des NTC 171

4.4.4 Effet de la longueur et de l'organisation initiale des NTC sur la dispersion 178

4.5 Conclusion 184

4.6 Références 185

Chapitre 5 : Elaboration de fibres par coagulation et mesure des propriétés 189

5.1 Introduction et motivations 191

5.2 Préparation des suspensions aqueuses de NTC/PVA 191

5.3 Elaboration et propriétés physico-chimiques des fibres.....194

5.3.1 Elaboration des fibres 194

5.3.2 Morphologie des fibres 195

5.3.3 Composition des fibres 196

5.3.4 Orientation des chaines de PVA et des NTC dans la fibre 199

5.4 Propriétés électriques des fibres.....202

5.4.1 Effet de la concentration en NTC dans la fibre sur les propriétés électriques 202

5.4.2 Effet du traitement thermique sur les propriétés électriques des fibres. 207

5.4.3 Conclusion sur les propriétés électriques des fibres 213

5.5 Propriétés mécaniques des fibres **214**

5.6 Conclusion **217**

5.7 Référence **218**

Conclusion générale et perspectives **223**

Annexes **227**

Abréviations

ATG : Analyse Thermogravimétrique.
CMC : Concentration Micellaire Critique.
CVD (Chemical Vapor Deposition) : dépôt chimique en phase gazeuse.
DRX : Diffraction des Rayons X.
MEB : Microscopie Electronique à Balayage.
MET : Microscopie Electronique en Transmission.
MO : Microscopie Optique.
MWNT (Multi-Walled Nanotube) : nanotube de carbone multi-feuillets.
NTC : Nanotube de Carbone.
PVA : Alcool PolyVinylique.
SC : Cholate de Sodium.
SDC : Désoxycholate de Sodium.
SDS : Dodécylsulfate de Sodium.
SWNT (Single-Walled Nanotube) : nanotube de carbone mono-feuillet.
US : Ultrasons
VdW : Van der Waals.

Introduction générale

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des nano-objets tubulaires dont le diamètre est nanométrique et dont la longueur peut atteindre plusieurs millimètres. Ils sont constitués d'atomes de carbone hybridés sp^2 et organisés en réseau hexagonal leur conférant des propriétés mécaniques, électriques et thermiques exceptionnelles. Les NTC sont majoritairement synthétisés par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) assisté catalytiquement procédé reconnu industriellement car facile de mise en œuvre et permettant une production en grande quantité. A l'issue de la synthèse, les NTC se présentent généralement soit sous forme enchevêtrée, soit sous forme alignée à l'image d'un tapis brosse.

De nombreuses études visent à tirer profit des propriétés remarquables des NTC en les intégrant à des matériaux ou en préparant des dispositifs utilisables pour des applications variées (capteurs, supercondensateurs, matériaux structuraux, ...). Les fibres à base de NTC constituent un exemple représentatif de ces développements. En effet, leurs propriétés électriques et mécaniques qui dépendent du procédé d'élaboration permettent d'envisager différents domaines applicatifs tels que les textiles fonctionnels, les capteurs et les actionneurs, les éléments conducteurs, ... L'élaboration des fibres à base de NTC est réalisée principalement selon deux voies : la voie humide développée en 2000 au CRPP et qui consiste en la coagulation d'une suspension de NTC, et la voie sèche, mise en œuvre pour la première fois en 2002, et qui repose sur l'étirage d'un tapis de NTC verticalement alignés pour former une fibre. Dans le premier cas, les fibres obtenues sont le plus souvent des fibres composites contenant un polymère et des NTC alors que dans le second cas il s'agit de fibres constituées seulement de NTC. De par leur composition, les deux types de fibres sont intéressants car ils sont complémentaires du point de vue de leurs propriétés. En effet, indépendamment du procédé de filage, les niveaux de conductivité électrique d'une fibre contenant 100 % de NTC sont généralement supérieurs à 100 S/cm alors que pour une fibre composite il s'agit au mieux de quelques dizaines de S/cm. De plus, les fibres contenant 100 % de NTC et les fibres composites traitées post-filage permettent d'obtenir un module de Young et une ténacité élevés, malgré une contrainte à la rupture parfois faible.

Pour les deux types de fibres, différentes études ont été menées afin d'étudier l'effet des caractéristiques des fibres et/ou des NTC sur les propriétés des fibres. Dans le cas des fibres élaborées par voie humide, en plus de l'alignement des NTC dans celles-ci, il existe différents paramètres pouvant influencer les propriétés mécaniques et électriques des fibres, tels que l'état de dispersion des NTC, l'interface NTC/polymère, la structure initiale des NTC, ou encore la teneur en NTC. Toutefois, il est difficile de comparer une étude à une autre car les conditions d'élaboration ou la

source de NTC ne sont pas similaires. A ce jour et à notre connaissance, dans le cas des fibres préparées par voie sèche, très peu d'études font état de la préparation de fibres en utilisant des tapis de NTC alignés synthétisés par CVD d'aérosol (procédé en une seule étape présentant des avantages en termes de coût et d'industrialisation). De plus, une étude de l'influence des caractéristiques des NTC (diamètre, longueur, structure) sur les propriétés finales des fibres obtenues par voie humide en utilisant des NTC issus du même procédé, reste encore à réaliser.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse dont les objectifs sont d'élaborer des fibres à partir de tapis de NTC multi-feuillets verticalement alignés selon les deux voies (sèche et humide) et de mesurer les propriétés électriques et mécaniques de ces fibres. Ces tapis de NTC sont préparés par CVD d'aérosol qui permet de synthétiser en continu et en une seule étape des NTC avec des vitesses de croissance compatibles avec une extrapolation à l'échelle industrielle.

Dans le cas des fibres préparées par voie sèche, l'objectif est de montrer la faisabilité d'étirage des tapis de NTC synthétisés par la méthode de CVD d'aérosol et d'identifier les caractéristiques clés conduisant à la formation des fibres. En effet, à ce jour, les tapis de NTC étirables sont majoritairement synthétisés par la méthode CCVD comportant deux étapes, et les mécanismes conduisant à l'étirage continu des tapis de NTC ne sont pas toujours bien cernés.

Dans le cas des fibres préparées par voie humide, l'objectif est d'étudier l'effet des caractéristiques des NTC, tels que le diamètre, la longueur et la structure, sur les propriétés des fibres. Ce procédé nécessite une première phase qui consiste à disperser les NTC dans un milieu liquide. Cette phase de dispersion a pour effet d'individualiser les NTC et de modifier leur surface pour les rendre compatibles avec le solvant en raison de leur caractère hydrophobe. L'individualisation des NTC passe par l'application d'une énergie mécanique qui peut être apportée par des ultrasons, une agitation à haute vitesse ou encore par le broyage. Ces moyens mécaniques sont efficaces pour disperser les NTC, mais engendrent la rupture des NTC conduisant à des longueurs de NTC inférieures ou égales à 1 µm. Un des enjeux dans ce travail a donc été de développer des suspensions concentrées et stables de NTC longs, afin de vérifier l'effet d'une longueur importante sur la conductivité des fibres compte tenu de la théorie de la percolation qui définit le seuil de percolation comme inversement proportionnel au facteur d'aspect de l'élément conducteur.

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les NTC avant de s'intéresser à la réalisation de suspensions de NTC et à l'élaboration de fibres par voie humide et par voie sèche. Les propriétés des différentes fibres seront également présentées.

- Le deuxième chapitre présente les différents procédés et techniques de caractérisation utilisés dans ce travail, avec notamment la synthèse des NTC et l'élaboration de fibres par coagulation.
- Le troisième chapitre est dédié à la synthèse par CVD d'aérosol des NTC multi-feuillets verticalement alignés et à leur caractérisation en distinguant les synthèses effectuées pour préparer les fibres par voie sèche et celles effectuées pour préparer les fibres par voie humide.
- Le quatrième chapitre est axé sur la mise au point d'un procédé de dispersion pour obtenir des suspensions concentrées et stables contenant des NTC longs, ainsi que sur l'étude de l'effet des caractéristiques des NTC sur leur dispersion.
- Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus sur l'élaboration de fibres par voie humide, ainsi que sur l'étude de l'effet des caractéristiques des NTC sur les propriétés électriques et mécaniques de ces fibres.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Sommaire

1.1 Introduction 13

1.2 Les nanotubes de carbone 13

1.2.1 Présentation 13

1.2.2 Morphologie et structure des nanotubes de carbone 15

1.2.3 Synthèse des nanotubes de carbone 16

1.2.4 Propriétés des nanotubes de carbone 18

1.3 Dispersion des nanotubes de carbone 20

1.3.1 Individualisation des NTC par application d'une énergie mécanique 20

1.3.2 Stabilisation des NTC en suspension 26

1.4 Procédé de préparation de fibres à base de NTC 30

1.4.1 Fibres élaborées par voie humide 30

1.4.2 Fibres élaborées par voie sèche 35

1.4.3 Fibres élaborées à partir de la phase gazeuse 42

1.5 Propriétés et applications des fibres à base de NTC 43

1.5.1 Propriétés mécaniques et électriques des fibres à base de NTC 43

1.5.2 Applications potentielles de ces fibres 51

1.6 Bilan et conclusion 54

1.7 Références 56

1.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel s'inscrivent les travaux de cette thèse, ainsi que de poser les problématiques qui ont motivé ce travail. Après avoir situé les nanotubes de carbone (NTC) parmi les systèmes carbonés, la première partie de ce chapitre présente les différentes voies d'élaboration et les propriétés physiques des NTC. La seconde partie est focalisée sur la mise en forme des NTC par dispersion, étape cruciale dans l'élaboration des fibres par voie humide. La troisième partie présente les principales voies d'élaboration des fibres à partir de NTC, en distinguant la voie humide et la voie sèche notamment. La dernière partie traite des propriétés mécaniques et électriques des fibres à base de NTC, en faisant un bilan des ordres de grandeur de ces propriétés en fonction de la méthode d'élaboration ou de traitement post-filage des différentes fibres. Enfin, ce chapitre se termine par une conclusion qui met l'accent sur les questions ouvertes et en particulier celles auxquelles la présente étude se propose de répondre.

1.2 Les nanotubes de carbone

1.2.1 Présentation

Le carbone sur terre peut se trouver sous trois formes naturelles différentes : le carbone amorphe, le graphite et le diamant (*Figure 1*). Le carbone amorphe ne possède pas de structure cristallographique contrairement au graphite et au diamant. Le graphite est la forme thermodynamiquement stable du carbone, composé d'empilements parallèles de feuillets de graphène. Ces derniers, séparés chacun d'une distance de 0,336 nm, sont constitués de réseaux hexagonaux bidimensionnels d'atomes de carbone d'hybridation sp^2. L'ensemble est maintenu par des interactions faibles de type Van der Waals. Le diamant, composé d'atomes de carbone d'hybridation sp^3, possède une structure cristallographique cubique à face centrée.

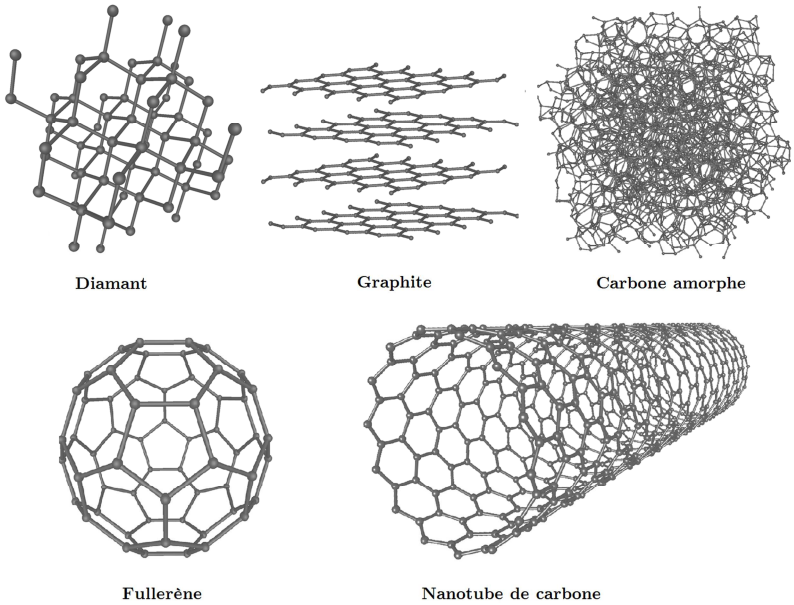


Figure 1. Les différentes formes allotropiques naturelles et synthétiques du carbone.

A ces trois formes allotropiques naturelles se rajoutent deux autres formes, qui se classent parmi les nanomatériaux : le nanotube de carbone (NTC) et le fullerène (*Figure 1*). Le fullerène C_{60} fut découvert par *H.Kroto et al.* [1] en 1985 en sublimant du graphite à l'aide d'un laser. Concernant les NTC, leur morphologie tubulaire a été observée pour la première fois par *Radushkevich et Lukyanovich* en 1952 et publiée dans un journal scientifique soviétique [2]. En effet, l'observation par microscopie électronique en transmission (MET) a montré des objets tubulaires en carbone (*Figure 2*), qui semblent correspondre à des nanotubes de carbone multi feuillets (MWNT: multi-walled carbon nanotube).

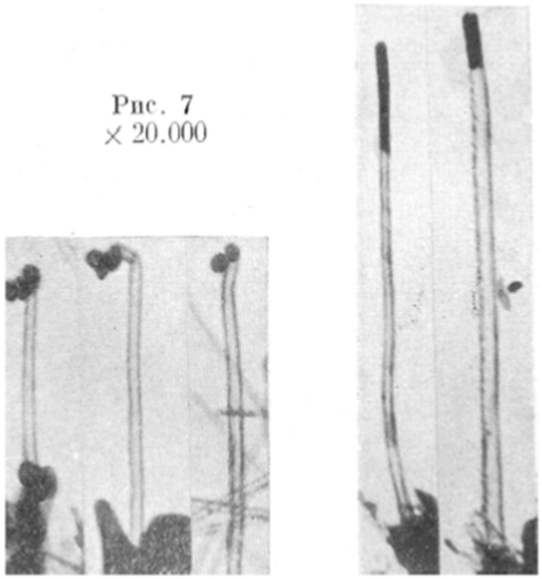


Figure 2. Micrographies MET d'objets carbonés tubulaires obtenus par Radushkevich et Lukyanovich en 1952 [2], qui semblent être des nanotubes de carbone.

Cependant, la langue de publication et la guerre froide n'ont pas permis une divulgation de la publication dans la communauté scientifique internationale. Plus tard en 1976, *A.Oberlin et al.* [3] ont observé par MET des filaments de carbone de forme tubulaire avec un diamètre relativement petit, mais la résolution du microscope ne permettait pas de déterminer la structure exacte de ces objets.

C'est en 1991 que *S.Iijima* [4] a mis en évidence la structure de ces nano-objets tubulaires composée de feuillets de graphène arrangés concentriquement appelés MWNT (Multi-Walled NanoTube). Puis en 1993, *S.Iijima et al.* [5].et *D.S.Bethune et al.* [6] ont clairement identifié, de façon indépendante, l'existence de nanotubes constitués d'un seul plan de graphène appelés nanotubes de carbone mono-feuillet (SWNT : Single-Walled NanoTube).

A partir de cette date et en raison de la structure en feuillets de graphène comportant des liaisons covalentes C-C, la recherche sur les nanotubes de carbone a considérablement augmenté pour connaître l'engouement actuel.

1.2.2 Morphologie et structure des nanotubes de carbone

En termes de morphologie, les nanotubes de carbone font partie des nano-objets car leur diamètre est généralement inférieur à 100 nm, bien que leur longueur puisse dépasser plusieurs millimètres. Ils possèdent donc un rapport d'aspect (longueur/diamètre) extrêmement élevé, pouvant atteindre des valeurs jusqu'à 10^6 [7].

Concernant leur structure, les NTC sont formés de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes et fermés par deux demi-fullerènes. Il existe deux grandes familles : les NTC mono-feuillet (SWNT) et les NTC multi-feuillets (MWNT) composés d'au moins deux feuillets empilés de façon concentrique (*Figure 3a*) séparés d'une distance de 0,34 nm [8]. Le feuillet de graphène peut s'enrouler de plusieurs façons selon un axe défini par le vecteur chiral : $\overrightarrow{C_h} = n \cdot \overrightarrow{a_1} + m \cdot \overrightarrow{a_2}$ (*Figure 3b*). Si m = 0 ou si n = 0 la structure est achirale et peut être représentée selon deux configurations nommées « zig-zag » ou « armchair ». Dans toutes les autres configurations (n et m ≠ 0), la structure est chirale. Dans le cas où (2n+m) est égal à un multiple de 3, le NTC est dit métallique, sinon il est semi-conducteur. Cette classification est surtout utilisée dans le cas de SWNT, car pour les MWNT les feuillets de graphène présentent des chiralités différentes.

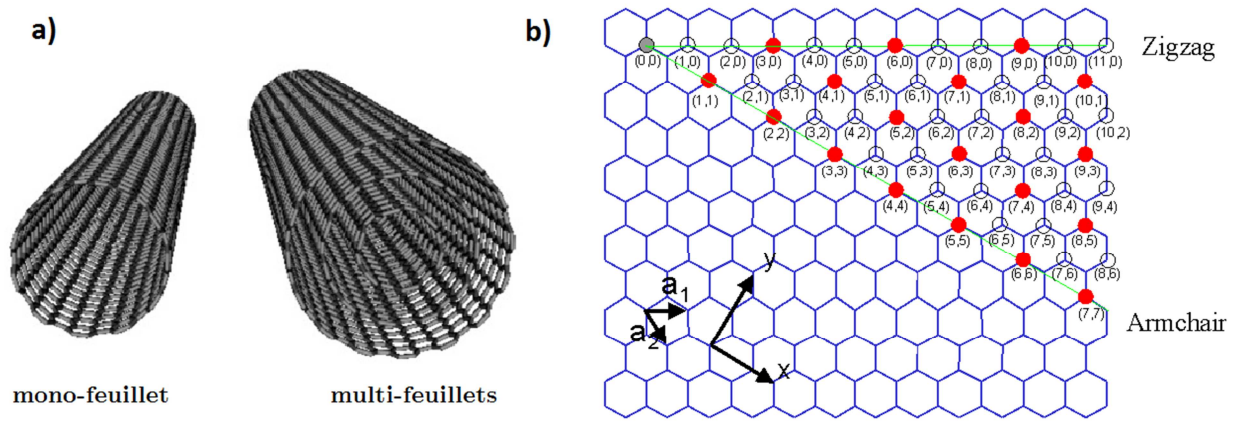


Figure 3. a) Structure mono et multi-feuillets, b) représentation de la chiralité des SWNT : semi-conducteurs (O) et métalliques (●).

1.2.3 Synthèse des nanotubes de carbone

Les deux voies de synthèse les plus connues pour obtenir des NTC se distinguent par la température de croissance utilisée. Il s'agit de la voie haute température et de la voie basse température [8][9].

1.2.3.1 La voie haute température

Les méthodes de synthèse dites « haute température » comme l'arc électrique [4][10][11][12], l'ablation laser [13][14][15] et le four solaire [16], consistent à vaporiser du carbone à partir du graphite à des températures au-dessus de 1700 °C, puis à le condenser dans une atmosphère inerte pour former des NTC. En fonction de l'adjonction d'éléments métalliques à la cible de graphite, il est possible de produire uniquement des MWNT (cas du graphite pur) ou un mélange MWNT/SWNT (cas du graphite avec adjonction d'un bimétal (ex : Co/Ni) [8]). Ces techniques permettent de produire des NTC avec une haute qualité structurale mais avec un rendement de production faible et une grande quantité de sous-produits (carbone amorphe, particules métalliques encapsulées). De plus, ces procédés sont relativement gourmands en énergie et donc très coûteux, ce qui rend l'industrialisation de ces procédés complexe voire impossible. C'est pourquoi, des procédés mettant en œuvre des températures moins importantes et permettant d'avoir un plus grand rendement de production en NTC ont été développés.

1.2.3.2 La voie basse température

La méthode principalement utilisée est le dépôt chimique en phase gazeuse assisté catalytiquement, qui consiste à décomposer, à une température généralement inférieure à 1100 °C, une source carbonée, en présence d'un catalyseur métallique, le plus souvent de la famille des métaux de transition (Fe, Ni, Co). Les atomes de carbone, formés à partir de la décomposition du précurseur carboné, vont d'abord diffuser dans la particule catalytique avant de précipiter à la surface de celle-ci pour donner naissance à la croissance d'un NTC. Dans le cas où la particule interagit

faiblement avec le substrat, le carbone va précipiter vers le bas de la particule en poussant celle-ci vers le haut comme sur la *Figure 4a,* c'est la croissance dite « par le haut (tip growth) » [17]. En revanche, si la particule interagit fortement avec le substrat le carbone va précipiter sur le haut de la particule la gardant en contact avec le substrat comme sur la *Figure 4b*, c'est la croissance dite « par la base (base growth) » [17][18].

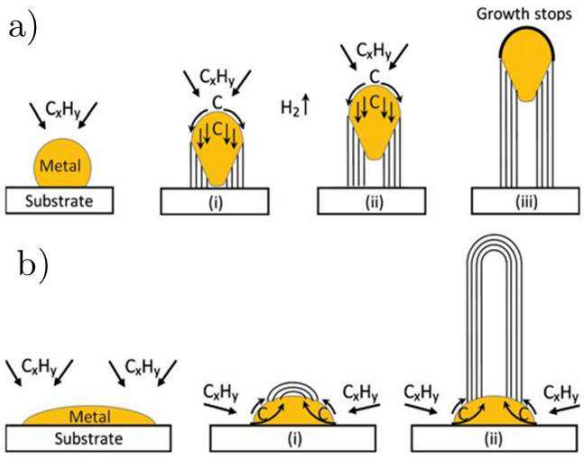


Figure 4. Mécanisme de croissance des NTC : a) croissance par le haut et b) croissance par la base [17].

Il existe deux principales méthodes de synthèse par CVD thermique assistée catalytiquement. La première se caractérise par un procédé en deux étapes qui consiste tout d'abord à pré-déposer, le plus souvent par canon à électrons, une couche de catalyseur métallique (comme le fer), fréquemment sous forme d'oxyde sur une épaisseur de quelques nm, sur un substrat recouvert d'une couche d'oxyde (Al_2O_3 ou SiO_2) jouant le rôle de barrière de diffusion pour le catalyseur [19][20][21][22]. Ce substrat est ensuite placé dans le four de croissance : tout d'abord la couche est chauffée sous atmosphère neutre et souvent hydrogénée pour générer une couche de nanoparticules par démouillage du film mince de catalyseur sur le substrat, puis le précurseur carboné sous forme gazeuse envoyé dans le réacteur, généralement de l'acétylène ou de l'éthylène, va se décomposer sur le substrat pour donner naissance à des NTC. Avec ce procédé, il est possible de produire uniquement des MWNT ou un mélange SWNT/MWNT en jouant sur la taille des particules catalytiques qui est elle-même contrôlée par l'épaisseur de la couche de métal déposée [22]. L'arrangement des nanotubes peut être soit enchevêtré [28] soit verticalement aligné [23], comme montré sur la *Figure 5 b-c.*

La seconde méthode se caractérise par un procédé en une seule étape, mis en œuvre par CCVD d'aérosol [24][25][21], qui consiste à injecter simultanément dans la zone de croissance, un hydrocarbure liquide comme le toluène ou le cyclohexane (source carbonée), mélangé à un métallocène tel que le ferrocène (source catalytique) (*Figure 5a*). Ce procédé ne nécessite donc pas de dépôt préalable de catalyseur sur le substrat et à ce jour, il permet de produire uniquement des MWNT.

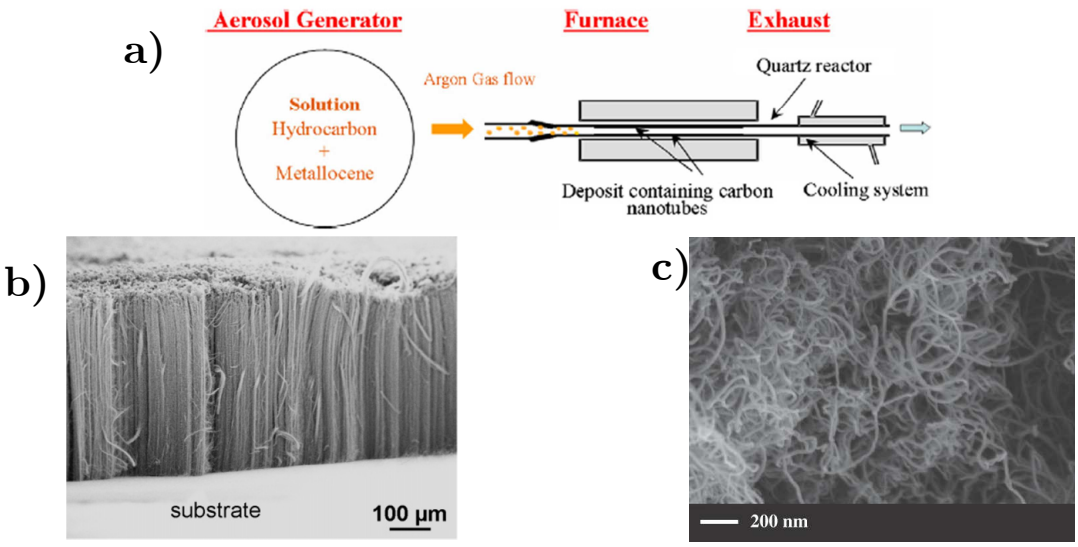


Figure 5. a) Schéma du dispositif de CVD d'aérosol [26], b) micrographie MEB d'un tapis de MWNT verticalement alignés typiquement obtenu par CVD d'aérosol ou par CVD en deux étapes [18] et c) micrographie MEB de MWNT enchevêtrés et synthétisés par le procédé de CVD en deux étapes [27].

La méthode de synthèse par CCVD d'aérosol est facile de mise en œuvre, notamment en raison de l'alimentation simultanée et continue des deux précurseurs nécessaires à la croissance des NTC. Elle permet généralement de produire des MWNT alignés en grande quantité et avec des vitesses de croissance élevées. [25][28].

1.2.4 Propriétés des nanotubes de carbone

Les NTC, étant constitués de plans de graphène comportant des liaisons covalentes, ils présentent des propriétés exceptionnelles, qui seront détaillées ci-dessous. Elles sont intéressantes pour diverses applications comme par exemple, les capteurs pour la détection de gaz [29], le renfort mécanique pour des domaines comme l'aérospatial [30] ou encore des matériaux à interface thermique (TIM : Thermal Interface Materials) [31].

1.2.4.1 Propriétés mécaniques

La force des liaisons covalentes présentes dans les feuillets de graphène constituant les nanotubes (énergie de liaison C=C : 610 kJ/mol [32]), confère aux nanotubes des propriétés mécaniques exceptionnelles. Dans les années 1990-2009, des premières simulations sur des SWNT ont mis en évidence des modules de Young variant de 1 à 5,5 TPa [33][34][35][36][37] et d'environ 1 TPa pour les MWNT [36][38].

Concernant les mesures expérimentales sur des MWNT, en 1996 *M.Treacy et al.* [39] ont estimé le module de Young entre 0,40 et 4,15 TPa à partir de l'amplitude des vibrations thermiques des NTC mesurée par MET. En 1997, *E.W.Wong et al.* [40] ainsi que *J.Salvetat et al.* [41] ont mesuré par AFM un module de Young

d'environ 1,28 TPa et 0,81 TPa respectivement. En 2000, *M.Yu et al.* [42] mesurent un module de Young allant de 0,27 à 0,95 TPa. En 2008, *K.T.Kashyap.et al.* [43] ont estimé le module de Young à 0,9 TPa. Pour les SWNT, en 1998 *A.Krishnan et al.* [44] ont mesuré un module de Young de 1,25 TPa à partir des vibrations thermiques. De façon générale, le module de Young des NTC est compris entre 0,27 et 4,15 TPa. Concernant la contrainte à la rupture des NTC, elle est comprise entre 13 et 52 GPa pour des SWNT [45] et entre 3 et 60 GPa pour des MWNT [42][46], bien que ces propriétés dépendent notamment de la structure cristalline des NTC [46].

Au vu de ces propriétés mécaniques, les NTC sont des candidats potentiels en tant que renfort dans différentes matrices [47] pour augmenter les propriétés mécaniques de matériaux comme les fibres [48] ou les films [49].

1.2.4.2 Propriétés électriques et thermiques

Le carbone constituant les NTC est hybridé sp^2, c'est-à-dire, qu'il y a une combinaison de l'orbitale 2s avec les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ conduisant à trois orbitales hybrides sp^2 ainsi qu'une orbitale naturelle $2p_z$. Il en résulte la formation de trois liaisons σ et d'une liaison π délocalisée avec des électrons mobiles ce qui implique une forte conductivité dans l'axe du NTC. Des mesures expérimentales, en contactant le NTC à ses extrémités, ont montré une faible résistivité électrique le long de l'axe du NTC de $2{,}6\text{x}10^{-7}$ Ω.m à 300 K pour des SWNT [50] et de $9{,}5\text{x}10^{-5}$ à $5{,}3\text{x}10^{-8}$ Ω.m pour des MWNT avec une densité de courant de l'ordre de 10^{10} A/cm^2 [51][52][53][54]. Les NTC possèdent donc une résistivité électrique proche de celle du cuivre ($1{,}7\text{x}10^{-8}$ Ω.m), ainsi qu'une densité bien plus faible variant autour de 2 g/cm^3 en fonction du diamètre et du nombre de parois [55], ce qui en fait des candidats potentiels pour des applications nécessitant un matériau léger et une bonne conduction électrique. Toutefois, il est important de tenir compte des procédés de mise en forme des nanotubes pour obtenir des matériaux ou dispositifs conducteurs comportant plusieurs NTC, car ces matériaux présentent une conductivité plus faible comparativement aux nanotubes individuels, ce qui est bien souvent lié aux résistances de contact [56].

Concernant les propriétés thermiques des NTC, une simulation a mis en évidence une conductivité thermique pouvant aller jusqu'à 6600 W/mK pour un SWNT individuel [57]. Des expérimentations, sur des NTC individuels, ont permis d'obtenir des conductivités de 3500 [50] et 200-3000 W/mK [58][59] à 300 K pour des SWNT et MWNT respectivement. Par ailleurs, il a été démontré que la conductivité individuelle d'un NTC est bien supérieure à celle d'un ensemble de NTC alignés du fait des résistances de contact entre eux, puisque la conductivité thermique est passée de 3000 W/mK pour un NTC unique à environ 400 W/mK pour un ensemble de NTC [58].

1.3 Dispersion des nanotubes de carbone

Afin d'élaborer des matériaux ou des dispositifs, il est nécessaire de mettre en forme les NTC, soit en les introduisant dans des matrices de nature différente, soit en les disposant sur des dispositifs variés (électrodes, substrats particuliers, ...). Pour cela, et afin de les individualiser pour obtenir une distribution la plus homogène possible dans le matériau ou le dispositif final, il est nécessaire de s'affranchir de leur organisation initiale (enchevêtrée ou alignée). Ainsi, une étape préalablement nécessaire à la mise en forme de ces nano-objets est la dispersion, qui est très fréquemment utilisée et qui consiste à individualiser les NTC dans un milieu liquide afin d'obtenir une suspension homogène et stable dans le temps. De par leur structure graphitique, les NTC présentent une caractéristique hydrophobe les rendant non miscibles avec la plupart des solvants polaires tels que l'eau. L'obtention de suspensions stables et homogènes passe par deux étapes étroitement liées : l'application d'énergies mécaniques au système pour individualiser et vaincre les interactions de Van der Waals existant entre NTC, ainsi que la modification de leur surface pour les rendre miscibles dans le milieu liquide et les maintenir individuels dans le temps. La plupart des études menées dans ce domaine traitent de la dispersion de NTC initialement sous forme enchevêtrés et donc non alignés.

1.3.1 Individualisation des NTC par application d'une énergie mécanique

Selon les différentes études reportées dans la littérature, l'énergie mécanique nécessaire à l'individualisation des NTC peut être généralement apportée de trois façons différentes : par les ultrasons (US), par le broyage (manuel ou à billes) et par l'agitation à grande vitesse.

1.3.1.1 Dispersion par ultrasons

De manière générale, les ultrasons mis en œuvre pour la dispersion de nano-objets sont générés par un transducteur piézoélectrique qui va convertir une énergie électrique en énergie mécanique sonore de fréquence supérieure à 16 kHz. Ces ondes, qui se propagent dans le liquide, vont induire des phénomènes de cavitation acoustique (*Figure 6a*), qui consistent en la création, la croissance et l'implosion de bulles de gaz, par dépression locale dans le liquide. L'implosion des bulles va accélérer localement le liquide pour créer des forts taux de cisaillement qui sont responsables de l'individualisation des nano-objets [60]. Dans la littérature, les ultrasons sont très souvent utilisés pour individualiser les NTC dans un milieu liquide. De façon générale, ils peuvent être principalement appliqués de deux manières : à l'aide d'une sonde ou d'un bain. Cependant, il existe d'autres moyens d'appliquer les ultrasons comme le « vial tweeter »[61] ou le « cuphorn »[62] mais qui ne seront pas décrits ici car moins fréquemment employés.

La sonde à ultrasons (*Figure 6b*) fonctionne généralement avec une fréquence de 20 kHz et à une puissance de plusieurs centaines de watts [63][64][65][66]. La sonde est plongée directement dans la suspension qui est elle-même généralement placée dans un bain d'eau refroidi aux alentours de 0°C pour pallier à l'échauffement du liquide par les ultrasons [65]. Le bac à ultrasons (*Figure 6c*), contrairement à la sonde, fonctionne à une fréquence plus élevée aux alentours de 40 kHz et à une puissance inférieure à 100W [67][68][69].

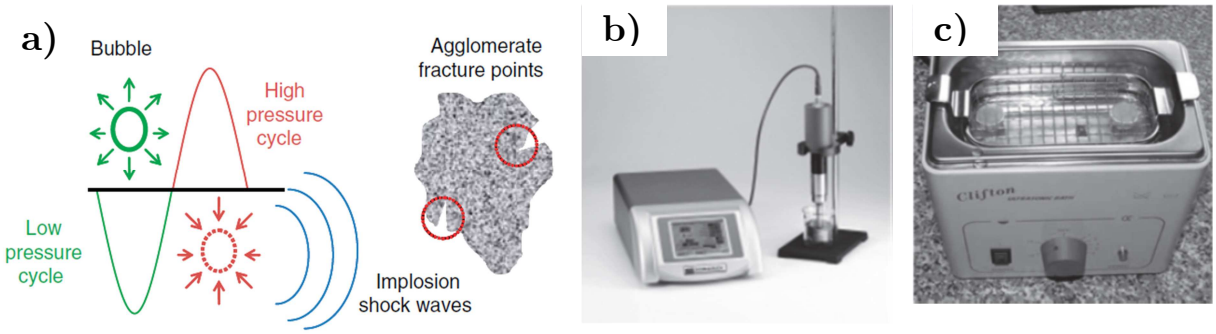


Figure 6. a) Schéma du phénomène de cavitation [60], b) photo d'un système de dispersion par sonde à ultrasons et c) photo d'un bac à ultrasons [69].

L'emploi des ultrasons pour individualiser les NTC est une méthode très efficace pour obtenir des suspensions bien homogènes, mais en contrepartie, cette méthode entraîne également une diminution de la longueur des NTC. Dans le cas de NTC enchevêtrés ayant généralement une longueur initiale de plusieurs dizaines de µm, leur longueur en suspension après traitement aux ultrasons est bien souvent égale ou inférieure à 1 µm pour des concentrations allant de 0,05 à 1 %m [70][66][64][71][72]. Concernant les NTC initialement alignés, *Z.F.Li et al.* [73] ont reporté que cet arrangement de NTC est plus propice à leur individualisation qu'un arrangement enchevêtré. De façon générale, les papiers qui traitent de la dispersion de NTC verticalement alignés, obtiennent des suspensions contenant des NTC ayant des longueurs comprises entre 1 et 2 µm [74][75], bien que *M.Russ et al* [76] reportent l'obtention d'une suspension contenant des NTC d'une longueur de 5 µm sans donner d'informations sur l'état de dispersion (présence éventuelle d'agglomérats).

Ces études montrent que les NTC initialement alignés semblent être plus propices à l'obtention de NTC individuels ayant une longueur supérieure au µm, bien que dans tous les cas, les ultrasons engendrent une rupture des NTC (alignés ou enchevêtrés). Cette rupture est causée par l'implosion d'une bulle de cavitation. En effet, cette implosion va générer localement un taux de cisaillement important du liquide, conduisant à l'élongation des NTC présents à proximité comme représentée sur la *Figure 7*. Si la force de cisaillement est importante, le NTC peut se rompre.

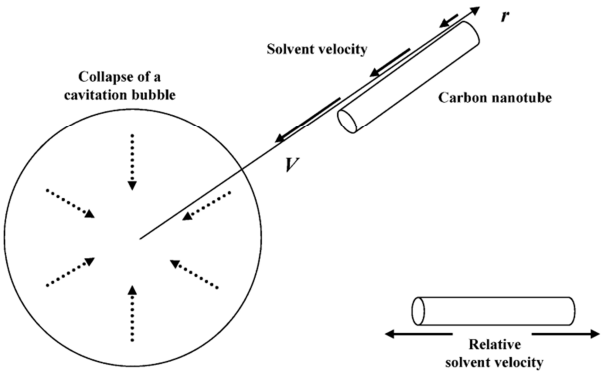


Figure 7. Schéma de représentation de l'implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'un NTC [64].

La cavitation est le phénomène majeur engendré par l'application d'ultrasons, mais d'autres phénomènes comme la génération de radicaux par effet sur le solvant existent [74]. En particulier avec l'eau, la génération de radicaux OH· et H· peuvent entrainer une oxydation et un endommagement des NTC [77].

Plusieurs groupes ont essayé de suivre la cinétique de rupture des NTC au cours du traitement par ultrasons. La *Figure 8a* [60] montre que la longueur moyenne des NTC en suspension chute rapidement dès les premières minutes de traitement aux ultrasons, puis diminue moins sensiblement malgré une durée de sonification importante (environ 22 h). La *Figure 8b* [58] montre que ce phénomène dépend également de l'énergie appliquée au système. En effet, la diminution de la longueur des NTC est plus rapide avec une puissance d'ultrasons plus importante [64].

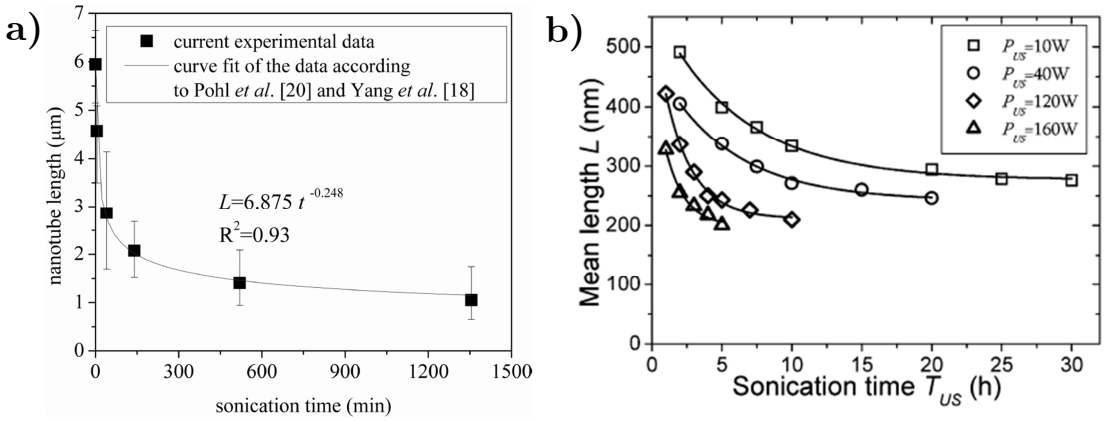


Figure 8. a) Evolution de la longueur des NTC en suspension en fonction de la durée d'ultrasons en utilisant des MWNT d'une longueur initiale de 10-30 µm [66]. b) Evolution de la longueur de MWNT en suspension en fonction de la durée d'ultrasons pour différentes puissances d'ultrasons [64].

Cette cinétique de rupture des NTC suit une loi en puissance [63][64][66][78] de la forme :

$$L \propto t_{US}^{-\alpha}$$

Avec L la longueur des NTC, t_{us} la durée d'ultrasons et α l'exposant de la loi.

Cette cinétique de rupture est similaire à celle des chaines de polymères [79]. Les forces de cisaillement créées par la cavitation vont entrainer une élongation des chaines jusqu'à leur rupture, généralement proche de leur centre. Tout comme les polymères, il semblerait que les NTC se rompent également près de leur centre, bien que la présence de sites défectueux semble plus favorable pour initier leur rupture [63]. La longueur moyenne des NTC en suspension tend vers une valeur limite correspondant au moment où les forces de cisaillement générées par cavitation dans le liquide sont inférieures à la contrainte à la rupture du NTC qui dépend de sa taille [63][64]. Les ultrasons entrainent également une légère augmentation des défauts dans la structure des NTC observée par spectroscopie Raman [80][81][82], mais qu'il est possible d'atténuer en présence d'un tensio-actif à une concentration bien supérieure à la concentration micellaire critique (CMC), jouant le rôle de gaine protectrice [80].

1.3.1.2 Dispersion par broyage

Le broyage est une méthode qui consiste à transformer un matériau massif en une fine poudre. Il est utilisé dans divers domaines comme la céramique [83] ou la pharmaceutique [84][85]. Durant le broyage, une forte pression est exercée localement sur le matériau, dû à la collision entre deux objets, comme des billes ou un mortier et un pilon, pour produire cette fine poudre. De façon générale, le broyage est réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes (*Figure 9*), avec des billes pouvant être la plupart du temps en oxyde de zirconium (ZrO_2) ou en acier inoxydable.

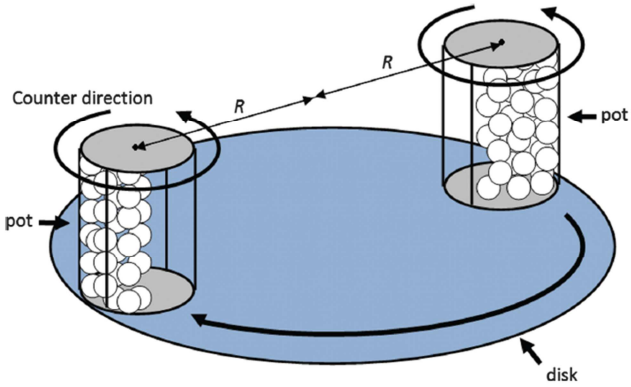


Figure 9. Schéma de principe d'un broyeur planétaire à billes [86].

Dans la littérature, le broyage à billes est couramment employé pour la dispersion de NTC initialement enchevêtrés, et plus particulièrement en tant qu'étape de pré-dispersion en amont de l'étape de dispersion aux ultrasons. En effet, l'objectif principal du broyage est la réduction de la taille initiale des agglomérats de NTC [27][86][87][88]. Cette réduction peut se faire soit par voie sèche [27][86][87] soit par voie humide [86][88][89]. Après cette étape de pré-dispersion, la fine poudre de NTC est dispersée en milieu liquide par l'application d'ultrasons afin d'obtenir une suspension homogène. L'emploi d'une phase de pré-dispersion avant l'étape de sonification permet d'améliorer l'état de dispersion en réduisant considérablement la

présence d'agglomérats comme le montre la *Figure 10a-b.* De plus, l'emploi de la voie humide par rapport à la voie sèche semble également améliorer l'état de dispersion des NTC [86].

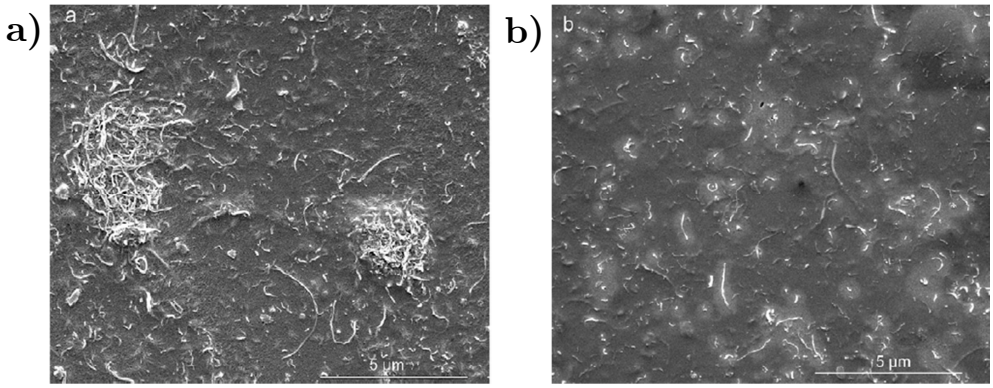


Figure 10. Micrographies MEB de suspensions obtenues par a) broyage humide et b) broyage humide suivi d'ultrasons [88].

L'étape de broyage, tout comme les ultrasons, engendre une rupture des NTC durant le traitement conduisant à des longueurs de NTC en suspension de l'ordre de quelques centaines de nm en partant de NTC initiaux enchevêtrés de quelques µm de longs [27][87][90]. *G.H.Xu et al.* [81] ont broyé en milieu liquide des NTC verticalement alignés d'une longueur initiale de 5 mm. Après traitement, cette longueur a diminué jusqu'à 1,5 µm.

Outre le fait que le broyage engendre des problèmes bien connus de pollution du matériau à disperser, l'autre inconvénient du broyage est la génération de défauts structuraux sur les NTC. En effet, les analyses par spectroscopie Raman permettent de calculer un rapport I_D/I_G qui correspond au rapport des intensités du pic lié aux défauts structuraux (D) et du pic lié à la structure graphitique (G) (*cf chapitre 2 § 2.5.4*). Après broyage, ce rapport augmente de façon significative comme l'ont montré *G.H.Xu et al.* [81] et *N.Darsono et al.* [89] avec un rapport qui passe de 0,647 à 0,911 et 0,14 à 0,36 respectivement, mettant en évidence une dégradation de la structure cristalline.

Le broyage en tant qu'étape de pré-dispersion permet donc d'améliorer l'état de dispersion final de la suspension mais engendre une réduction drastique de la longueur des NTC, tout en augmentant de façon significative la présence de défauts structuraux et en générant des impuretés.

1.3.1.3 Agitation à grande vitesse

Cette méthode consiste à agiter une suspension de particules à grande vitesse (supérieure à 1000 tour/minute) pour créer des forces de cisaillement dans le liquide et individualiser ces particules. En général, un homogénéiseur comparable à l'Ultra-Turrax (marque IKA) est utilisé (*Figure 11*). Ce moyen mécanique a été employé avec succès pour disperser dans l'acide sulfurique des SWNT initialement enchevêtrés à hauteur de 0,25 %m [91], des MWNT alignés dans une résine époxy à une

concentration de 0,5 %m [92] ou encore des MWNT enchevêtrés dans le polydiméthylsiloxane (PDMS) à des concentrations variant de 0,5 à 7 %m [93]. Cependant, aucune information n'est donnée sur la longueur des NTC après dispersion.

Figure 11. Photo d'un appareil Ultra-Turrax T25 de la marque IKA.

N.Grossiord et al. [74] ont dispersé des NTC alignés par agitation suivi d'une étape de sonification. Ils ont montré que l'utilisation de NTC alignés permet d'obtenir une longueur en suspension plus importante (1,2 µm) comparée aux NTC commerciaux enchevêtrés (0,4 µm). L'équipe de *G.H.Xu et al.* [81] a utilisé, sur des tapis de NTC alignés, une méthode comportant deux étapes d'agitation à haute vitesse. La première étape permet de réduire la taille des morceaux de tapis par agitation à grande vitesse (24000 tour/min) en voie sèche [94] avant de les mettre en suspension *(Figue 12a)*, alors que la seconde, à plus faible vitesse, va disperser les NTC dans de l'alcool benzénique (*Figure 12b*) [81].

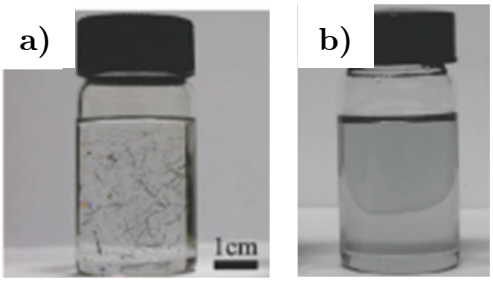


Figure 12. Photo d'une suspension après mise en solution des NTC a) préalablement traités par la 1ère agitation et b) après la seconde agitation [81].

La méthode permet d'obtenir une suspension bien dispersée avec des NTC d'une longueur moyenne en suspension de 38,5 ± 19,3 µm. L'analyse par spectroscopie Raman ne semble pas montrer une augmentation des défauts après traitement. Cependant, la dispersion est réalisée avec une très faible quantité de NTC

(4 mg/L), comme présenté sur la *Figure 12b,* qui peut être limitante pour l'élaboration de certains matériaux composites.

1.3.1.4 Conclusion

L'individualisation des NTC passe par l'application d'une énergie mécanique dans la suspension qui est générée selon différents moyens que sont le plus souvent les ultrasons, le broyage ou l'agitation à haute vitesse. La combinaison d'une phase de pré-dispersion dans le but de réduire la taille des agglomérats initiaux à une phase de dispersion aux ultrasons permet d'améliorer l'état de dispersion des NTC. Cependant, l'énergie mécanique dissipée dans le système entraine, en plus d'une individualisation des NTC, une rupture de ces derniers conduisant généralement à une longueur inférieure ou égale au µm dans la suspension. L'utilisation de NTC alignés semble, toutefois, plus propice à l'individualisation des NTC et permettrait de conserver une longueur de NTC en suspension supérieure au µm (39 µm [80]). A notre connaissance, malgré des progrès significatifs réalisés sur la dispersion des NTC en milieu liquide, à ce jour la méthode de préparation de suspensions suffisamment concentrées en NTC (≥ 0,5 %m) dont la longueur est supérieure au µm et présentant un bon état de dispersion reste encore à développer.

1.3.2 Stabilisation des NTC en suspension

Les NTC étant des objets hydrophobes de par leur nature carbonée, ils ont tendance à se ré-agglomérer après individualisation dans un liquide polaire tel que l'eau. Afin d'éviter ce phénomène et de conserver une individualisation stable dans le temps, il faut modifier la surface des NTC pour les rendre miscibles dans le liquide et les maintenir individuels. Cette modification de surface peut se faire par deux procédés différents : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non covalente. Dans les deux cas, il existe trois moyens différents pour maintenir les NTC individuels en suspension : la répulsion électrostatique, la répulsion stérique ou une combinaison des deux.

1.3.2.1 Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente, comme son nom l'indique, consiste à fixer un groupement chimique par des liaisons covalentes sur les particules à fonctionnaliser. Dans le cas du NTC, sa structure est modifiée puisque la création d'une liaison covalente fait passer les atomes de carbone en surface d'une hybridation sp^2 à sp^3. De façon générale, la fonctionnalisation se fait préférentiellement sur des défauts structuraux du NTC comme des cycles à 5 ou 7 atomes de carbone [95]. La fonctionnalisation la plus courante consiste à greffer des fonctions carboxyle (COOH) par traitement acide, à base d'acide nitrique, d'acide sulfurique ou d'une combinaison des deux [72][96][97]. La présence de ce groupement permet d'améliorer considérablement la stabilité dans le temps de la suspension, comme le montre la

Figure 13a en maintenant les NTC individuels et en évitant leur ré-agglomération et sédimentation. Sans la présence de ces groupements, la stabilisation des NTC dans le temps n'est plus assurée comme l'illustre la *Figure 13c*. Cette stabilité est liée à la déprotonation par l'eau d'une partie des groupements carboxyle en carboxylate (COO^-), générant une charge négative en surface des NTC et créant une répulsion électrostatique entre eux [98].

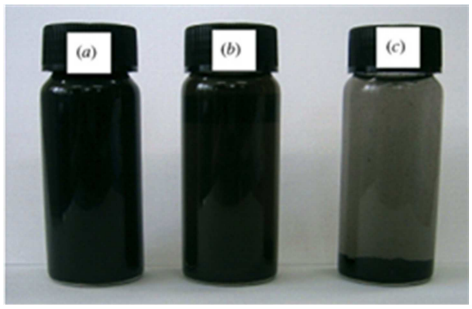


Figure 13. Photographie de suspensions dans l'eau après 2 mois de repos avec des NTC fonctionnalisés a)COOH, b) COO^- et c) des NTC bruts [96].

Il est possible par la suite, de remplacer la nature du groupement COOH afin de rendre compatible chimiquement le NTC avec une grande quantité de solvant ou de polymères pour des applications dans divers domaines comme le biomédical [99] (*Figure 14*). Ces modifications sont réalisées, par exemple, par une basification pour obtenir des groupements COO^- [96], par une silanisation [100], par une estérification [101], par un amidation [102] ou encore par greffage d'un polymère [103].

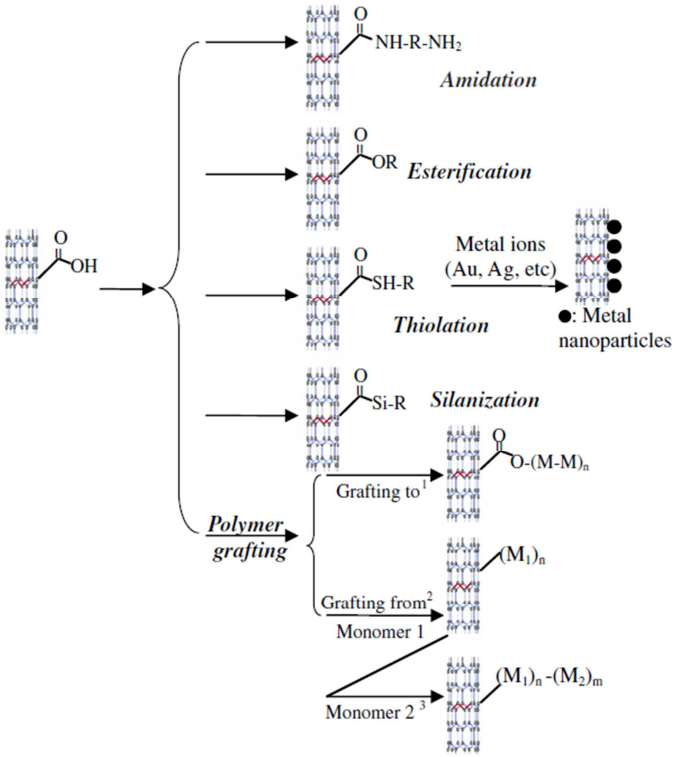


Figure 14. Schéma de plusieurs voies de fonctionnalisation à partir de groupements COOH préalablement greffés sur un NTC [95].

Généralement, la fonctionnalisation covalente permet d'obtenir une suspension de NTC dans une grande variété de milieux liquides ou de polymères et qui sont stables dans le temps. Malgré une efficacité démontrée pour la dispersion, le principal inconvénient de cette technique est la modification structurale des feuillets externes du NTC par génération de défauts dus à l'accrochage des molécules fonctionnelles greffées par liaisons covalentes en surface des NTC, qui vont diminuer les propriétés électriques intrinsèques du NTC notamment dans le cas de SWNT [104].

1.3.2.2 Fonctionnalisation non covalente

Cette voie de fonctionnalisation consiste en l'adsorption d'une molécule, souvent de la famille des tensio-actifs, à la surface du NTC. Il en résulte un encombrement stérique, ou une répulsion électrostatique ou les deux combinées qui s'oppose aux interactions de Van der Waals responsables de l'état d'agglomération des NTC. Le principal intérêt d'utiliser cette voie de fonctionnalisation est que la structure des feuillets externes de graphène constituant le NTC reste intacte. Les tensio-actifs utilisés pour cela, présentent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Il existe trois grandes familles de tensio-actifs : les cationiques, les anioniques et les non ioniques.

- Les tensio-actifs cationiques possèdent une charge positive sur la partie hydrophile, généralement une amine, comme le bromure d'hexadécyl triméthylammonium (CTAB) [105] ou le bromure dodecyl trimethylammonium (DTAB) [106], ainsi que des groupements imidazole [67].
- Les tensio-actifs anioniques sont les plus utilisés pour la dispersion des NTC. Ils possèdent une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être un groupement sulfate comme le dodécylsulfate de sodium (SDS) [107] et le dodécyl sulfate benzénique de sodium (SDBS) [108], ou un groupement carboxylate comme le cholate de sodium [109] et le désoxycholate de sodium [110].
- Le tensio-actif non ionique ne présente pas de charge. Il en existe un grand nombre connus sous leur nom commercial comme le Triton™ X-100 [105], le Pluronic®F127 et F68 [105], le Tween®20 et 80 [37] ou encore le Brij®S20 [111].

Le tensio-actif va interagir d'une part avec le NTC et d'autre part avec le solvant. La partie hydrophobe du tensio-actif, généralement constitué d'une chaine carbonée, va interagir avec le NTC par des interactions hydrophobes, auxquelles peuvent s'ajouter des interactions dites « π-π stacking » entre un cycle aromatique de la molécule et la surface du NTC. La partie hydrophile quant à elle, va interagir avec le solvant en créant des liaisons hydrogènes. L'arrangement supramoléculaire du tensio-actif à la surface du NTC dépend de la concentration micellaire critique (CMC) de celui-ci. En effet, *C.Richard et al.* [112] reportent la formation d'hémi-

micelle de SDS à la surface d'un SWNT uniquement au-dessus de la CMC (*Figure 15b-c*). Les auteurs reportent la même observation avec le bromure odecyl trimethylammonium (OTAB). *S.Manne et al.* [113] ont observé par MET la formation d'une monocouche plane de CTAB à la surface du graphite pour une concentration en tensio-actif en-dessus de la CMC, puis cette couche se réarrange pour former des hémi-micelles à une concentration au-dessus de la CMC. Cet arrangement semble important pour la dispersion des NTC, puisque plusieurs papiers reportent que les tensio-actifs, comme le CTAB [114] ou le Triton™ X100 [115][116], sont plus efficaces au-dessus de la CMC, ceci étant attribué par les auteurs à la probable formation d'hémi-micelles à la surface du NTC engendrant une plus grande gène stérique. Pour que le tensio-actif joue pleinement son rôle de stabilisant, il doit pouvoir recouvrir au maximum la surface du NTC. C'est pourquoi, la quantité de tensio-actif dans la suspension est généralement supérieure à la concentration micellaire critique (CMC).

En ce qui concerne la dispersion des NTC avec de grosses molécules, telles qu'un polymère ou l'ADN, l'arrangement supramoléculaire est légèrement différent, puisque la molécule va s'enrouler autour du NTC par des interactions π-π comme représenté sur ma *Figure 15d* [103][117][118].

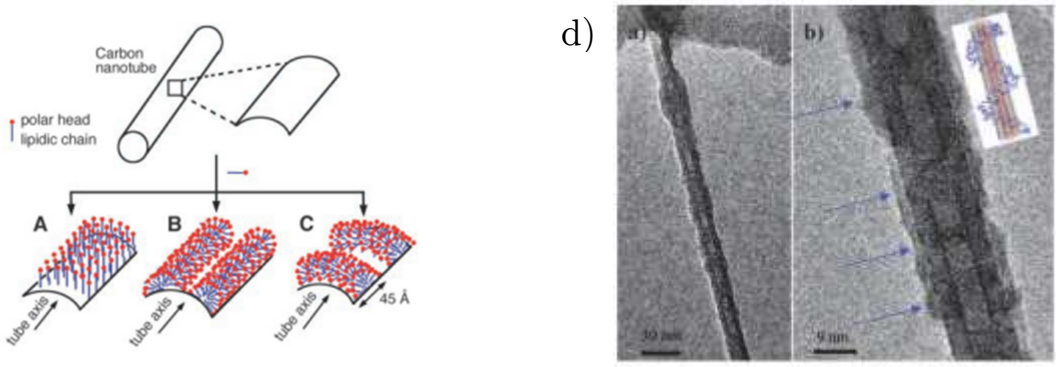


Figure 15. Représentation schématique de l'adsorption du SDS sur un SWNT de façon a) perpendiculaire, b) hémisphérique parallèle à l'axe du SWNT et c) hémisphérique perpendiculaire à l'axe du SWNT [119]. d) Micrographie MET montrant l'enroulement de l'ADN autour d'un MWNT [118].

Les propriétés physico-chimiques de tensio-actifs couramment utilisés dans la littérature pour disperser les SWNT et les MWNT en milieu aqueux sont reportées dans le *Tableau 1*.

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de tensio-actifs couramment utilisés.

Nom	Type	Masse molaire (g/mol)	CMC (mM)	Ref.
Dodécylsulfate de sodium (**SDS**)	Anionique	289	7-10	[120]
Désoxycholate de sodium (**SDC**)	Anionique	415	2-6	[120]
Cholate de sodium (**SC**)	Anionique	431	2-3	[120]
Bromure d'hexadécyl triméthylammonium (**CTAB**)	Cationique	365	1	[120][121]
Poloxamère (**Pluronic®F68**)	Non ionique	8350	0,04	[120]
Polyéthylène glycol *tert*-octylphenyl ether (**Triton™ X-100**)	Non ionique	625	0,2-0,9	[120]
Polyethylene glycol sorbitan monooleate (**Tween® 80**)	Non ionique	1310	0,012	[120]
Polyethylene glycol octadecyl ether (**BrijS®20**)	Non ionique	1151	0,046	[120][122]

La voie non-covalente est une méthode de modification de surface très simple de mise en œuvre, compatible avec un grand nombre de solvants polaires et surtout qui n'endommage pas la structure externe du nanotube de carbone, ce qui est intéressant dans le cas d'applications nécessitant par exemple la conduction électrique des NTC.

1.4 Procédé de préparation de fibres à base de NTC

1.4.1 Fibres élaborées par voie humide

La voie humide consiste à élaborer une fibre à partir d'une suspension de NTC. Dans la littérature deux principaux procédés sont reportés : la coagulation de la suspension dans un bain en co-écoulement, c'est-à-dire, avec un bain en mouvement généré en général par rotation d'un bécher et la coagulation dans un bain statique. Les mécanismes de formation des fibres peuvent être différents en fonction de la composition chimique des bains coagulants conduisant à la formation de fibres composites ou 100 % NTC.

1.4.1.1 Fibres élaborées par coagulation dans un bain en co-écoulement

Le procédé d'obtention de fibres composites par coagulation a été développé pour la première fois par *B. Vigolo et al.* en 2000 [123] (*Figure 16*). Il consiste à injecter une suspension aqueuse de NTC (SWNT) dans une solution aqueuse d'alcool

polyvinylique (PVA) en rotation. Quand la suspension entre en contact avec la solution de PVA, ce dernier va s'adsorber à la surface des NTC pour créer des ponts entre les NTC et donner naissance à une « pré-fibre ».

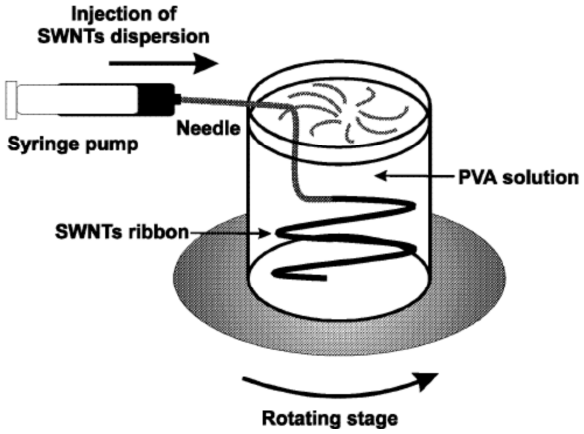


Figure 16. Procédé de filage par coagulation dans un bain en co-écoulement mis au point par Vigolo et al. [124].

Les forces de cisaillement créées par la rotation de la solution vont engendrer un alignement des NTC selon l'axe de la fibre lors de l'injection. La pré-fibre peut être ensuite lavée à l'eau pure pour retirer une partie du PVA afin d'augmenter la concentration en NTC avant d'être séchée. La fibre finale ainsi obtenue est un composite PVA/NTC avec une fraction massique variable en NTC et mesurant quelques dizaines de centimètres.

Par la suite, *J.M.Razal et al.* [125] ont conservé la solution coagulante de PVA, mais ont remplacé le co-écoulement dans un bécher en rotation par un co-écoulement co-axial dans un tube cylindrique horizontal (*Figure 17*), dans l'objectif d'obtenir des longueurs de fibres plus importantes puisque le procédé n'est plus limité que par l'approvisionnement en suspension de NTC. Ce procédé a permis d'obtenir plusieurs centaines de mètres de fibres composites SWNT/PVA.

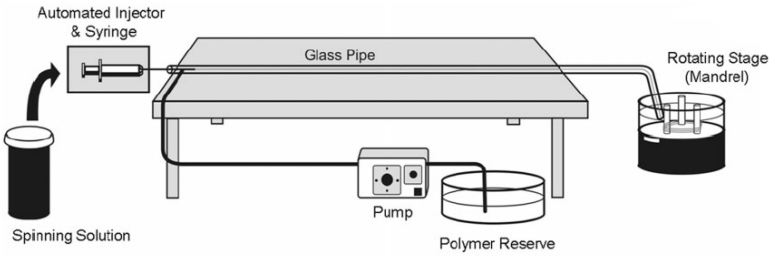


Figure 17. Schéma du procédé de filage utilisant un bain en co-écoulement rectiligne [125].

D'autres équipes se sont tournées vers l'incorporation du polymère directement dans la suspension de NTC. Dans ce cas, la fibre n'est plus créée par le pontage des NTC par le PVA, mais par simple retrait du solvant engendrant la coagulation du PVA [126]. *X.Zhang et al.* [127] et *J.Meng et al.* [128], ont réussi à obtenir une fibre

en coagulant une suspension contenant du PVA et des SWNT en milieu organique (diméthylsulfoxyde :DMSO) dans un bain de méthanol refroidi à -25 °C.

Le PVA peut être facilement remplacé par d'autres polymères comme par exemple l'alginate [129] dans le but d'augmenter le pourcentage massique (%m) en NTC dans la fibre. Les auteurs ont pu obtenir une fibre composite à partir d'une suspension aqueuse de SWNT/alginate qui coagule dans un bain aqueux de chlorure de calcium ($CaCl_2$).

Des évolutions du procédé mis en œuvre initialement par *B.Vigolo et al.* permettent également de produire des fibres composées uniquement de NTC en modifiant certains paramètres. *J.Steinmetz et al.* [130] ont modifié le bain coagulant par un mélange d'éthanol/glycol ou éthanol/glycérol tout en conservant la suspension aqueuse de SWNT, dans le but d'obtenir une fibre 100 % NTC et de comparer ses propriétés à celles des fibres composites. *M.E.Kozlov et al.* [131] ont également modifié le bain coagulant en remplaçant le PVA par de l'acide chlorhydrique (HCl) à 37 %.

En conclusion, malgré le nombre important de recherches sur l'obtention de fibres à base de NTC avec ce procédé de filage en co-écoulement, un développement industriel n'est pas viable du fait qu'il ne permet pas, d'une part, de produire de grandes quantités de fibres et d'autre part, de contrôler précisément le co-écoulement à une échelle industrielle, ce qui est un facteur important du procédé de filage [111]. Les études ont donc été principalement orientées sur les suspensions de NTC afin qu'elles puissent être utilisées par les procédés de filage industriel existants qui utilisent non pas un bain de coagulation en co-écoulement mais un bain statique [132].

1.4.1.2 Fibres élaborées par coagulation dans un bain statique

Le procédé consiste à injecter une suspension de NTC dans un bain coagulant statique. Contrairement au procédé en co-écoulement, où les forces de cisaillement donnent la forme de fibre à la suspension qui coagule, dans le procédé en bain statique la forme de fibre est donnée par l'entrainement de la suspension coagulée par le rouleau en sortie de bain. *P.Xue et al.* [133] ont utilisé un procédé très simple illustré en *Figure 18* qui consiste à injecter une solution de PVA/NTC dans un bain aqueux de sulfate de sodium à 17 % par l'intermédiaire d'une seringue et d'une buse d'un diamètre de 0,5 mm. La déshydratation de la suspension par le sulfate de sodium permet la coagulation du PVA [126][134], emprisonnant par la même occasion les NTC. La fibre ainsi obtenue est un composite MWNT/PVA avec une charge en NTC allant de 10 à 40 %m.

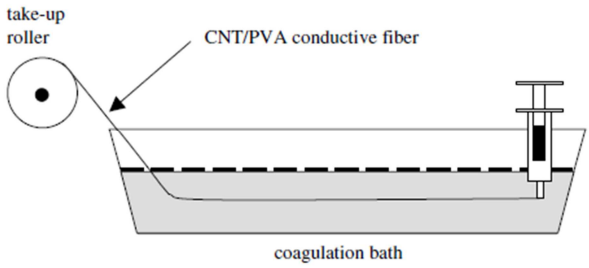


Figure 18. Schéma du dispositif de filage en bain statique développé par P.Xue et al. [133].

C.Mercader et al., ont développé un procédé proche de celui de *P.Xue et al.* dans l'objectif d'obtenir des fibres composites à une échelle semi-industrielle. La différence vient de l'ajout d'une étape de lavage dans un bain d'eau, ainsi que d'une étape de séchage par l'intermédiaire d'un four infrarouge (*Figure 19a*), pour retirer les traces résiduelles de sulfate de sodium dans la fibre. Avec ce procédé, il est possible de filer plusieurs centaines de mètres de fibres composites SWNT/PVA ou MWNT/PVA comme le montre le rouleau sur lequel les fibres (noires) viennent s'enrouler en *Figure 19b*.

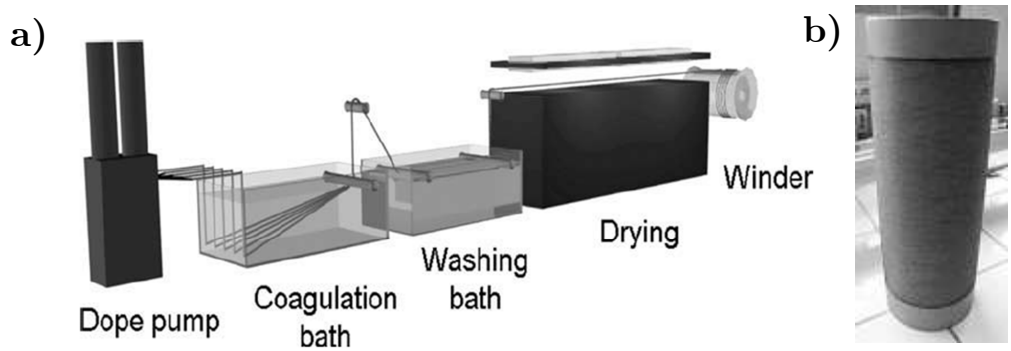


Figure 19. a) Schéma de la chaine de filage développée par C.Mercader et al., et b) photo d'une bobine contenant plusieurs centaines de mètres de fibres PVA/NTC [111].

G.Park et al. [135] ont modifié le procédé utilisé par *P.Xue et al.* dans l'optique d'obtenir une fibre comportant un cœur central composé de NTC et une gaine extérieure constituée de PVA. Pour cela, le procédé en *Figure 20* utilise une double injection avec, au centre, la suspension de NTC qui passe dans une buse de 0,3 mm et à l'extérieur le mélange PVA/DMSO qui passe dans une buse de 0,5 mm. Les deux bains de coagulation contiennent du méthanol mais sont sollicités à des vitesses d'étirement différentes. La fibre ainsi créée comporte un cœur central 100 % NTC et une gaine externe de PVA.

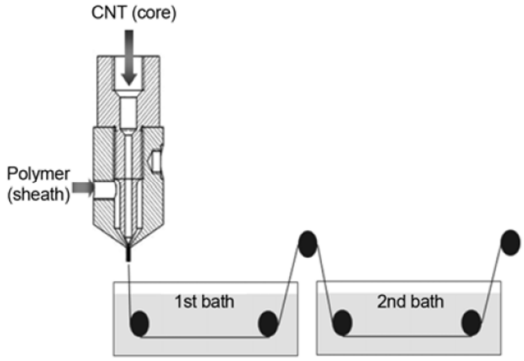


Figure 20. Schéma du dispositif de filage en double injection développé par G.Park et al. [135].

Tout comme le procédé de coagulation en co-écoulement, il est possible d'obtenir des fibres 100 % NTC avec un bain statique. L'équipe de *M.Pasquali* [136][137] a mis en place un procédé de filage permettant d'obtenir une fibre 100 % NTC et en grande quantité (plusieurs centaines de mètres). La fibre est obtenue à partir d'une suspension de SWNT en milieu super acide (acide sulfurique ou chlorosulfurique) et d'un bain coagulant composé d'eau. Quand la suspension entre en contact avec l'eau, cette dernière va provoquer une séparation de phase engendrant la précipitation des NTC. Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé provient de la préparation de la suspension qui doit être réalisée sous boite à gant pour prévenir tout contact avec l'humidité de l'air ambiant.

C'est pourquoi, l'équipe de *S.Zhang et al.* [138] a développé un procédé d'obtention de fibres 100 % NTC sans passer par la phase de dispersion en milieu super acide. Pour cela, les NTC sont dispersés dans l'éthylène glycol. La suspension obtenue est injectée dans un bain coagulant de diéthyl éther avec une vitesse d'extrusion de 0,03 - 0,3 mL/min (*Figure 21)*.

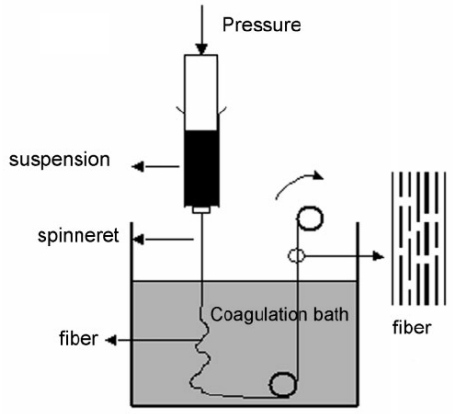


Figure 21. Schéma du dispositif de filage développé par S.Zhang et al. [138].

Le procédé de filage en bain statique est facile de mise en œuvre et permet de produire en grande quantité et en continu des fibres composites (PVA/NTC) ou 100 % NTC. Ce procédé est donc intéressant pour son possible développement à l'échelle industrielle.

1.4.2 Fibres élaborées par voie sèche

Comme abordé précédemment, le procédé de filage en voie humide est composé de deux étapes qui sont la mise en suspension des NTC puis la coagulation de celles-ci. Ce procédé conduit à l'obtention de fibres composites polymère/NTC ou de fibres 100 % NTC.

Une nouvelle voie d'élaboration de fibres a été développée par *K.Jiang et al.* en 2002 [139]. Elle consiste à obtenir une fibre directement à partir d'un tapis de NTC verticalement alignés. Une partie du tapis est saisie avec une pince de laboratoire ou un morceau d'adhésif, les NTC attrapés passent progressivement d'une orientation verticale à une orientation horizontale en entrainant les suivants, pour former une sorte de feuille qui peut être vrillée en fibre comme montré sur la *Figure 22*.

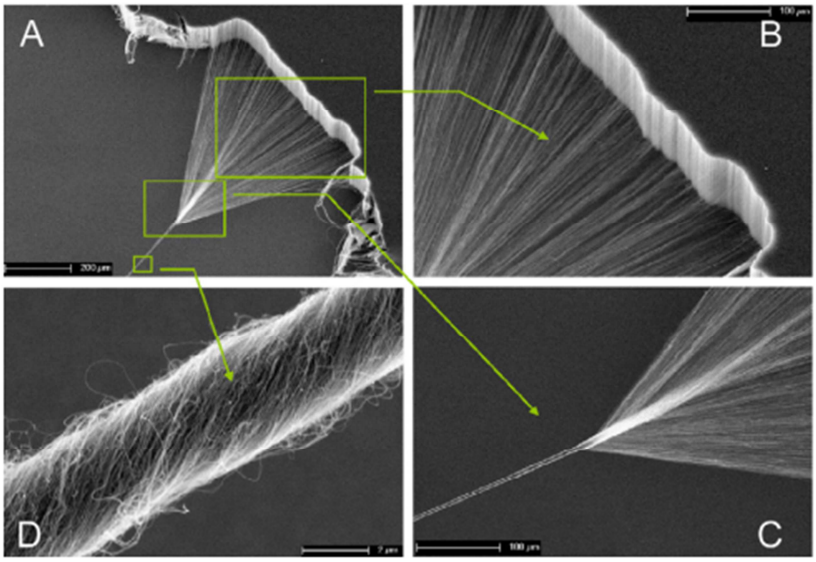


Figure 22. Micrographies MEB montrant le filage à sec d'un tapis de NTC [140].

Par la suite, cette découverte a entrainé un fort engouement pour ce type de matériau, puisque ce procédé permet d'obtenir une fibre 100 % NTC sans mise en forme au préalable du tapis de NTC. Actuellement, il existe deux moyens d'obtenir un tapis dit « étirable » qui se distingue par la méthode de synthèse des NTC utilisée :

- Méthode CVD avec pré-dépôt du catalyseur sur le substrat (méthode en 2 étapes) ;
- Méthode CVD sans pré-dépôt avec injection simultanée et continue du précurseur catalytique et carboné : (méthode en une seule étape).

Cependant, très peu d'études reportent l'obtention de fibres issues de tapis synthétisés par injection simultanée et continue des précurseurs, bien que ce procédé en une seule étape ait un réel intérêt au niveau industriel.

1.4.2.1 Fibres issues d'un tapis de NTC synthétisé par CVD avec pré-dépôt de catalyseur

La synthèse de NTC mettant en œuvre, préalablement à la croissance des NTC, un dépôt d'une couche catalytique, est la technique la plus couramment utilisée pour obtenir des tapis en vue de la fabrication de fibres par voie sèche.

Pour cela, le catalyseur de fer est déposé sous forme de film mince sur le substrat qui est préalablement recouvert d'une couche d'oxyde de quelques dizaines de nm (Al_2O_3 ou SiO_2) jouant le rôle de barrière de diffusion du catalyseur dans le substrat, en utilisant le plus souvent un canon à électrons afin d'évaporer la cible de fer (*cf § 1.2.3.2*). La couche déposée a une épaisseur qui varie entre 1 et 5,5 nm. Concernant le précurseur carboné, l'acétylène ou l'éthylène sont le plus souvent employés. Les conditions de croissance comme la nature du gaz porteur ou la température du four, varient en fonction des protocoles développés et sont reportés dans le *Tableau 2*.

Tableau 2. Paramètres de synthèse de tapis étirables obtenus selon la méthode mettant en œuvre un pré-dépôt du catalyseur.

Précurseur carboné	Gaz porteur	Température de croissance (°C)	Ref.
acétylène	He	670	[141]
Ethylène	Ar/6 %v H_2	750	[142]
Ethylène	Ar/7,1 %v H_2	740	[143]
Acétylène	He	680	[144]
Acétylène	He	700	[145]
Ethylène	Ar/34 %v H_2	750	[146]
Ethylène	Ar/6 %v H_2	750	[147]
Acétylène	Ar	620-700	[148]

A la vue de ce tableau, l'utilisation de gaz porteur léger comme l'hélium ou un mélange Ar/H_2 semble être privilégiée pour l'obtention de tapis étirables. Concernant les caractéristiques des NTC synthétisés par ce procédé, leur diamètre externe est généralement d'environ 10 nm pour une longueur (soit l'épaisseur du tapis) comprise entre 200 et 4700 µm.

1.4.2.2 Fibres issues d'un tapis synthétisé par CVD sans pré-dépôt

Il est important de rappeler que pour cette méthode, la source carbonée et le catalyseur de fer sont acheminés simultanément dans la zone de croissance. A notre connaissance, seules deux équipes ont réussi à obtenir des tapis de NTC étirables synthétisés par CVD sans pré-dépôt du catalyseur. Pourtant, la mise en œuvre de ce

procédé de synthèse est beaucoup plus simple et surtout moins onéreuse, car le substrat ne subit aucun traitement au préalable.

La première équipe de l'Université de Tsinghua en Chine [149], a synthétisé un tapis étirable à partir du cyclohexane et du ferrocène injectés à pression atmosphérique. La particularité de ce tapis est qu'il est constitué de deux couches superposées et seule la seconde (en contact avec le substrat) est étirable, la première couche servant de « protection » à la seconde formée en dessous. Ce type de synthèse est très proche de celle réalisée au sein du Laboratoire Francis Perrin. Les NTC ainsi synthétisés présentent un diamètre externe de 35 ± 3 nm, une longueur allant de 200 à 700 µm, un rapport I_D/I_G de 0,8 (spectroscopie Raman) et une densité de 10^{13} NTC/m^2.

La seconde équipe de l'Université de Shizuoka au Japon [150], a obtenu un tapis étirable à partir de dichlorure de fer ($FeCl_2$) et d'acétylène avec un procédé appelé chloride mediated CVD (CM-CVD). Le dichlorure de fer est sublimé dans une coupelle en quartz au centre du réacteur chauffé à 820°C et à une pression de 10 Torr et l'acétylène est acheminé au contact de la vapeur de $FeCl_2$. Les NTC possèdent un diamètre externe compris entre 30-50 nm pour une longueur de 2,1 mm.

Les conditions de synthèse employées par ces deux équipes sont résumées dans le *Tableau 3*.

Tableau 3. Paramètres de synthèse de tapis étirables obtenus en utilisant la méthode de CVD sans pré-dépôt du catalyseur.

Méthode CVD	Précurseur	Gaz porteur	Température de croissance (°C)	Ref.
CVD aérosol	Cyclohexane + ferrocène	Ar/20 % H_2	810 à Patm	[149]
CM-CVD	$FeCl_2$ + acétylène	/	820 à 10 Torr	[150]

Le peu de travaux reportés sur l'obtention de tapis étirables par CVD sans pré-dépôt de catalyseur, traduit la complexité de maitrise de l'ensemble des paramètres avec ce type de procédé.

1.4.2.3 Identification des paramètres morphologiques clés et mécanismes d'étirage proposés

Il est important de déterminer et de comprendre quelles caractéristiques du tapis influencent la capacité d'étirage, ainsi que le ou les mécanismes permettant de passer d'un tapis de NTC alignés verticalement à une toile au sein de laquelle les NTC sont alignés horizontalement et enfin à une fibre.

Les paramètres clés

La plupart des études mentionnent que seuls les tapis de NTC possédant un très bon alignement présentent la caractéristique d'être étirés pour former une fibre [144][145][147][149][151][152][153]. Cet alignement est reporté qualitativement par des analyses MEB qui permettent de visualiser la différence d'alignement entre un tapis étirable (*Figure 23a*) et un tapis non étirable (*Figure 23b*). En effet, en fonction des conditions de synthèse, la tortuosité des NTC est plus ou moins marquée.

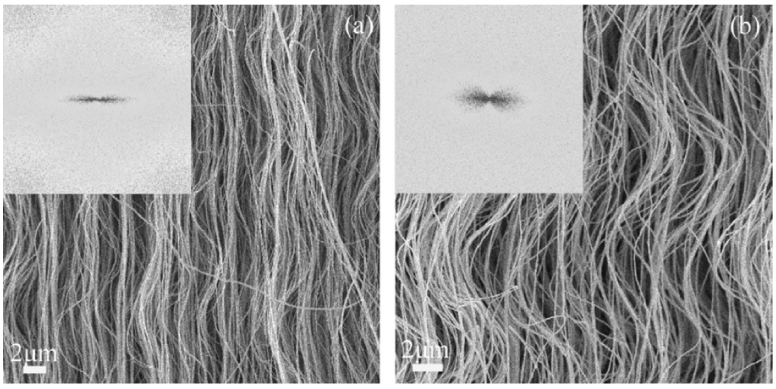


Figure 23. Micrographies MEB a) d'un tapis étirable montrant un bon alignement et b) d'un tapis non étirable montrant un moins bon alignement, obtenus par le procédé de CVD d'aérosol [149].

M.Zhang et R.Baughman [151] ont essayé d'expliquer cette différence d'alignement. Ils attribuent la tortuosité de certains faisceaux de NTC alignés, comparativement à d'autres qui sont moins tortueux, à la présence de deux groupes de particules catalytiques réparties uniformément sur le substrat. L'une étant plus active que l'autre en termes d'efficacité catalytique pour la croissance des NTC, il en résulte une vitesse de croissance des NTC différente. Les NTC étant solidaires les uns des autres en raison des interactions engendrées par les forces de Van der Waals, ceux ayant une vitesse de croissance plus rapide vont se courber périodiquement pour s'ajuster à ceux dont la vitesse de croissance est la plus lente.

Par ailleurs, une faible distribution en taille des particules catalytiques implique une plus grande densité en NTC sur le substrat, qui semble être un autre paramètre clé [147][149][151][154][155][156]. En effet, une densité en NTC importante permet d'augmenter le nombre d'interactions entre NTC au sein du tapis. Cette densité est visible par MEB après désolidarisation du tapis du substrat, où chaque trou représente l'empreinte d'une particule catalytique se trouvant à la base d'un NTC. Il est possible de voir une densité de trous plus importante sur la *Figure 24a* que sur la *Figure 24b* révélant une plus grande densité en NTC au sein d'un tapis étirable. La densité en NTC d'un tapis étirable varie de $10^9/cm^2$ [149] à $10^{11}/cm^2$ [151].

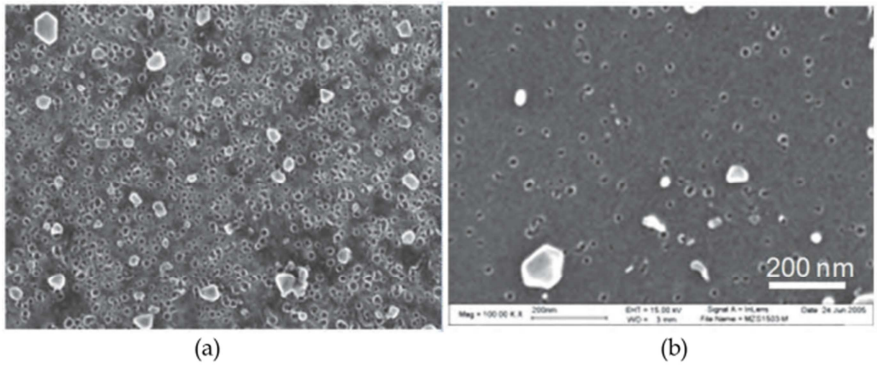


Figure 24. Micrographie MEB d'un substrat après retrait du tapis a) étirable et b) non étirable. Chaque trou correspond à l'implantation de la particule catalytique se trouvant à la base d'un NTC [151]. Même échelle sur les deux micrographies.

Le diamètre externe moyen des NTC de la plupart des tapis étirables est d'environ 10 nm [142][147][141][151][154][144]. Cependant, il existe des tapis étirables présentant des diamètres externes proche de 40 nm [149][155], ce qui implique que la valeur moyenne du diamètre ne semble pas être un paramètre discriminant. En revanche, tous ces tapis possèdent une distribution étroite en diamètre, liée à une distribution étroite en taille de particules catalytiques rejoignant le paramètre densité précédemment explicité.

Un autre paramètre qui semble indispensable au filage est une bonne pureté de la surface des NTC [148][151][156][157]. En effet, une surface exemptée d'impuretés permet d'augmenter les interactions de Van der Waals entre les NTC [148]. Ce phénomène a pu être observé par des analyses MET après dispersion des NTC : ces derniers sont collés les uns aux autres dans le cas d'un tapis propre et étirable synonyme de fortes interactions entre eux (*Figure 25b*) et dans le cas d'un tapis non étirable, ils sont répartis aléatoirement du fait de faibles interactions entre eux (*Figure 25a*).

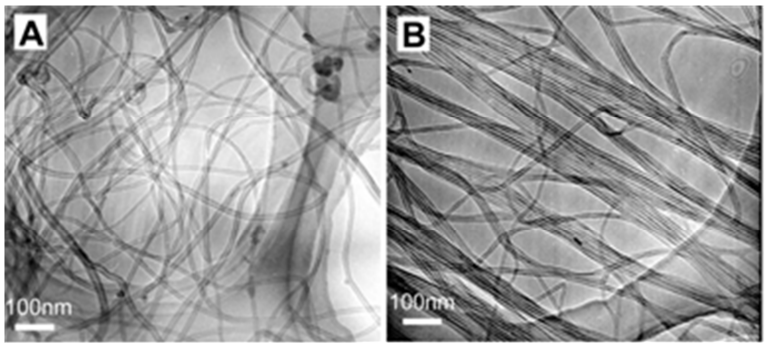


Figure 25. Micrographies MET a) d'un tapis non étirable et b)d'un tapis étirable [148].

L'importance de cette propreté de surface a bien été mise en évidence par *Q.Zhang et al.* [149] au travers de la synthèse d'un tapis bicouche. La première couche de NTC, située au-dessus de la seconde, est moins propre et surtout elle n'est pas étirable. Les auteurs attribuent à la couche supérieure un rôle de filtre, permettant d'obtenir une couche inférieure pour laquelle la surface des NTC est pure,

lui conférant ainsi un caractère étirable. De plus, selon les analyses en spectroscopie Raman il semble que les NTC au sein d'un tapis étirable présentent moins de défauts structuraux qu'au sein d'un tapis non étirable, puisque le rapport I_D/I_G varie de 0,33 à 0,8 pour les tapis étirables [152][149][158], alors qu'il est généralement plus élevé (1,33) pour les tapis non étirables [152].

En conclusion, il est possible de lister les caractéristiques morphologiques et structurales que les tapis de NTC doivent posséder pour être étirables d'après les études recensées dans la littérature : un bon alignement des NTC (tortuosité la plus faible possible), une densité élevée en NTC au sein du tapis, une distribution en diamètre externe étroite et une pureté élevée de la surface externe des NTC.

Mécanisme conduisant à l'étirage des tapis

L'identification des paramètres morphologiques critiques nécessaires à un tapis pour être étirable n'explique pas pour autant le ou les mécanismes mis en jeu pour passer d'une orientation verticale au sein du tapis à une orientation horizontale sous forme de feuille. La plupart des études reportant l'élaboration de fibres ou feuilles à partir d'étirage de tapis de NTC verticalement alignés traitent principalement des propriétés finales de ces fibres. *X.Zhang et al.* [148] ont proposé le mécanisme illustré en *Figure 26*, où l'enchevêtrement de plusieurs fagots de NTC en haut et en bas du tapis permet le filage en continu.

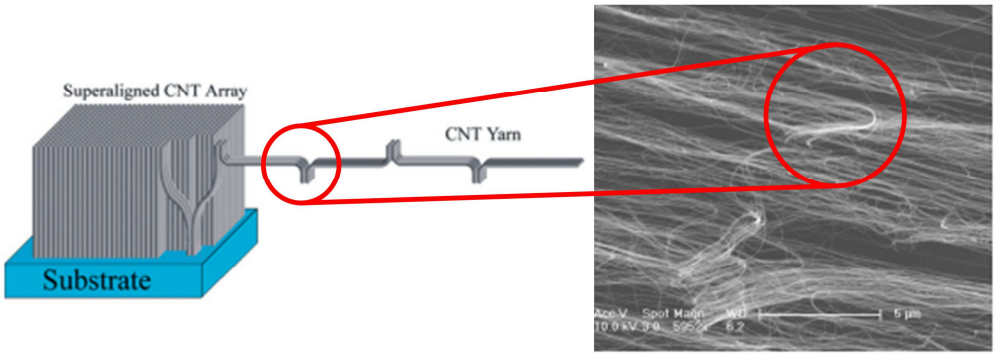


Figure 26. Mécanisme de filage proposé par X.Zhang et al.[148].

Afin de vérifier le rôle de cet enchevêtrement dans le processus de filage, *C.Zhu et al.* [143] ont réalisé une étude consistant à retirer l'enchevêtrement en haut d'un tapis étirable par gravure ionique réactive (RIE : Reactive-ion etching). La même procédure a été utilisée sur un tapis non étirable. Il en ressort que les deux tapis conservent leur caractère étirable ou non après traitement par RIE, bien que ce dernier introduise des défauts à la surface des NTC. Ils ont également observé par MEB des interconnexions entre des ensembles de NTC alignés appelés fagots sur toute la hauteur du tapis, c'est-à-dire, des NTC qui sont initialement enchevêtrés entre ces fagots. Les auteurs en concluent que l'enchevêtrement en haut du tapis ne joue pas de rôle spécifique dans le processus de filage, mais que ce sont les

interconnexions entre les fagots de NTC qui prévalent. Ils ont ainsi proposé le mécanisme schématisé sur la *Figure 27.*

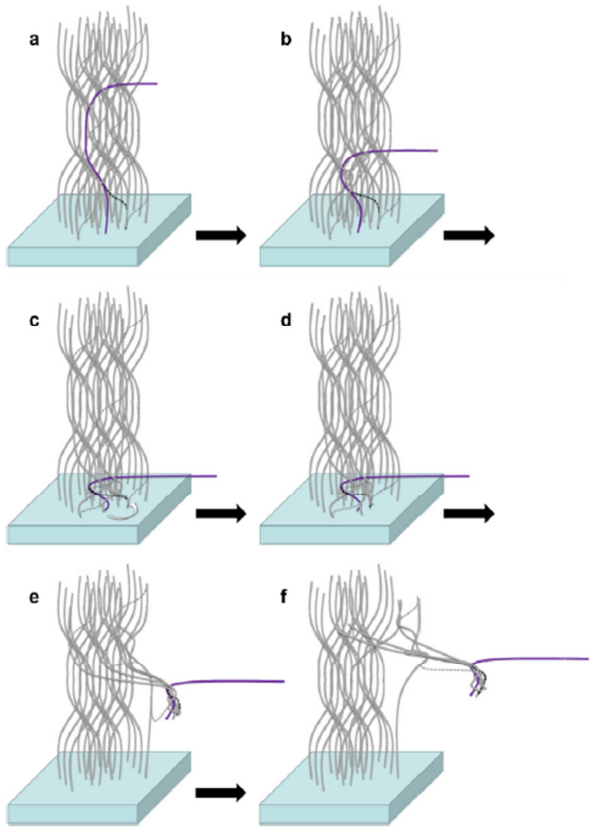


Figure 27. Modèle de mécanisme d'étirage proposé par C. Zhu et al. [143].

Le fagot de NTC en violet (*Figure 27a*), qui est retiré progressivement du tapis, va migrer vers le bas et s'enchevêtrer de plus en plus avec les fagots voisins par l'intermédiaire de NTC jouant le rôle de connexions entre les fagots adjacents. Une fois cet auto-enchevêtrement suffisant, il entraine avec lui plusieurs autres fagots qui vont à leur tour reproduire le même processus en remontant le long du tapis, permettant ainsi un filage continu.

Dans la même année, un autre groupe de *NanoTech Institute* [159], a proposé un modèle similaire à celui de *C.Zhu et al.* afin d'apporter plus de compréhension dans le mécanisme d'étirage. Leur modèle est basé sur trois principaux facteurs :

- L'existence d'interconnexions constituées par les NTC individuels disposés entre les fagots de NTC ;
- Un mouvement unique de ces interconnections soit vers le haut, soit vers bas ;
- Un nombre critique d'interconnexions à atteindre.

La *Figure 28* schématise le mécanisme supposé se produire lors de l'étirage du tapis. En tirant sur le premier fagot, représenté en bleu, les interconnexions entre celui-ci et le suivant (en rouge) vont se diriger progressivement vers le bas comme une fermeture éclair, pour être ensuite regroupées vers l'extrémité du fagot. Ainsi, si

le nombre de connexions est suffisant lors de l'arrachement du premier fagot du substrat, le second va également pouvoir être arraché à son tour et ainsi de suite.

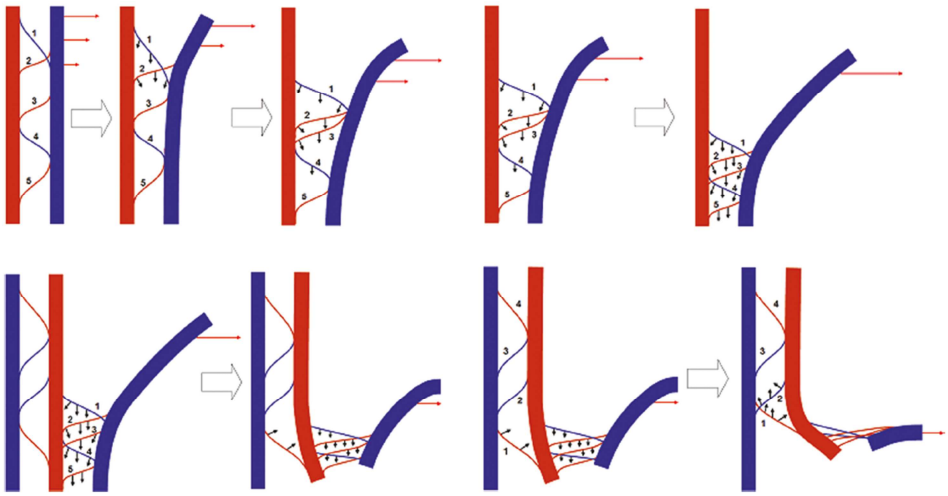


Figure 28. Modèle de mécanisme d'étirage proposé par A.Kuznetsov et al. [159].

En conclusion, les études proposant des mécanismes d'étirage mettent en évidence l'importance de la présence d'interconnexions, sur toute la hauteur du tapis, entre les fagots de NTC alignés. Cependant, aucune information n'est apportée sur les paramètres de synthèse permettant d'aboutir à cette structure au sein du tapis aligné.

1.4.3 Fibres élaborées à partir de la phase gazeuse

Une autre voie d'élaboration consiste à obtenir une fibre composée uniquement de NTC directement à partir de la zone réactionnelle du four de CVD. Pour cela, une tige tournante est placée au centre du four et va enrouler la fibre sur son axe comme sur la *Figure 29a-b*.

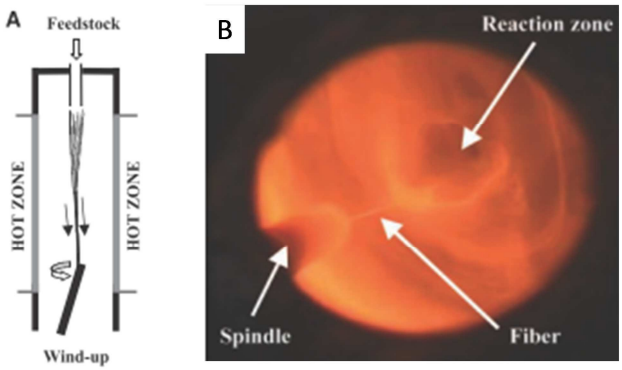


Figure 29. a) Schéma du procédé de filage directement à partir de la phase gazeuse et b) photo de la zone réactionnelle avec formation de la fibre [160].

Ce procédé a été reporté pour la première fois en 2002 par *H.W.Zhu et al.* [161]. Pour cela, une solution de *n*-hexane avec 0,018 g/mL de ferrocène et 0,4 %m de thiophène est injectée dans un four à 1150 °C à une vitesse de 0,5 mL/min. Le gaz

porteur est l'hydrogène avec un débit de 250 mL/min. La fibre obtenue mesure 20 cm et est principalement composée de SWNT.

En 2004, une équipe de l'Université de Cambridge au Royaume-Uni [160] a également obtenu des fibres directement à partir de la phase gazeuse lors de la synthèse de NTC par CVD. Le procédé consiste à injecter une solution d'éthanol (précurseur carboné) contenant 0,23 à 2,3 %m de ferrocène et 1 à 4 %m de thiophène à une vitesse de 0,08 à 0,25 ml/min, le tout acheminé par un débit d'hydrogène allant de 400 à 800 ml/min, dans le four de croissance chauffé entre 1050 et 1200 °C.

Le paramètre clé permettant d'obtenir un filage continu semble être la croissance rapide dans l'aérogel de NTC présentant une grande pureté. Ainsi le thiophène permet d'augmenter le rendement de production en NTC et donc de permettre le filage [161].

En jouant sur les paramètres de synthèse [160], il est possible d'obtenir des fibres composées de MWNT ou de SWNT. En travaillant avec une concentration en thiophène de 1,5 à 4 %m, un débit d'hydrogène de 400 à 800 ml/min et une température de 1100-1180 °C, les NTC synthétisés sont des MWNT. En réduisant la concentration en thiophène à 0,5 %m et en augmentant le débit à 1200 ml/min et la température à 1200 °C, des SWNT sont principalement obtenus.

1.5 Propriétés et applications des fibres à base de NTC

1.5.1 Propriétés mécaniques et électriques des fibres à base de NTC

1.5.1.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres sont évaluées en traction, c'est-à-dire, que les fibres sont soumises à une contrainte le long de leur axe jusqu'à leur rupture complète. Ce type de mesure permet d'extraire des informations caractérisant le comportement mécanique de la fibre telles que :

- la contrainte à la rupture en (MPa) notée σ, qui caractérise la charge maximale que peut supporter la fibre ;
- Le module de Young (GPa) noté E, qui traduit la rigidité de la fibre ;
- La déformation (%) notée ε, qui correspond à l'allongement de la fibre avant rupture ;
- La ténacité (J/g) notée H, qui correspond à la quantité d'énergie que peut absorber la fibre avant rupture.

Le *Tableau 4* présente les propriétés mécaniques de fibres composites ou 100 % NTC obtenues par voie humide dans un bain coagulant. La première observation est la grande variabilité du module de Young et de la contrainte à la rupture d'une fibre à l'autre. En effet, en fonction des paramètres de filage, de la présence de polymère

ou non, de la teneur en NTC, du post traitement de la fibre comme par exemple l'étirement à chaud, ces valeurs varient de plusieurs ordres de grandeur.

De façon générale, pour les fibres composites la teneur en NTC varie de 0,3 à 60 %m pour une contrainte à la rupture comprise entre 0,15 et 4,4 GPa, ainsi qu'un module de Young compris entre 7,3 et 119 GPa. Pour les fibres 100 % NTC, la contrainte à la rupture et le module de Young varient de 0,15 à 1 GPa et de 2 à 120 GPa respectivement.

Tableau 4. Propriétés mécaniques des fibres obtenues par voie humide. As-spun signifie que la fibre n'a subi aucun traitement après son élaboration. Hot-strech correspond à un étirement à chaud après élaboration de la fibre.

Méthode de filage	Post traitement	Caractéristiques des fibres						Ref.
		Teneur en NTC (%m)	Ø (µm)	σ (GPa)	E (GPa)	ε (%)	H (J/g)	
Fibres composite								
SWNT/eau dans PVA	As-spun	/	10-100	0,15	15	3	/	[123]
SWNT/DMSO/PVA dans Méthanol	Hot strech 200 °C	3	27	1,1	35,8	8,8	/	[127]
SWNT/DMSO/PVA Dans Méthanol	Hot strech 200 °C	0,3	42	2,2	36	10	/	[162]
SWNT/PANi/AMPSA Dans acetone	As-spun	0,76	/	0,255	7,3	4	/	[163]
SWNT/eau Dans PVA	As-spun	60	/	1,8	78	/	/	[125]
SWNT/eau/alginate Dans $CaCl_2$	As-spun	23	/	0,237	6,67	13	/	[129]
SWNT/eau Dans PVA	Lavage Acétone	60	50	1,8	80	/	570	[164]
SWNT/DMSO/PVA Dans Méthanol	Hot strech 160 °C	/	9,9	4,4	119	9,7	171	[128]
SWNT/eau/PVA Dans Na_2SO_4	As-spun	12	15-60	0,4	12	/	230	[111]
MWNT/eau/PVA Dans Na_2SO_4	As-spun	17	15-60	0,27	10	/	130	[111]
SWNT/eau/PVA Dans Na_2SO_4	Hot strech 200 °C	12	/	1,1	38	/	/	[111]
SWNT/DMSO/PVA Dans Méthanol	Hot strech 200 °C	1	22,6	2,6	71	6,2	59	[165]
Fibres 100 % NTC								
MWNT/éthylène glycol Dans diéthyl éther	Heated 280 °C	100	10-80	0,15	69	3	/	[138]
SWNT/eau dans ethanol/glycerol	As-spun	100	20-30	/	2	4,5	/	[130]
DWNT/HSO_3Cl Dans eau ou acétone	As-spun	100	9	1	120	1,4	/	[137]

La *Figure 30* représente la courbe de traction d'une fibre SWNT/PVA qui a subi un traitement post-filage à différents taux d'étirement (0 % à 200 %). Pour une même composition de fibre la contrainte à la rupture et le module de Young passent respectivement de 0,4 à 1,1 GPa et de 12 à 38 GPa. La façon dont est étirée la fibre a une grande influence sur les propriétés mécaniques. En effet, le taux d'étirage va engendrer une amélioration de l'alignement des NTC au sein de la fibre, ce qui conduit à une augmentation des propriétés mécaniques en traction [166].

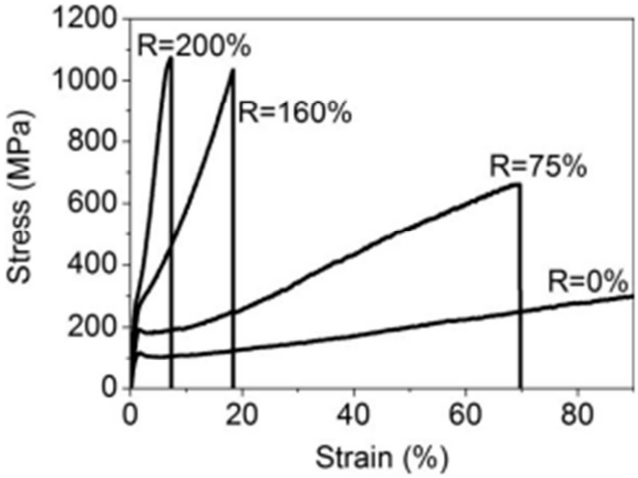


Figure 30. Courbe de contrainte en fonction de la déformation d'une fibre SWNT/PVA pour différents taux d'étirement à 140 °C [111].

Cet exemple montre que l'étirement d'une fibre influe sur ces propriétés mécaniques. Ainsi en fixant des vitesses de filage différentes sur un même procédé, les fibres présenteront des propriétés différentes, d'où la difficulté de comparer les propriétés mécaniques finales des fibres entre elles, puisque les vitesses de filage sont rarement reportées. En dehors de l'alignement, il existe d'autres paramètres pouvant influencer les propriétés mécaniques de ces fibres, tels que l'état de dispersion des NTC [48], l'interface NTC/polymère [48], la structure initiale des NTC [48], ou encore la teneur en NTC [129].

Concernant les fibres obtenues par voie sèche, les propriétés mécaniques varient également d'une étude à l'autre comme le montre le *Tableau 5*. De façon générale, la longueur initiale des tapis de NTC varie de 0,26 à 5,3 mm pour une contrainte à la rupture et un module de Young variant de 0,278 à 3,3 et de 6,5 à 330 GPa respectivement.

Tableau 5. Propriétés mécaniques de fibres obtenues par voie sèche. As-spun signifie que la fibre n'a subi aucun traitement après son élaboration. Post-twist correspond à un traitement post-filage consistant à augmenter le vrillage de la fibre. Ethanol et acétone correspondent à la densification post-filage de la fibre par l'un de ces solvants.

Méthode de CVD	traitement	Caractéristiques NTC		Caractéristiques fibres					Ref.
		Type	L (mm)	Ø (µm)	σ (GPa)	E (GPa)	ε (%)	H (J/g)	
Pré-dépôt	Post-twist	DWNT	1	/	1,35–3,3	100–263	/	110–975	[167]
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	0,65	4	0,85	275	2,21	/	[168]
Pré-dépôt	Post-twist	MWNT	0,65	3	1,91	330	7,02	/	[168]
Pré-dépôt	Ethanol	MWNT	/	17	0,600	/	2,45	/	[148]
Pré-dépôt	thermique	MWNT	/	17	0,564	74	0,75	/	[148]
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	1	2-10	3,3	/	/	/	[142]
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	0,65	2-10	1,91	/	/	/	[142]
Pré-dépôt	Ethanol	MWNT	0,26	10-15	1,170	53,5	2,4	/	[169]
CM-CVD	Ethanol	MWNT	1	10-15	0,383	6,5	9,1	/	[169]
CM-CVD	As-spun	MWNT	0,8	30	0,345	17,6	3	/	[155]
CCVD	As-spun	MWNT	0,2-0,7	10	0,3	/	/	/	[149]
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	0,550	/	0,7	/	/	27	[140]
Pré-dépôt	Ethanol	MWNT	1	10	0,35	25	2,2	5	[146]
Pré-dépôt	Post-twist	MWNT	1	10	0,4	10	5	11	[146]
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	5,3	60	0,278	6,5	/	/	[170]
CM-CVD	As-spun	MWNT	/	22,8	0,418	30,6	/	/	[171]
CM-CVD	Post-twist	MWNT	/	19,2	0,772	51,1	/	/	[171]
Pré-dépôt	Acétone	MWNT	0,235	10	1,1	56	2,3	/	[172]

Une première explication de cette variabilité de propriété est la longueur initiale des NTC [173][143]. En effet, comme le montre la *Figure 31*, la contrainte à la rupture augmente avec l'épaisseur du tapis, c'est-à-dire la longueur des NTC. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait qu'un long NTC va s'enrouler autour de la fibre un plus grand nombre de fois lors de son élaboration augmentant ainsi le transfert de contrainte avec les autres NTC.

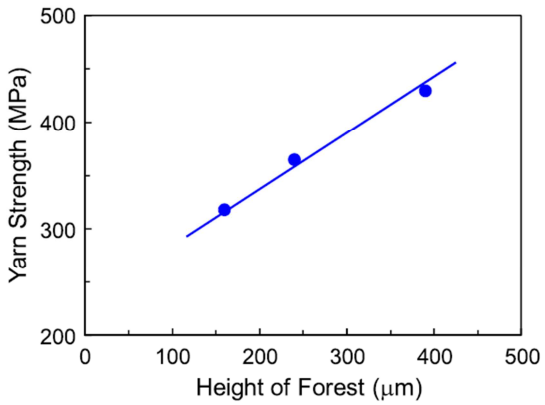


Figure 31. contrainte à la rupture de fibres provenant de tapis avec 3 hauteurs différentes [173].

En réalisant des traitements post-filage comme un vrillage supplémentaire de la fibre, il est possible d'augmenter les propriétés mécaniques [168]. En effet, en augmentant le vrillage de la fibre, les NTC vont se densifier, ce qui engendre une augmentation du nombre de contacts entre eux permettant un meilleur transfert des contraintes.

Les propriétés des fibres obtenues par voie sèche sont sensibles aux traitements post-filage comme la densification, par éthanol ou acétone, ou l'angle d'enroulement de la fibre, mais également à la longueur des NTC utilisés.

En conclusion, comme le montre le *Tableau 6*, les fibres obtenues par voie sèche permettent d'obtenir un meilleur module de Young et une meilleure ténacité, malgré une contrainte à la rupture légèrement inférieure.

Tableau 6. Récapitulatif des propriétés mécaniques des fibres obtenues par voie sèche et humide.

	σ(GPa)	E (GPa)	ε (%)	H (j/g)
Voie humide	0,15 – 4,4	7,3 – 120	1,4 - 13	59 - 570
Voie sèche	0,278 – 3,3	6,5 – 330	0,75 – 9,1	5 - 975

1.5.1.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques sont généralement évaluées selon l'axe de la fibre en mesurant la résistance électrique sur une longueur de fibre connue. De cette résistance est calculée la résistivité qui caractérise la capacité de la fibre à s'opposer au passage du courant :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L}$$

Avec ρ la résistivité, R la résistance, S la section de la fibre et L la longueur de la fibre. Il est également possible d'exprimer la conductivité électrique définie comme l'inverse de la résistivité. Le *Tableau 7* regroupe les propriétés de fibres obtenues par voie humide.

Tableau 7. Propriétés électriques de fibres obtenues par voie humide. As-spun signifie que la fibre n'a subi aucun traitement après son élaboration. Heated correspond à un recuit post filage.

Méthode filage	Traitement	Caractéristiques fibres				Ref.
		Teneur NTC (%m)	Diamètre (µm)	Résistivité (Ω.cm)	Conductivité (S/cm)	
Fibres composites						
SWNT/eau dans PVA	As-spun	/	10-100	0,1	10	[123]
MWNT/eau/PVA dans Na_2SO_4	As-spun	40	500	>20	0,05	[133]
MWNT/eau dans PVA	Heated 200 °C	11	30	0,0285	35	[174]
SWNT/eau/alginate Dans $CaCl_2$	As-spun	23	/	0,31	3,2	[129]
MWNT/eau dans PVA	As-spun	/	/	3-8	0,33-0,13	[175]
Fibres 100% NTC						
MWNT/éthylène glycol Dans diéthyl éther	Heated 280 °C	100	10-80	0,0125	80	[138]
SWNT/H_2SO_4 Dans éther	Heated 1150 °C	100	60	0,00262	382	[176]
SWNT/eau dans HCl 37%	Heated 1000 °C	100	10-50	0,007	140	[131]
SWNT/eau dans ethanol/glycerol	As-spun	100	20-30	0,15	6,6	[130]
DWNT/HSO_3Cl Dans eau ou acétone	As-spun	100	9	0,0035	285	[137]

La comparaison des résultats rapportés laisse apparaitre une différence dans la conductivité électrique entre des fibres composites et des fibres 100 % NTC. En effet, cette conductivité est de l'ordre de quelques dizaines de S/cm pour des fibres composites comparée à plusieurs centaines de S/cm pour des fibres 100 % NTC. Ceci s'explique par le fait que le polymère entourant les NTC joue le rôle de gaine isolante et donc de barrière de potentiel qui s'oppose au passage des électrons limitant ainsi la conductivité électrique de la fibre [177].

Il existe également d'autres paramètres pouvant jouer sur les propriétés électriques des fibres composites. Tout d'abord, le taux d'étirement puisqu'il a été démontré expérimentalement que la conductivité électrique d'une fibre NTC/polyamide diminuait avec l'étirement [56]. Les auteurs proposent un modèle expliquant ce phénomène basé sur le fait que l'étirement permet aux NTC de glisser les uns par rapport aux autres diminuant ainsi le nombre de contacts entre eux.

Un autre paramètre influençant la conductivité d'une fibre est la teneur en NTC. Il a été reporté que la conductivité d'une fibre NTC/alginate augmentait en même temps que la teneur en NTC [129]. Ce comportement est également connu pour des matériaux composites sous forme de film avec des NTC orientés [178] ou des composites massifs aux NTC aléatoirement répartis [179]. De façon générale, un

composite polymère/NTC est assimilable à un système isolant contenant un renfort conducteur. La conductivité électrique de ce composite est régie par la théorie de la percolation. Il existe un seuil de percolation à partir duquel il se crée un chemin de conduction entre les éléments conducteurs du composite. La conductivité qui en résulte est définie selon l'équation suivante [92] :

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_0)^t$$

Avec σ la conductivité électrique du composite, σ_0 la conductivité électrique du renfort, p la fraction volumique en renfort, p_0 le seuil de percolation et t l'exposant critique.

L'état de dispersion des NTC est probablement un paramètre influençant les propriétés électriques des fibres. En effet, il a été observé sur un composite massif aux NTC aléatoirement répartis [179] que la présence d'agglomérats de NTC diminuait la conductivité électrique à taux de charge égal. Les auteurs attribuent ce phénomène au fait que les agglomérats rendent difficile la formation d'un chemin de conduction dans le composite.

Enfin, la longueur des NTC est probablement un autre paramètre influençant les propriétés électriques des fibres composites. *M.Russ et al.* [76] ont démontré expérimentalement, sur un composite aux NTC aléatoirement répartis, que la conductivité augmentait significativement en fonction de la longueur des NTC à taux de charge égale (*Figure 32*). Les auteurs attribuent cette différence au fait que le nombre de contacts avec des NTC longs est moins important qu'avec des NTC courts pour un même seuil de percolation. De ce fait, les résistances de contacts sont moins importantes avec des NTC longs conduisant à une conductivité plus importante.

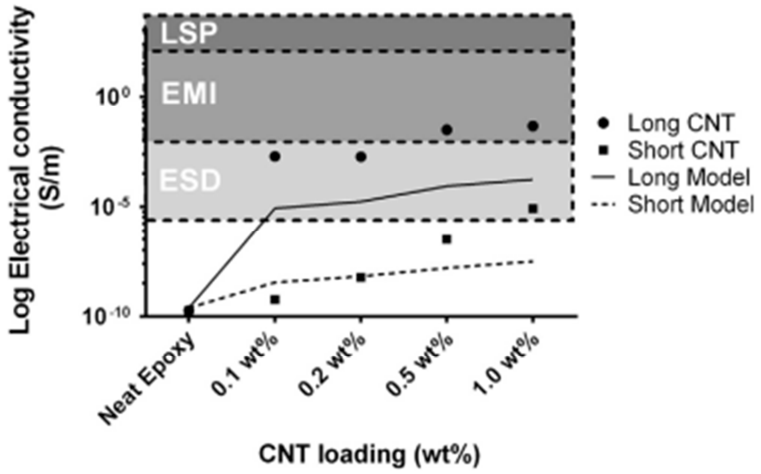


Figure 32. Conductivité électrique en fonction de la charge en NTC pour deux longueurs différentes (échelle log) [76].

Concernant les fibres par voie sèche, les conductivités électriques sont de l'ordre de plusieurs centaines de S/cm comme le montre le *Tableau 8,* soit du même ordre de grandeur que les fibres 100 % NTC obtenues par voie humide.

Tableau 1. Propriétés électriques de fibres obtenues par voie sèche et à partir de la phase gaz. As-spun signifie que la fibre n'a subi aucun traitement après son élaboration. Post-twist correspond à un traitement post-filage consistant à augmenter le vrillage de la fibre. As-spun signifie que la fibre n'a subi aucun traitement après son élaboration. Post-twist correspond à un traitement post-filage consistant à augmenter le vrillage de la fibre. Ethanol et acétone correspondent à la densification post-filage de la fibre par l'un de ces solvants.

Méthode de CVD	Traitement	Caractéristiques NTC		Caractéristiques fibres			Ref.
		Type	Longueur (mm)	Diamètre (µm)	Résistivité (Ω.cm)	Conductivité (S/cm)	
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	0,65	4	$5,8 \times 10^{-3}$	172	[168]
Pré-dépôt	Post-twist	MWNT	0,65	3	$2,4 \times 10^{-3}$	416	[168]
Pré-dépôt	Ethanol	MWNT	1	10	2×10^{-3}	500	[146]
Pré-dépôt	thermique	MWNT	0,325	/	$1,7 \times 10^{-3}$	588	[180]
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	0,300	10	$3,3 \times 10^{-3}$	303	[181]
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	0,5	10	$1,6 \times 10^{-3}$	600	[182]
Pré-dépôt	As-spun	MWNT	0,35	/	$2,6\text{-}6,7 \times 10^{-3}$	150-370	[183]
Pré-dépôt	Acétone	MWNT	0,235	10	$1,1 \times 10^{-3}$	909	[172]
Fibre élaborée à partir de la phase gaz							
/	As-spun	MWNT	/	22	$1,2 \times 10^{-4}$	8300	[160]

L'ensemble des fibres présentées dans le *Tableau 8* possède des conductivités comparables. Toutefois, *X. Wang et al.* [184] ont montré que la conductivité électrique dans un film composite contenant des NTC issus de tapis étirables, qui sont également utilisés pour obtenir des fibres, augmentait avec la longueur des NTC (*Figure 33*), ceci étant associé au fait que les NTC longs permettent un meilleur chemin de conduction.

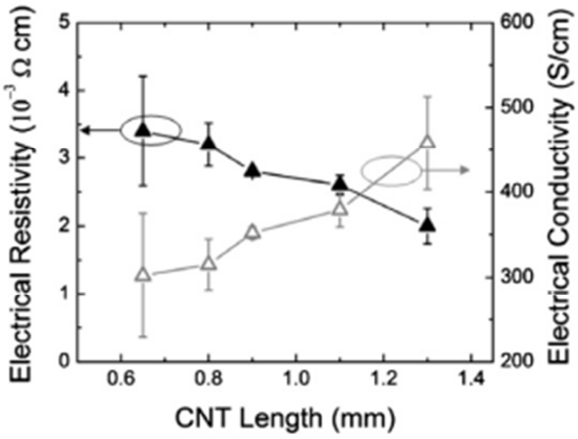


Figure 33. Conductivité et résistivité en fonction de la longueur des NTC dans une film composite contenant des NTC issus d'un tapis étirable [184].

En conclusion, indépendamment du procédé de filage, les propriétés électriques des fibres à base de NTC vont dépendre grandement de la présence ou non de polymère. Dans une fibre 100 % NTC la conductivité est généralement supérieure à 100 S/cm alors que dans une fibre composite elle atteint au mieux quelques dizaines de S/cm. Il a été démontré que les propriétés électriques des fibres composites dépendent du taux d'étirement et de la teneur en NTC. A notre connaissance, aucune étude sur des fibres composites ne reporte l'effet de l'état de dispersion et surtout de la longueur des NTC sur la conductivité électrique, bien que cet effet soit probablement similaire à celui observé pour des composites contenant des NTC aléatoirement répartis.

1.5.2 Applications potentielles de ces fibres

De par les différentes voies d'élaboration des fibres et de leur composition (composite ou 100 % NTC), elles présentent une grande variété de propriétés mécaniques et électriques permettant d'accéder à des applications dans des domaines variés qui seront présentées dans la suite de ce paragraphe.

1.5.2.1 Textiles multifonctionnels

Les fibres composites ou 100 % NTC présentent des propriétés mécaniques qui rivalisent avec d'autres fibres commerciales, comme le Kevlar 49 [185], et sont donc des candidates potentielles pour le tissage de textile. Des essais ont déjà été réalisés et montrent la faisabilité d'une telle mise en forme (*Figure 34*), qui ouvre la voie à des tissus fonctionnels exploitables dans divers domaine (aéronautique,...).

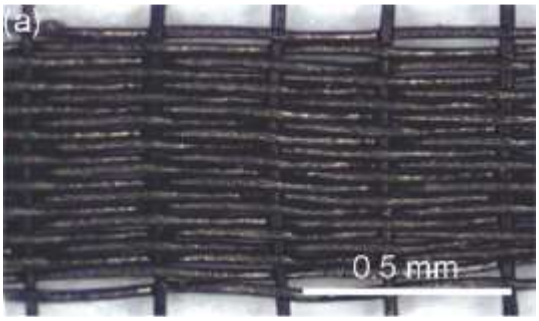


Figure 34. Tissu obtenu à partir de fibres 100 % NTC présentant un diamètre de 30 µm et obtenues par voie sèche [186].

De plus, comparativement au Kevlar, ces fibres sont conductrices avec des niveaux de résistivité allant de 0,02 à 20 Ω.cm pour des fibres composites et de 0,15 à 0,001 Ω.cm pour des fibres 100 % NTC. En fonction de la résistivité des fibres, il est possible de réaliser des textiles spécifiques [187]. Avec une résistivité ente 10^{-2} et 10^{1} Ω.cm l'application possible est par exemple un textile chauffant, alors qu'avec une résistivité de 10^{1} à 10^{7} Ω.cm la réalisation de textile antistatique peut être envisagée. Compte tenu des niveaux de conductivité requis, les fibres composites sont, à ce jour, plus adaptées pour une utilisation en tant que textile multifonctionnel.

1.5.2.2 Câbles conducteurs

Ce type d'application nécessite un très bon niveau de conductivité, c'est pourquoi, à ce jour, les fibres composées uniquement de NTC s'avèrent très prometteuses. En effet, l'équipe de *Matteo Pasquali* [137] de l'Université de RICE a réussi à alimenter une diode électroluminescente (DEL) en utilisant deux fibres à base de NTC double parois (DWNT) d'un diamètre de 24 µm chacune. L'intensité traversant les fibres est de 30 mA pour une densité de courant de 6.6×10^3 A/cm^2 (*Figure 35*).

Figure 35. DEL éclairée par l'intermédiaire d'une fibre 100% NTC obtenue par voie humide [137].

1.5.2.3 Capteurs piézorésistifs

Les fibres à base de NTC présentent des propriétés intéressantes pour les applications piézorésistives [188][189] qui reposent sur un changement de la résistivité d'un matériau soumis à une contrainte mécanique. *H.Zhao et al.* [188] ont mesuré la résistance de la fibre en fonction de sa déformation (*Figure 36)*. Le comportement piézorésistif est stable, quasi linéaire et répétable jusqu'à une déformation de 3,3 %.

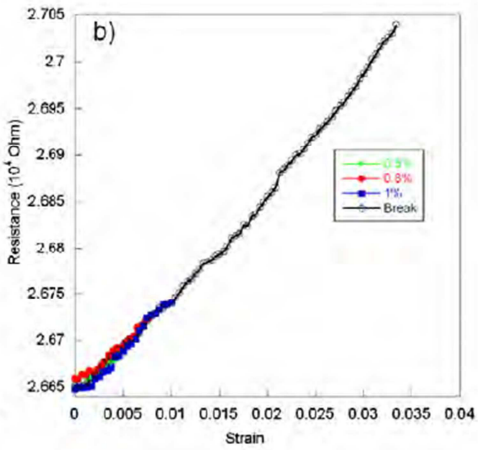


Figure 36. Courbe de résistance électrique en fonction de la contrainte mécanique d'une fibre à base de NTC obtenue par voie sèche [188].

L'effet piézorésistif a également été étudié sur des fibres composites PVA/NTC [134], où la résistivité en fonction de la déformation est régie par le nombre de contacts entre NTC.

1.5.2.4 Emetteurs d'électrons

Les fibres composées à 100 % de NTC peuvent être utilisées comme source émettrice d'électrons. En effet, il est possible d'arracher des électrons des NTC de la fibre par effet de champ [190][191][192] ou par effet thermoïonique [193]. Ces fibres peuvent être utilisées comme source d'électrons pour la microscopie électronique, mais aussi comme cathode froide pour des écrans (*Figure 37a-d*) ou pour l'éclairage (*Figure 37e*).

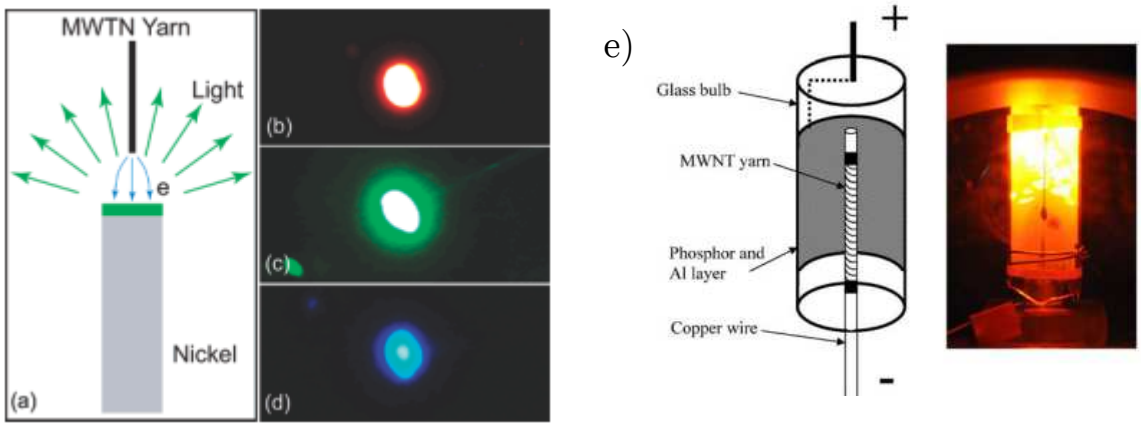


Figure 37. a) Schéma d'un dispositif à cathode froide avec la fibre comme cathode et le nickel recouvert d'une couche phosphorescente comme anode, b-d) Pixel RVB [192] et e) cathode froide pour l'éclairage [190].

1.5.2.5 Actionneur

Les fibres à base de NTC ont également la propriété de générer une contrainte sous l'application d'une tension électrique comme le montre la *Figure 38* [194][195][196]. Elles peuvent être utilisées en tant que muscles artificiels.

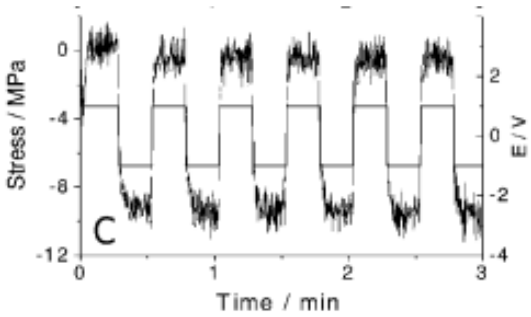


Figure 38. Contrainte générée en fonction de la tension appliquée sur la fibre [195].

1.6 Bilan et conclusion

De par leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques exceptionnelles, les NTC sont des objets très intéressants pour la fabrication de nouveaux matériaux. Les fibres à base de NTC constituent un exemple représentatif de ces nouveaux matériaux. Ces dernières peuvent être élaborées selon deux voies : la voie dite humide qui consiste à élaborer une fibre (le plus souvent composite NTC/polymère) par coagulation d'une suspension de NTC et la voie sèche qui consiste à obtenir une fibre (constituée seulement de NTC) directement à partir de l'étirage de tapis de NTC verticalement alignés ou par filage d'assemblées de NTC présents dans la phase gazeuse réactive du réacteur de CVD.

Dans le cas de la voie humide, il est nécessaire de disperser, au préalable, les NTC dans un milieu liquide tel que l'eau. L'individualisation des NTC nécessite l'apport d'énergie mécanique en présence d'un agent tensio-actif pour stabiliser les NTC individuels dans la suspension et éviter la ré-agglomération. La dispersion par ultrasons est une voie communément utilisée pour la dispersion des NTC. Cependant, il a été démontré que malgré une efficacité de dispersion des NTC, les ultrasons (et d'autres moyens mécaniques tels que le broyage) engendrent une diminution drastique de la longueur des NTC pour atteindre des valeurs aussi faibles que le micron. Or, la longueur des NTC est une caractéristique influençant les propriétés mécaniques et électriques. Par ailleurs, la teneur en NTC dans la suspension est également importante puisqu'elle contrôle la conductivité électrique de la fibre (au travers du seuil de percolation notamment). C'est pourquoi, il est nécessaire de développer des suspensions stables et homogènes, contenant des NTC les plus longs possibles en concentration suffisante dans l'objectif d'augmenter les niveaux de conductivité des fibres obtenues par voie humide.

Dans le cas des fibres obtenues par voie sèche, c'est à dire par étirage de tapis de NTC verticalement alignés, plusieurs paramètres ont été identifiés comme importants pour permettre un filage continu à partir d'un tapis de NTC alignés, même si les mécanismes conduisant à l'étirage ne sont pas clairement identifiés. Un très bon alignement, une distribution en diamètre étroite, une grande densité et une grande pureté de la surface des NTC sont des paramètres reportés dans la littérature comme ayant un rôle déterminant dans l'obtention de telles fibres. Cependant, la plupart des tapis étirables sont synthétisés par la méthode CVD en deux étapes incluant une étape de pré-dépôt du catalyseur préalablement à la croissance des NTC, procédé moins rentable en termes de coût. A ce jour, il n'y a qu'une seule équipe qui a pu obtenir un tapis étirable à partir de la méthode de CCVD d'aérosol (méthode de production continue en une seule étape et plus intéressante en termes de coût), ce qui montre la complexité d'obtenir un tapis étirable avec ce procédé. De plus, le ou les mécanismes permettant l'étirage du tapis restent à étoffer. A l'heure actuelle, seules les interconnexions entre les faisceaux de NTC, dont l'origine n'est

pas encore très précise, ont été clairement mis en évidence dans ce ou ces mécanismes.

L'objectif des travaux réalisés dans cette thèse est de combler les manques qui existent pour les deux types de fibres et d'étudier par la suite les propriétés des fibres à la fois électriques et mécaniques. En ce qui concerne les fibres par voie sèche, les objectifs sont centrés sur la détermination des paramètres de synthèse (débit, température,...) et des caractéristiques du tapis (diamètre, alignement,...) permettant d'obtenir un tapis étirable.

Concernant les fibres élaborées par voie humide, les objectifs concernent l'étude de l'effet des caractéristiques des NTC (longueur, diamètre, structure cristalline) sur les propriétés des fibres. La démarche consiste dans un premier temps à obtenir des suspensions présentant des longueurs de NTC variables allant de quelques centaines de nm à plusieurs µm, des concentrations en NTC variables, des diamètres externes de NTC différents, ainsi qu'une structure cristalline de NTC différente. Dans un second temps, des fibres par coagulation en bain statique seront préparées afin de mesurer l'effet des caractéristiques des NTC sur les propriétés mécaniques et électriques des fibres.

1.7 Références

[1] H. Kroto, A. Allaf, and S. Balm, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, no. 6042, p. 162, 1985.

[2] M. Monthieux and V. L. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?," *Carbon*, vol. 44, pp. 3–6, 2006.

[3] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 32, no. 3, pp. 335–349, 1976.

[4] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.

[5] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993.

[6] D. . Bethune, C. . Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyers, and J. Vazquez, "Cobant-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 605–607, 1993.

[7] W. Cho, M. Schulz, and V. Shanov, *Kinetics of growing centimeter long carbon nanotube arrays*. InTech, 2013, pp. 224–237.

[8] a. Huczko, "Synthesis of aligned carbon nanotubes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 74, no. 5, pp. 617–638, May 2002.

[9] C. Journet and P. Bernier, "Production of carbon nanotubes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 67, no. 1, pp. 1–9, Jul. 1998.

[10] M. Cadek, R. Murphy, B. McCarthy, a Drury, B. Lahr, R. . Barklie, M. in het Panhuis, J. . Coleman, and W. . Blau, "Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 40, no. 6, pp. 923–928, 2002.

[11] T. Ebbesen and P. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 358, pp. 220–221, 1992.

[12] A. Loiseau and H. Pascard, "Synthesis of long carbon nanotubes filled with Se, S, Sb and Ge by the arc method," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 256, no. 3, pp. 246–252, Jun. 1996.

[13] T. Guo, P. Nikolaev, and A. Thess, "Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, pp. 49–54, 1995.

[14] T. Guo and P. Nikolaev, "Self-assembly of tubular fullerenes," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 10694–10697, 1995.

[15] M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, and S. Iijima, "Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 278, pp. 102–106, 1997.

[16] D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, and a. Loiseau, "Carbon nanotubes: The solar approach," *Carbon*, vol. 36, no. 5–6, pp. 685–688, 1998.

[17] M. Kumar and Y. Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, Jun. 2010.

[18] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers.," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2394–8, Dec. 2005.

[19] C. Lee, J. Park, Y. Huh, and J. Y. Lee, "Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 343, no. July, pp. 33–38, 2001.

[20] S. Fan, "Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties," *Science (80-.).*, vol. 283, no. 5401, pp. 512–514, Jan. 1999.

[21] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, and R. Kizek, "Methods for carbon nanotubes synthesis—review," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 40, p. 15872, 2011.

[22] T. Yamada, T. Namai, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, J. Fan, M. Yudasaka, M. Yumura, and S. Iijima, "Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 2, pp. 131–6, Nov. 2006.

[23] T. Somanathan, J. Dijon, A. Fournier, and H. Okuno, "Effective supergrowth of vertical aligned carbon nanotubes at low temperature and pressure.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 3, pp. 2520–6, Mar. 2014.

[24] Q. Zhang, W. Zhou, W. Qian, R. Xiang, J. Huang, D. Wang, and F. Wei, "Synchronous growth of vertically aligned carbon nanotubes with pristine stress in the heterogeneous catalysis process," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 14638–14643, 2007.

[25] M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J. N. Rouzaud, and C. Clinard, "Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 4–8, pp. 1266–1269, Apr. 2004.

[26] C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 48, no. 13, pp. 3807–3816, Nov. 2010.

[27] B. Krause, T. Villmow, R. Boldt, M. Mende, G. Petzold, and P. Pötschke, "Influence of dry grinding in a ball mill on the length of multiwalled carbon nanotubes and their dispersion and percolation behaviour in melt mixed polycarbonate composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 8, pp. 1145–1153, May 2011.

[28] Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-Z. Qian, and F. Wei, "Modulating the diameter of carbon nanotubes in array form via floating catalyst chemical vapor deposition," *Appl. Phys. A*, vol. 94, no. 4, pp. 853–860, Oct. 2008.

[29] Y. Wang and J. T. W. Yeow, "A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors," *J. Sensors*, vol. 2009, pp. 1–24, 2009.

[30] R. de Villoria and L. Ydrefors, "Aligned Carbon Nanotube Reinforcement of Aerospace Carbon Fiber Composites: Substructural Strength Evaluation for Aerostructure Applications," in *53rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, 2012, pp. 3–10.

[31] J. Xu and T. S. Fisher, "Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, no. 9–10, pp. 1658–1666, May 2006.

[32] R. thomas Sanderson, *Chemical bonds and bond energy.* London: Academic Press, 1976.

[33] G. Overney, W. Zhong, and D. Tomanek, "Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules," *Zeitschrift Fur Phys. D-Atoms Mol. Clust.*, vol. 27, no. 1, pp. 93–96, 1993.

[34] B. Yakobson, C. Brabec, and J. Berhnolc, "Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp. 2511–2514, Apr. 1996.

[35] Y. Jin and F. G. Yuan, "Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1507–1515, Aug. 2003.

[36] J. P. Lu, "Elastic properties of single and multilayered nanotubes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 11, pp. 1649–1652, Nov. 1997.

[37] J.-L. Zang, Q. Yuan, F.-C. Wang, and Y.-P. Zhao, "A comparative study of Young's modulus of single-walled carbon nanotube by CPMD, MD and first principle simulations," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 621–625, Sep. 2009.

[38] C. Li and T. Chou, "Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1517–1524, Aug. 2003.

[39] M. Treacy, T. Ebbesen, and J. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, pp. 678–680, 1996.

[40] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes," *Science (80-.).*, vol. 277, no. 5334, pp. 1971–1975, Sep. 1997.

[41] J. Salvetat, A. Kulik, and J. Bonard, "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes," *Adv. …*, no. 2, pp. 161–165, 1999.

[42] M. Yu, O. Lourie, M. Dyer, K. Moloni, T. Kelly, and R. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science (80-.).*, vol. 287, no. January, pp. 637–640, 2000.

[43] K. T. Kashyap and R. G. Patil, "On Young's modulus of multi-walled carbon nanotubes," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 185–187, Aug. 2008.

[44] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. Yianilos, and M. Treacy, "Young's modulus of single-walled nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 20, pp. 14013–14019, Nov. 1998.

[45] M. Yu, B. Files, S. Arepalli, and R. Ruoff, "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 24, pp. 5552–5555, Jun. 2000.

[46] G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi, and T. Hashida, "Structure–property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 66, pp. 219–226, Jan. 2014.

[47] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites," *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, Aug. 2006.

[48] K. Song, Y. Zhang, J. Meng, E. Green, N. Tajaddod, H. Li, and M. Minus, "Structural Polymer-Based Carbon Nanotube Composite Fibers: Understanding the Processing–Structure–Performance Relationship," *Materials (Basel).*, vol. 6, no. 6, pp. 2543–2577, Jun. 2013.

[49] K. Ryan, M. Cadek, V. Nicolosi, D. Blond, M. Ruether, G. Armstrong, H. Swan, a Fonseca, J. Nagy, and W. Maser, "Carbon nanotubes for reinforcement of plastics? A case study with poly(vinyl alcohol)," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 7–8, pp. 1640–1649, Jun. 2007.

[50] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature.," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 96–100, Jan. 2006.

[51] P. R. Bandaru, "Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 4, pp. 1239–1267, Apr. 2007.

[52] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 8, pp. 1172–1174, 2001.

[53] G. Whitesides and C. Weisbecker, "Measurements of the conductivity of individual 10 nm carbon nanotubes," *MRS Proc.*, vol. 349, pp. 263–268, 1994.

[54] X. ZOU, H. Abe, T. Shimizu, and A. Ando, "Electrical measurement on individual multi-walled carbon nanotubes," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 16, pp. 772–775, 2006.

[55] C. Laurent, E. Flahaut, and A. Peigney, "The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter," *Carbon*, vol. 48, no. 10, pp. 2994–2996, Aug. 2010.

[56] F. Grillard, C. Jaillet, C. Zakri, P. Miaudet, A. Derré, A. Korzhenko, P. Gaillard, and P. Poulin, "Conductivity and percolation of nanotube based polymer composites in extensional deformations," *Polymer (Guildf).*, vol. 53, no. 1, pp. 183–187, Jan. 2012.

[57] S. Berber, Y. Kwon, and D. Tomanek, "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 20, pp. 4613–4616, May 2000.

[58] P. Kim, L. Shi, a. Majumdar, and P. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 215502, Oct. 2001.

[59] J. Yang, Y. Yang, S. W. Waltermire, T. Gutu, A. a Zinn, T. T. Xu, Y. Chen, and D. Li, "Measurement of the intrinsic thermal conductivity of a multiwalled carbon nanotube and its contact thermal resistance with the substrate.," *Small*, vol. 7, no. 16, pp. 2334–2340, Aug. 2011.

[60] J. S. Taurozzi, V. a Hackley, and M. R. Wiesner, "Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment--issues and recommendations.," *Nanotoxicology*, vol. 5, no. 4, pp. 711–29, Dec. 2011.

[61] S. Dölle, E. Enz, G. Förster, and J. Lagerwall, "Liquid crystals from Carbon Nanotubes," *www-e.uni-magdeburg.de*, pp. 1–4.

[62] S. Wang, R. Liang, B. Wang, and C. Zhang, "Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites," *Carbon*, vol. 47, no. 1, pp. 53–57, Jan. 2009.

[63] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J. a Rojas Stütz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel, and M. M. Kappes, "The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 8, pp. 1932–7, Mar. 2007.

[64] A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. Van Der Schoot, and P. Poulin, "Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 48, pp. 20599–20605, Dec. 2009.

[65] E. Botelho and E. Edwards, "Dispersing carbon nanotubes in phenolic resin using an aqueous solution," *J. Brazilian ...*, vol. 22, no. 11, pp. 2040–2047, 2011.

[66] B. Ruan and A. M. Jacobi, "Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 127, Jan. 2012.

[67] Y. Liu, L. Yu, S. Zhang, J. Yuan, L. Shi, and L. Zheng, "Dispersion of multiwalled carbon nanotubes by ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants in aqueous solution," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 359, no. 1–3, pp. 66–70, Apr. 2010.

[68] W. R. Jung, J. H. Choi, N. Lee, K. Shin, J.-H. Moon, and Y.-S. Seo, "Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment," *Carbon*, vol. 50, no. 2, pp. 633–636, Feb. 2012.

[69] S. Hwang, Y. Park, K. Yoon, and D. Bang, "Smart materials and structures based on carbon nanotube composites," in *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, Siva Yellampalli, Ed. InTech, 2011, pp. 371–396.

[70] K. S. Park and J. R. Youn, "Dispersion and aspect ratio of carbon nanotubes in aqueous suspension and their relationship with electrical resistivity of carbon

nanotube filled polymer composites," *Carbon*, vol. 50, no. 6, pp. 2322–2330, May 2012.

[71] F. Inam, T. Vo, J. P. Jones, and X. Lee, "Effect of carbon nanotube lengths on the mechanical properties of epoxy resin: An experimental study," *J. Compos. Mater.*, vol. 47, no. 19, pp. 2321–2330, Aug. 2012.

[72] X. Cheng, J. Zhong, J. Meng, M. Yang, F. Jia, Z. Xu, H. Kong, and H. Xu, "Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Dispersing in Water and Association with Biological Effects," *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–12, 2011.

[73] Z. F. Li, G. H. Luo, W. P. Zhou, F. Wei, R. Xiang, and Y. P. Liu, "The quantitative characterization of the concentration and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in suspension by spectrophotometry," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3692–3698, Aug. 2006.

[74] N. Grossiord, J. Loos, L. van Laake, M. Maugey, C. Zakri, C. E. Koning, and a. J. Hart, "High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 20, pp. 3226–3234, Oct. 2008.

[75] J. Glory, M. Bonetti, M. Helezen, M. Mayne-L'Hermite, and C. Reynaud, "Thermal and electrical conductivities of water-based nanofluids prepared with long multiwalled carbon nanotubes," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, p. 094309, 2008.

[76] M. Russ, S. S. Rahatekar, K. Koziol, B. Farmer, and H.-X. Peng, "Length-dependent electrical and thermal properties of carbon nanotube-loaded epoxy nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 81, pp. 42–47, Jun. 2013.

[77] I. Fenoglio, M. Tomatis, D. Lison, J. Muller, A. Fonseca, J. B. Nagy, and B. Fubini, "Reactivity of carbon nanotubes: free radical generation or scavenging activity?," *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 40, no. 7, pp. 1227–33, Apr. 2006.

[78] J. Hilding, E. a. Grulke, Z. George Zhang, and F. Lockwood, "Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–41, Jan. 2003.

[79] M. W. a. Kuijpers, P. D. Iedema, M. F. Kemmere, and J. T. F. Keurentjes, "The mechanism of cavitation-induced polymer scission; experimental and computational verification," *Polymer (Guildf).*, vol. 45, no. 19, pp. 6461–6467, Sep. 2004.

[80] A. Sesis, M. Hodnett, G. Memoli, A. J. Wain, I. Jurewicz, A. B. Dalton, J. D. Carey, and G. Hinds, "Influence of acoustic cavitation on the controlled ultrasonic dispersion of carbon nanotubes.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 48, pp. 15141–50, Dec. 2013.

[81] G.-H. Xu, Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-P. Zhou, and F. Wei, "A two-step shearing strategy to disperse long carbon nanotubes from vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays for transparent conductive films.," *Langmuir*, vol. 26, no. 4, pp. 2798–804, Feb. 2010.

[82] T. Yamamoto, S. Noda, and M. Kato, "A simple and fast method to disperse long single-walled carbon nanotubes introducing few defects," *Carbon*, vol. 49, no. 10, pp. 3179–3183, Aug. 2011.

[83] J. Liu, L. Lin, J. Li, J. Liu, Y. Yuan, M. Ivanov, M. Chen, B. Liu, L. Ge, T. Xie, H. Kou, Y. Shi, Y. Pan, and J. Guo, "Effects of ball milling time on microstructure evolution and optical transparency of Nd:YAG ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 9841–9851, Aug. 2014.

[84] M. Ullah, M. Ali, and S. Hamid, "SURFACTANT-ASSISTED BALL MILLING: A NOVEL ROUTE TO NOVEL MATERIALS WITH CONTROLLED NANOSTRUCTURE-A REVIEW," *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 37, pp. 1–14, 2014.

[85] S. Rosenkranz, S. Breitung-Faes, and a. Kwade, "Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills," *Powder Technol.*, vol. 212, no. 1, pp. 224–230, Sep. 2011.

[86] S. Huh, M. Batmunkh, Y. Kim, H. Chung, H. Jeong, and H. Choi, "The Ball Milling with Various Rotation Speeds Assisted to Dispersion of the Multi-Walled Carbon Nanotubes," *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 20–29, Jan. 2012.

[87] Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, and I. Kiricsi, "Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 43, no. 5, pp. 994–1000, Jan. 2005.

[88] C. Tang, T. Zhou, J. Yang, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu, and L. Yang, "Wet-grinding assisted ultrasonic dispersion of pristine multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in chitosan solution.," *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 86, no. 1, pp. 189–97, Aug. 2011.

[89] N. Darsono, D.-H. Yoon, and J. Kim, "Milling and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in texanol," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 11, pp. 3412–3419, Mar. 2008.

[90] L. Forró, R. Gaal, C. Grimaldi, M. Mionić, P. R. Ribič, R. Smajda, and A. Magrez, "Tuning the length dispersion of multi-walled carbon nanotubes by ball milling," *AIP Adv.*, vol. 3, no. 9, p. 092117, 2013.

[91] R. D. Booker, M. J. Green, H. Fan, a N. G. Parra-Vasquez, N. Behabtu, C. C. Young, R. H. Hauge, H. K. Schmidt, R. E. Smalley, W.-F. Hwang, and M. Pasquali, "High-shear treatment of single-walled carbon nanotube–superacid solutions as a pre-processing technique for the assembly of fibres and films," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part N J. Nanoeng. Nanosyst.*, vol. 222, no. 3, pp. 101–109, Jan. 2008.

[92] B. P. Singh, K. Saini, V. Choudhary, S. Teotia, S. Pande, P. Saini, and R. B. Mathur, "Effect of length of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding and mechanical properties of their reinforced epoxy composites," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 1, p. 2161, Dec. 2013.

[93] Y. Huang, S. Ahir, and E. Terentjev, "Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, p. 125422, Mar. 2006.

[94] Q. Zhang, G.-H. Xu, J.-Q. Huang, W.-P. Zhou, M.-Q. Zhao, Y. Wang, W.-Z. Qian, and F. Wei, "Fluffy carbon nanotubes produced by shearing vertically aligned carbon nanotube arrays," *Carbon*, vol. 47, no. 2, pp. 538–541, Feb. 2009.

[95] P.-C. Ma, N. a. Siddiqui, G. Marom, and J.-K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, Oct. 2010.

[96] J. Lee, M. Kim, C. K. Hong, and S. E. Shim, "Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 12, pp. 3707–3712, Dec. 2007.

[97] I.-Y. Jeon, D. W. Chang, N. A. Kumar, and J.-B. Baek, "Functionalization of carbon nanotubes," in *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, Siva Yellampalli, 2011.

[98] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li, and X. Fan, "Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 476–481, Jul. 2013.

[99] G. Lamanna, A. Battigelli, C. Ménard-Moyon, and A. Bianco, "Multifunctionalized carbon nanotubes as advanced multimodal nanomaterials for biomedical applications," *Nanotechnol. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 17–29, Jan. 2012.

[100] P. C. Ma, J.-K. Kim, and B. Z. Tang, "Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent," *Carbon*, vol. 44, no. 15, pp. 3232–3238, Dec. 2006.

[101] M. a. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H. M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 74, no. 3, pp. 333–338, Mar. 2002.

[102] H. Tahermansouri, Y. Aryanfar, and E. Biazar, "Synthesis, Characterization, and the Influence of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes with Creatinine and 2-Aminobenzophenone on the Gastric Cancer Cells," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, no. 1, pp. 149–153, Jan. 2013.

[103] P. Liu, "Modifications of carbon nanotubes with polymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 11, pp. 2693–2703, Nov. 2005.

[104] K. Kamarás, Á. Pekker, and B. Botka, "Effect of ionic and covalent defects on the properties of transparent carbon nanotube films," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 15, p. 012002, Nov. 2010.

[105] M. D. Clark, S. Subramanian, and R. Krishnamoorti, "Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, no. 1, pp. 144–51, Feb. 2011.

[106] R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, and L. M. Bharadwaj, "Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, no. 2, pp. 421–8, Dec. 2008.

[107] Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, "A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio," *Carbon*, vol. 41, no. 15, pp. 2939–2948, Jan. 2003.

[108] P. Castell, M. Cano, W. K. Maser, and A. M. Benito, "Combination of two dispersants as a valuable strategy to prepare improved poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 80, pp. 101–107, May 2013.

[109] P. Mathur, P. Bhatnagar, I. Singh, L. . Bharadwaj, and R. Pandey, "Optical characterization of single walled carbon nanotubes dispersed in sodium cholate and sodium dodecyl sulfate," in *Nanoelectronics Conference, 2008. INEC 2008. 2nd IEEE International*, 2008, pp. 968–971.

[110] S. Maeng-Je and P. June, "Dispersion Efficiency of Carbon Nanotubes in Deoxycholate Sodium Salts Aqueous Solutions," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 56, no. 42, p. 1391, Apr. 2010.

[111] C. Mercader, V. Denis Lutard, S. Jestin, M. Maugey, A. Derré, C. Zakri, and P. Poulin, "Scalable process for the spinning of PVA–carbon nanotube composite fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, no. S1, pp. E191–E196, 2012.

[112] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, "Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes.," *Science*, vol. 300, no. 5620, pp. 775–8, May 2003.

[113] S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky, and P. K. Hansma, "Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer," *Langmuir*, vol. 10, no. 12, pp. 4409–4413, Dec. 1994.

[114] Q. Wang, Y. Han, Y. Wang, Y. Qin, and Z.-X. Guo, "Effect of surfactant structure on the stability of carbon nanotubes in aqueous solution.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 24, pp. 7227–33, Jun. 2008.

[115] Y. Geng, M. Y. Liu, J. Li, X. M. Shi, and J. K. Kim, "Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 12, pp. 1876–1883, Dec. 2008.

[116] Y. Bai, D. Lin, F. Wu, Z. Wang, and B. Xing, "Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions.," *Chemosphere*, vol. 79, no. 4, pp. 362–7, Apr. 2010.

[117] Z. Li, Z. Wu, and K. Li, "The high dispersion of DNA-multiwalled carbon nanotubes and their properties.," *Anal. Biochem.*, vol. 387, no. 2, pp. 267–70, Apr. 2009.

[118] J. H. Kim, M. Kataoka, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y. C. Jung, T. Tojo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, "Defect-

enhanced dispersion of carbon nanotubes in DNA solutions.," *Chemphyschem*, vol. 10, no. 14, pp. 2414–7, Oct. 2009.

[119] K. Yurekli, C. a Mitchell, and R. Krishnamoorti, "Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 32, pp. 9902–3, Aug. 2004.

[120] S. Aldrich, "Detergents Properties and Applications," 2009. [Online]. Available: http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Detergents+Properties+and+Applications#5. [Accessed: 14-Apr-2014].

[121] K. Barut, F. Ari, and F. Öner, "Development and Characterization of a Cationic Emulsion Formulation as a Potential pDNA Carrier System.," *Turkish J. Chem.*, vol. 29, pp. 27–40, 2005.

[122] C. Klammt, D. Schwarz, K. Fendler, W. Haase, V. Dötsch, and F. Bernhard, "Evaluation of detergents for the soluble expression of alpha-helical and beta-barrel-type integral membrane proteins by a preparative scale individual cell-free expression system.," *FEBS J.*, vol. 272, no. 23, pp. 6024–38, Dec. 2005.

[123] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes," *Science (80-.).*, vol. 290, no. 5495, pp. 1331–1334, Nov. 2000.

[124] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, "A simple method to make carbon nanotubes fibers," *AIP Conf. Proc.*, vol. 591, pp. 562–567, 2001.

[125] J. M. Razal, J. N. Coleman, E. Muñoz, B. Lund, Y. Gogotsi, H. Ye, S. Collins, a. B. Dalton, and R. H. Baughman, "Arbitrarily Shaped Fiber Assemblies from Spun Carbon Nanotube Gel Fibers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 2918–2924, Oct. 2007.

[126] M. Lewin, Ed., *Handbook of Fiber Chemistry*, Third edit. CRC Press, 2006, p. 1056.

[127] X. Zhang, T. Liu, T. V. Sreekumar, S. Kumar, X. Hu, and K. Smith, "Gel spinning of PVA/SWNT composite fiber," *Polymer (Guildf).*, vol. 45, no. 26, pp. 8801–8807, Dec. 2004.

[128] J. Meng, Y. Zhang, K. Song, and M. L. Minus, "Forming Crystalline Polymer-Nano Interphase Structures for High-Modulus and High-Tensile/Strength Composite Fibers," *Macromol. Mater. Eng.*, p. n/a–n/a, Jun. 2013.

[129] V. Sa and K. G. Kornev, "A method for wet spinning of alginate fibers with a high concentration of single-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, no. 6, pp. 1859–1868, May 2011.

[130] J. Steinmetz, M. Glerup, M. Paillet, P. Bernier, and M. Holzinger, "Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method," *Carbon*, vol. 43, no. 11, pp. 2397–2429, Sep. 2005.

[131] M. E. Kozlov, R. C. Capps, W. M. Sampson, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, and R. H. Baughman, "Spinning Solid and Hollow Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 614–617, Mar. 2005.

[132] F. Fourné, *Synthetic fibers : machines and equipment, manufacture, properties : handbook for plant engineering, machine design, and operation.* 1999.

[133] P. Xue, K. H. Park, X. M. Tao, W. Chen, and X. Y. Cheng, "Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes," *Compos. Struct.*, vol. 78, no. 2, pp. 271–277, Apr. 2007.

[134] C. Mercader, "Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales," 2010.

[135] G. Park, Y. Jung, G.-W. Lee, J. P. Hinestroza, and Y. Jeong, "Carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) fibers with a sheath-core structure prepared by wet spinning," *Fibers Polym.*, vol. 13, no. 7, pp. 874–879, Sep. 2012.

[136] L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. a Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, C. Guthy, a N. G. Parra-Vasquez, M. J. Kim, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, G. Lavin, H. Schmidt, W. W. Adams, W. E. Billups, M. Pasquali, W.-F. Hwang, R. H. Hauge, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, "Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers.," *Science*, vol. 305, no. 5689, pp. 1447–50, Sep. 2004.

[137] N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, O. Kleinerman, X. Wang, A. W. K. Ma, E. A. Bengio, R. F. ter Waarbeek, J. J. de Jong, R. E. Hoogerwerf, S. B. Fairchild, J. B. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M. J. Otto, and M. Pasquali, "Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity.," *Science*, vol. 339, no. 6116, pp. 182–6, Jan. 2013.

[138] S. Zhang, K. K. K. Koziol, I. a Kinloch, and A. H. Windle, "Macroscopic fibers of well-aligned carbon nanotubes by wet spinning.," *Small*, vol. 4, no. 8, pp. 1217–22, Aug. 2008.

[139] K. Jiang, Q. Li, and S. Fan, "Spinning continuous carbon nanotube yarns," *Nature*, vol. 419, no. 6909, p. 801, 2002.

[140] K. R. Atkinson, S. C. Hawkins, C. Huynh, C. Skourtis, J. Dai, M. Zhang, S. Fang, A. a. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, and R. H. Baughman, "Multifunctional carbon nanotube yarns and transparent sheets: Fabrication, properties, and applications," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 394, no. 2, pp. 339–343, May 2007.

[141] C. P. Huynh and S. C. Hawkins, "Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests," *Carbon*, vol. 48, no. 4, pp. 1105–1115, Apr. 2010.

[142] Q. W. Li, X. F. Zhang, R. F. DePaula, L. X. Zheng, Y. H. Zhao, L. Stan, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, D. E. Peterson, and Y. T. Zhu, "Sustained Growth of Ultralong Carbon Nanotube Arrays for Fiber Spinning," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 23, pp. 3160–3163, Dec. 2006.

[143] C. Zhu, C. Cheng, Y. H. He, L. Wang, T. L. Wong, K. K. Fung, and N. Wang, "A self-entanglement mechanism for continuous pulling of carbon nanotube yarns," *Carbon*, vol. 49, no. 15, pp. 4996–5001, Dec. 2011.

[144] C. P. Huynh, S. C. Hawkins, M. Redrado, S. Barnes, D. Lau, W. Humphries, and G. P. Simon, "Evolution of directly-spinnable carbon nanotube growth by recycling analysis," *Carbon*, vol. 49, no. 6, pp. 1989–1997, May 2011.

[145] A. Fallah Gilvaei, K. Hirahara, and Y. Nakayama, "In-situ study of the carbon nanotube yarn drawing process," *Carbon*, vol. 49, no. 14, pp. 4928–4935, Nov. 2011.

[146] S. Zhang, L. Zhu, M. L. Minus, H. G. Chae, S. Jagannathan, C.-P. Wong, J. Kowalik, L. B. Roberson, and S. Kumar, "Solid-state spun fibers and yarns from 1-mm long carbon nanotube forests synthesized by water-assisted chemical vapor deposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 13, pp. 4356–4362, Apr. 2008.

[147] Y. Zhang, G. Zou, S. K. Doorn, H. Htoon, L. Stan, M. E. Hawley, C. J. Sheehan, Y. Zhu, and Q. Jia, "Tailoring the morphology of carbon nanotube arrays: from spinnable forests to undulating foams.," *ACS Nano*, vol. 3, no. 8, pp. 2157–62, Aug. 2009.

[148] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan, "Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 12, pp. 1505–1510, Jun. 2006.

[149] Q. Zhang, D.-G. Wang, J.-Q. Huang, W.-P. Zhou, G.-H. Luo, W.-Z. Qian, and F. Wei, "Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nanotube arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method," *Carbon*, vol. 48, no. 10, pp. 2855–2861, Aug. 2010.

[150] Y. Inoue, K. Kakihata, Y. Hirono, T. Horie, A. Ishida, and H. Mimura, "One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 21, p. 213113, 2008.

[151] M. Zhang and R. Baughman, *Assembly of Carbon Nanotube Sheets*, no. Cvd. InTech, 2011.

[152] T. Iijima, H. Oshima, Y. Hayashi, U. B. Suryavanshi, a. Hayashi, and M. Tanemura, "Morphology control of a rapidly grown vertically aligned carbon-nanotube forest for fiber spinning," *Phys. Status Solidi*, vol. 208, no. 10, pp. 2332–2334, Oct. 2011.

[153] T. Iijima, H. Oshima, Y. Hayashi, U. B. Suryavanshi, A. Hayashi, and M. Tanemura, "In-situ observation of carbon nanotube fiber spinning from vertically aligned carbon nanotube forest," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 24, pp. 158–160, Apr. 2012.

[154] I. H. Lee, G. H. Han, S. J. Chae, J. J. Bae, E. S. Kim, S. M. Kim, T. H. Kim, H.-K. Jeong, and Y. Hee Lee, "Criteria for Producing Yarns From Vertically Aligned Carbon Nanotubes," *Nano*, vol. 05, no. 01, pp. 31–38, Feb. 2010.

[155] A. Ghemes, J. Muramatsu, Y. Minami, M. Okada, Y. Inoue, and H. Mimura, "High Performance Carbon Nanotube Fibers Spun from Long Multi-Walled Carbon Nanotubes," vol. 3, no. 1, pp. 2011–2013, 2012.

[156] K. Jiang, J. Wang, Q. Li, L. Liu, C. Liu, and S. Fan, "Superaligned Carbon Nanotube Arrays, Films, and Yarns: A Road to Applications," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 9, pp. 1154–1161, Mar. 2011.

[157] H. Peng, X. Sun, and T. Chen, "Polymer Composites with Carbon Nanotubes in Alignment," 2010.

[158] Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Mimura, and K. Naito, "Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs," *Carbon*, vol. 49, no. 7, pp. 2437–2443, Jun. 2011.

[159] A. a Kuznetsov, A. F. Fonseca, R. H. Baughman, and A. a Zakhidov, "Structural model for dry-drawing of sheets and yarns from carbon nanotube forests.," *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 985–93, Feb. 2011.

[160] Y.-L. Li, I. a Kinloch, and A. H. Windle, "Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis.," *Science*, vol. 304, no. 5668, pp. 276–8, Apr. 2004.

[161] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands.," *Science*, vol. 296, no. 5569, pp. 884–6, May 2002.

[162] X. Xu, A. J. Uddin, K. Aoki, Y. Gotoh, T. Saito, and M. Yumura, "Fabrication of high strength PVA/SWCNT composite fibers by gel spinning," *Carbon*, vol. 48, no. 7, pp. 1977–1984, Jun. 2010.

[163] V. Mottaghitalab, G. M. Spinks, and G. G. Wallace, "The development and characterisation of polyaniline—single walled carbon nanotube composite fibres using 2-acrylamido-2 methyl-1-propane sulfonic acid (AMPSA) through one step wet spinning process," *Polymer (Guildf).*, vol. 47, no. 14, pp. 4996–5002, Jun. 2006.

[164] A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, and R. H. Baughman, "Super-tough carbon-nanotube fibres.," *Nature*, vol. 423, no. 6941, p. 703, Jun. 2003.

[165] M. L. Minus, H. G. Chae, and S. Kumar, "Interfacial Crystallization in Gel-Spun Poly(vinyl alcohol)/Single-Wall Carbon Nanotube Composite Fibers," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 210, no. 21, pp. 1799–1808, Nov. 2009.

[166] K. Young, F. M. Blighe, J. J. Vilatela, A. H. Windle, I. A. Kinloch, L. Deng, R. J. Young, and J. N. Coleman, "Strong Dependence of Mechanical Properties on Fiber Diameter for Polymer– Nanotube Composite Fibers: Differentiating Defect from Orientation Effects," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6989–6997, 2010.

[167] X. Zhang, Q. Li, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, J. Huang, P. D. Kirven, T. G. Clapp, R. F. DePaula, X. Liao, Y. Zhao, L. Zheng, D. E. Peterson, and Y. Zhu, "Ultrastrong, Stiff, and Lightweight Carbon-Nanotube Fibers," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 23, pp. 4198–4201, Dec. 2007.

[168] X. Zhang, Q. Li, Y. Tu, Y. Li, J. Y. Coulter, L. Zheng, Y. Zhao, Q. Jia, D. E. Peterson, and Y. Zhu, "Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays.," *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 244–8, Feb. 2007.

[169] J. Jia, J. Zhao, G. Xu, J. Di, Z. Yong, Y. Tao, C. Fang, Z. Zhang, X. Zhang, L. Zheng, and Q. Li, "A comparison of the mechanical properties of fibers spun from different carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, no. 4, pp. 1333–1339, Apr. 2011.

[170] C. Jayasinghe, S. Chakrabarti, M. J. Schulz, and V. Shanov, "Spinning yarn from long carbon nanotube arrays," *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 05, pp. 645–651, Feb. 2011.

[171] A. Ghemes, Y. Minami, J. Muramatsu, M. Okada, H. Mimura, and Y. Inoue, "Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube yarns spun from ultra-long multi-walled carbon nanotube arrays," *Carbon*, vol. 50, no. 12, pp. 4579–4587, Oct. 2012.

[172] K. Liu, Y. Sun, R. Zhou, H. Zhu, J. Wang, L. Liu, S. Fan, and K. Jiang, "Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 4, p. 045708, Jan. 2010.

[173] S. Fang, M. Zhang, A. a Zakhidov, and R. H. Baughman, "Structure and process-dependent properties of solid-state spun carbon nanotube yarns.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 33, p. 334221, Aug. 2010.

[174] P. Miaudet, C. Bartholome, a. Derré, M. Maugey, G. Sigaud, C. Zakri, and P. Poulin, "Thermo-electrical properties of PVA–nanotube composite fibers," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 14, pp. 4068–4074, Jun. 2007.

[175] W. Néri, M. Maugey, P. Miaudet, A. Derré, C. Zakri, and P. Poulin, "Surfactant-Free Spinning of Composite Carbon Nanotube Fibers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 13, pp. 1035–1038, Jul. 2006.

[176] W. Zhou, "Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, p. 649, 2004.

[177] G. Sun, Y. Zhang, and L. Zheng, "Fabrication of Microscale Carbon Nanotube Fibers," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–10, 2012.

[178] Y. Bin, M. Mine, A. Koganemaru, X. Jiang, and M. Matsuo, "Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA–VGCF and PVA–MWNT composites," *Polymer (Guildf).*, vol. 47, no. 4, pp. 1308–1317, Feb. 2006.

[179] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, and J.-K. Kim, "Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3207–3215, Nov. 2007.

[180] C. Jayasinghe, T. Amstutz, M. J. Schulz, and V. Shanov, "Improved Processing of Carbon Nanotube Yarn," *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–7, 2013.

[181] A. E. Aliev, C. Guthy, M. Zhang, S. Fang, A. a. Zakhidov, J. E. Fischer, and R. H. Baughman, "Thermal transport in MWCNT sheets and yarns," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 15, pp. 2880–2888, Dec. 2007.

[182] M. B. Jakubinek, M. B. Johnson, M. A. White, C. Jayasinghe, G. Li, W. Cho, M. J. Schulz, and V. Shanov, "Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns," *Carbon*, vol. 50, no. 1, pp. 244–248, Jan. 2012.

[183] M. Miao, "Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns," *Carbon*, vol. 49, no. 12, pp. 3755–3761, Oct. 2011.

[184] X. Wang, Q. Jiang, W. Xu, W. Cai, Y. Inoue, and Y. Zhu, "Effect of carbon nanotube length on thermal, electrical and mechanical properties of CNT/bismaleimide composites," *Carbon*, vol. 53, pp. 145–152, Mar. 2013.

[185] DuPont, "KEVLAR Technical Guide." DuPont.

[186] K. Liu, Y. Sun, X. Lin, R. Zhou, J. Wang, S. Fan, and K. Jiang, "Scratch-resistant, highly conductive, and high-strength carbon nanotube-based composite yarns.," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5827–34, Oct. 2010.

[187] L. CARAMARO, *Fibres et fils à usage technique*. Techniques de l'ingénieur, 2005.

[188] H. Zhao, Y. Zhang, P. D. Bradford, Q. Zhou, Q. Jia, F.-G. Yuan, and Y. Zhu, "Carbon nanotube yarn strain sensors.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 30, p. 305502, Jul. 2010.

[189] N. D. Alexopoulos, C. Jaillet, C. Zakri, P. Poulin, and S. K. Kourkoulis, "Improved strain sensing performance of glass fiber polymer composites with embedded pre-stretched polyvinyl alcohol–carbon nanotube fibers," *Carbon*, vol. 59, pp. 65–75, Aug. 2013.

[190] A. A. Zakhidov, R. Nanjundaswamy, a. N. Obraztsov, M. Zhang, S. Fang, V. I. Klesch, R. H. Baughman, and a. a. Zakhidov, "Field emission of electrons by carbon nanotube twist-yarns," *Appl. Phys. A*, vol. 88, no. 4, pp. 593–600, Jun. 2007.

[191] Y. Wei, D. Weng, Y. Yang, X. Zhang, K. Jiang, L. Liu, and S. Fan, "Efficient fabrication of field electron emitters from the multiwalled carbon nanotube yarns," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, p. 063101, 2006.

[192] Y. Wei, L. Liu, and Z. Chen, "Vacuum-Breakdown-Induced Needle-Shaped Ends of Multiwalled Carbon Nanotube Yarns and Their Field Emission Applications," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 3792–3797, Dec. 2007.

[193] P. Liu, Y. Wei, K. Jiang, Q. Sun, X. Zhang, S. Fan, S. Zhang, C. Ning, and J. Deng, "Thermionic emission and work function of multiwalled carbon nanotube yarns," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 23, p. 235412, Jun. 2006.

[194] M. D. Lima, N. Li, M. Jung de Andrade, S. Fang, J. Oh, G. M. Spinks, M. E. Kozlov, C. S. Haines, D. Suh, J. Foroughi, S. J. Kim, Y. Chen, T. Ware, M. K. Shin, L. D. Machado, A. F. Fonseca, J. D. W. Madden, W. E. Voit, D. S. Galvão, and R. H. Baughman, "Electrically, chemically, and photonically

powered torsional and tensile actuation of hybrid carbon nanotube yarn muscles.," *Science*, vol. 338, no. 6109, pp. 928–32, Nov. 2012.

[195] L. Viry, C. Mercader, P. Miaudet, C. Zakri, a. Derré, a. Kuhn, M. Maugey, and P. Poulin, "Nanotube fibers for electromechanical and shape memory actuators," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 17, p. 3487, 2010.

[196] J. Foroughi, G. M. Spinks, G. G. Wallace, J. Oh, M. E. Kozlov, S. Fang, T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, M. K. Shin, S. J. Kim, and R. H. Baughman, "Torsional carbon nanotube artificial muscles.," *Science*, vol. 334, no. 6055, pp. 494–7, Oct. 2011.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Sommaire

2.1 Introduction 75

2.2 Synthèse de NTC alignés par CVD d'aérosol assistée catalytiquement 75

2.2.1 Principe 75

2.2.2 Dispositif expérimental et protocole de synthèse 75

2.3 Dispersion des NTC en milieu aqueux 77

2.3.1 Les agents tensio-actifs employés 77

2.3.2 Protocole de préparation des suspensions 78

2.4 Elaboration des fibres par voie humide dans un bain de coagulation statique 79

2.5 Techniques de caractérisation 82

2.5.1 Microscopie optique (MO) 82

2.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 84

2.5.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 85

2.5.4 Spectroscopie Raman 86

2.5.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible 88

2.5.6 Diffraction des rayons X (DRX) 91

2.5.7 Analyse thermogravimétrique (ATG) 93

2.5.8 Mesure des propriétés mécaniques des fibres 94

2.5.9 Mesure des propriétés électriques des fibres 96

2.6 Références 97

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de décrire l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour élaborer et caractériser les matériaux présentés dans ce manuscrit. Dans une première partie sera décrite la synthèse des NTC verticalement alignés. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée au procédé de dispersion des NTC par ultrasons. La troisième partie traitera du procédé de filage par coagulation, ainsi que des différents paramètres expérimentaux mis en œuvre tels que les vitesses de filage ou la préparation des suspensions à injecter. Enfin, la dernière partie sera dédiée à la description de l'ensemble des méthodes de caractérisation physico-chimiques utilisées pour caractériser les matériaux à différents stades de leur élaboration ainsi qu'à la présentation des protocoles de mesure des propriétés électriques et mécaniques.

2.2 Synthèse de NTC alignés par CVD d'aérosol assistée catalytiquement

2.2.1 Principe

Le procédé de synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition) catalytique à partir d'aérosol repose sur la décomposition catalytique d'un hydrocarbure liquide, comme le toluène, en présence d'un métallocène tel que le ferrocène. La décomposition des précurseurs catalytiques et carbonés se produit en deux étapes. Dans un premier temps, le métallocène va se décomposer thermiquement donnant naissance à la formation de particules catalytiques en phase gazeuse [1][2] qui vont, dans un second temps, engendrer la décomposition catalytique du précurseur carboné. Le carbone ainsi disponible va « précipiter » à la surface des particules catalytiques et entrainer la croissance des NTC.

2.2.2 Dispositif expérimental et protocole de synthèse

Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire Francis Perrin (CEA-CNRS) est composé de trois parties distinctes : le système de génération d'aérosol, le four de pyrolyse et le système de refroidissement (*Figure 1*).

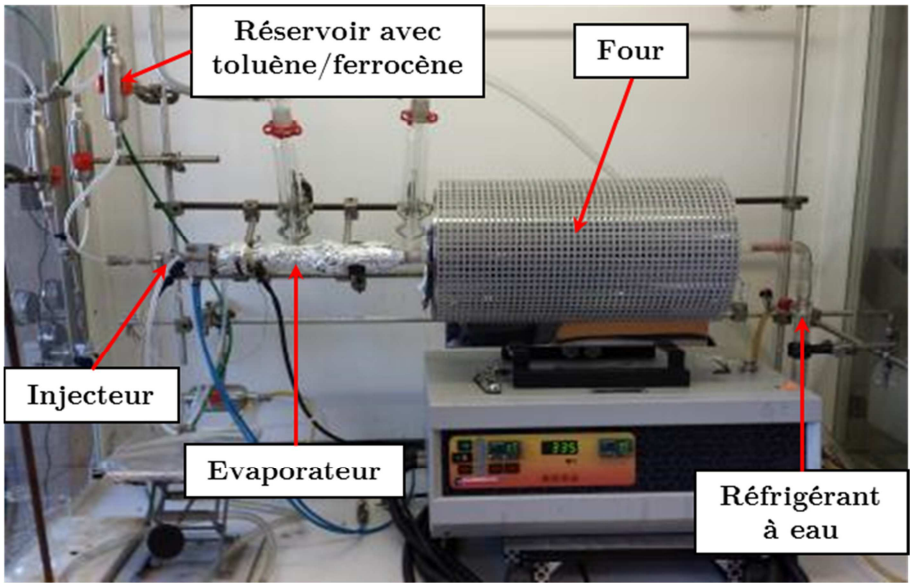


Figure 1. Photo du dispositif expérimental de synthèse des nanotubes de carbone alignés.

La génération de l'aérosol est réalisée à l'aide d'un système d'injection type injecteur automobile développé par la société QUALIFLOW-JIPELEC [3]. Le liquide précurseur (solution de toluène/ferrocène), placé dans un réservoir mis sous pression (1,6 bar), est poussé vers la tête d'injecteur comportant une vanne dont la fréquence et la durée d'ouverture sont contrôlées par un logiciel. Les gouttelettes formées sont ensuite vaporisées dans un évaporateur constitué d'un tube en acier chauffé à environ 250 °C, comprenant un système de chicanes au travers desquelles passe le flux de réactifs dont le rôle est de piéger les grosses goulettes éventuellement présentes après vaporisation. La vapeur est acheminée jusqu'au four de pyrolyse par un flux de gaz porteur constitué d'argon ou d'un mélange argon/hydrogène. Il est à noter que cette vapeur est constituée à la fois du précurseur carboné (toluène) et du précurseur catalytique (ferrocène), ce qui permet une alimentation continue et simultanée du réacteur avec ces deux précurseurs, et conduit à une croissance relativement rapide des NTC (10 à 60 µm/min selon les conditions de synthèse). Ces caractéristiques confèrent à ce procédé en une seule étape (formation des particules catalytiques in-situ dans la phase gazeuse suivie de la croissance des NTC) des potentialités intéressantes en termes de transposition à grande échelle.

Le système de pyrolyse de l'aérosol est composé d'un four tubulaire de 45 cm de long de la marque Carbolite, dit grande zone isotherme, dans lequel se trouve le réacteur en quartz de diamètre interne 1,6 cm et d'une longueur de 60 cm. La montée en température se fait à 30 °C/min jusqu'à la température de croissance des NTC sélectionnée. Le profil thermique (*Figure 2*) du four, réalisé à l'aide d'un thermocouple déplacé tous les cm, indique une zone isotherme comprise entre 10 et 33 cm pour une consigne de 800 °C.

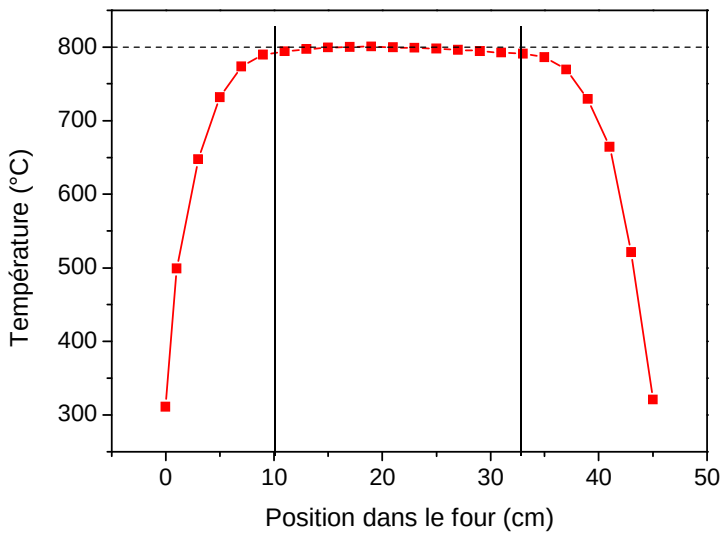


Figure 2. Profil thermique du four déterminé pour une consigne en température de 800 °C.

Les gaz en sortie de four sont dans un premier temps refroidis à l'aide d'un réfrigérant à eau pour condenser une partie des gaz. Dans un second temps, les gaz restant circulent dans un bulleur d'acétone pour piéger les espèces solubles dans ce solvant avant d'être envoyés aux évents.

2.3 Dispersion des NTC en milieu aqueux

2.3.1 Les agents tensio-actifs employés

Les NTC sont mis en suspension dans de l'eau ultra pure (18,4 MΩ.cm) en présence d'un tensio-actif. Durant cette thèse, 4 natures de tensio-actifs différentes ont été utilisées et sont présentées dans le *Tableau 1*. Ces tensio-actifs ont été choisis pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le sel biliaire, composé de 50 % de cholate et 50 % de désoxycholate de sodium, est un mélange de tensio-actifs anioniques avec une charge négative sur le groupement carboxylate. Le sel biliaire est couramment utilisé pour disperser les NTC [4][5]. Concernant le Brij®S20, c'est un tensio-actif non-ionique sans charge apparente qui est composé d'une chaine carbonée linéaire (octadécyl), ainsi que d'une chaine polyéthylène glycol. Ce tensio-actif est compatible avec le procédé de filage par coagulation en bain statique [6][7]. Enfin, le dodécyl sulfate de sodium (SDS) est un tensio-actif anionique avec une charge négative sur le groupe sulfonate. Ce tensio-actif est utilisé en tant que référence car il est très largement employé dans de nombreuses études concernant la dispersion de NTC [8][9][10].

Tableau 1. Caractéristiques des tensio-actifs utilisés.

Nom	Masse molaire	CMC	Formule chimique
SDS	289 g/mol	2,02-2,89 g/L	
Cholate de sodium	431 g/mol	3,88-6,44 g/L	
Désoxycholate de sodium	415 g/mol	0,83-2,49 g/L	
Brij®S20	1151 g/mol	0,052 g/L	

La masse molaire des tensio-actifs donne une idée de la taille des molécules et donc de l'encombrement stérique qu'elles peuvent engendrer. La CMC est une caractéristique importante, puisqu'elle joue sur l'arrangement du tensio-actif dans la suspension et notamment à la surface des NTC (*cf chapitre 1 § 1.3.2.2*).

2.3.2 Protocole de préparation des suspensions

Toutes les suspensions rapportées au cours de cette thèse sont réalisées dans un volume de 50 ml d'eau ultra-pure. Dans un premier temps, l'eau est pesée à l'aide d'une balance de précision (± 0,01 mg). A partir de cette masse d'eau, les masses de NTC et de tensio-actif sont calculées en fonction du pourcentage massique (%m) du poids total souhaité pour chaque élément dans la suspension finale. Le choix du ratio NTC/tensio-actif a été réalisé en s'appuyant sur une précédente étude menée par *C.Mercader* au CRPP qui mettait en évidence une proportion de NTC de 0,9 %m pour une proportion de Brij®S20 de 1,2 %m dans le cas de NTC commerciaux [7]. Ainsi, les différents pourcentages massiques en NTC et tensio-actif utilisés dans la présente étude pour préparer les suspensions (*voir chapitre 4*) sont :

- 0,5 %m NTC et 1 %m de tensio-actif ;
- 1 %m NTC et 1,2 %m de tensio-actif ;
- 2 %m NTC et 2,4 %m de tensio-actif.

A partir de ces calculs de masses, le tensio-actif est dans un premier temps mis en solution, puis placé dans un bac à ultrasons jusqu'à sa dissolution complète dans l'eau (contrôle visuel). Les NTC sont ensuite pesés à leur tour, puis introduits dans la solution eau/tensio-actif.

Dans cette étude, les suspensions ont été dispersées selon trois procédés différents. Deux de ces procédés se composent d'une phase de pré-dispersion qui sera décrite au chapitre 4, suivie d'une phase de dispersion par ultrasons. Le troisième procédé est composé d'une seule étape de dispersion par ultrasons. Dans les trois procédés, l'application des ultrasons est identique et réalisée à l'aide d'une sonde à ultrasons Vibracell de la marque Bioblock (*Figure 3*). La sonde fait 13 mm de diamètre et est plongée jusqu'au milieu de la suspension de NTC. L'ensemble des dispersions est réalisé à 50 % d'amplitude (375 W) en mode pulsé, c'est-à-dire, 1 s d'ultrasons et 1 s de repos pour éviter un échauffement trop important de la suspension. Cependant, pour atténuer cet échauffement, la suspension est placée dans un bain d'eau à une température proche de 0 °C, afin d'avoir une température comprise entre 15 et 20 °C dans la suspension et palier à l'évaporation de l'eau due à l'échauffement de la suspension. Les durées de dispersion en utilisant les ultrasons explicités dans cette thèse incluent la durée de repos.

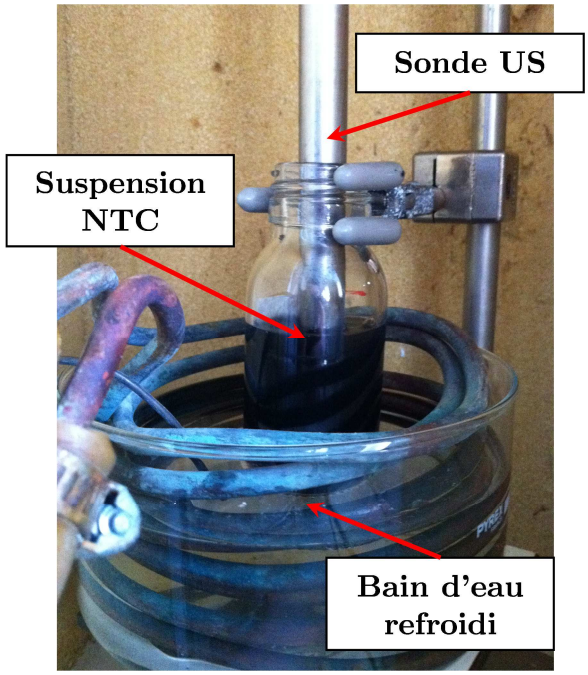


Figure 3. Photo du dispositif de dispersion par ultrasons.

Afin d'étudier l'état de dispersion au cours de la sonification, plusieurs prélèvements vont être réalisés à différentes durées. Pour cela, une pipette pasteur est utilisée pour prélever environ 0,5 ml de suspension. Le prélèvement est réalisé au milieu de celle-ci avant d'être transféré dans une éprouvette pour être ensuite analysé.

2.4 Elaboration des fibres par voie humide dans un bain de coagulation statique

Le schéma de principe du procédé de filage en continu développé au CRPP [6], [7] est représenté en *Figure 4*. La ligne de filage par coagulation est constituée de 5

parties distinctes : le système d'injection, le bain de coagulation, le bain de lavage, le four de séchage et le bobinoir final. L'élaboration des fibres est réalisée selon plusieurs étapes décrites ci-dessous en utilisant l'alcool polyvinylique (PVA) comme polymère.

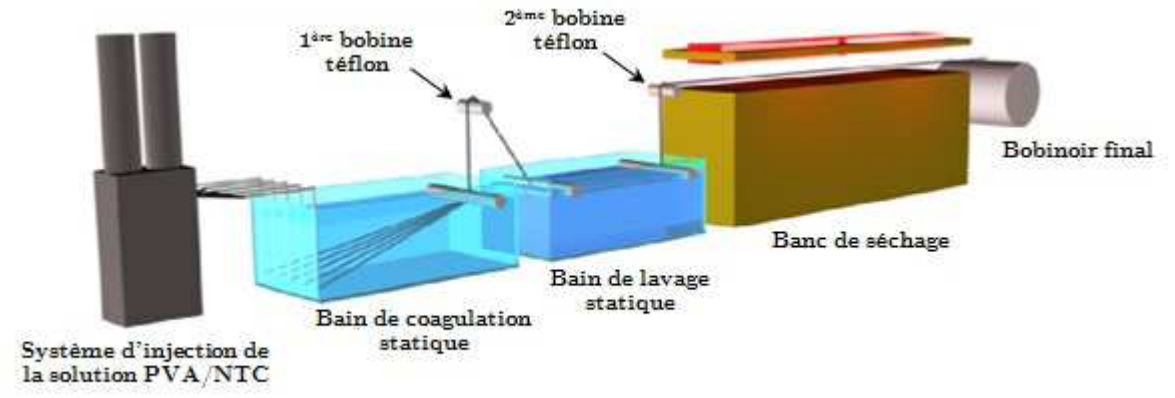


Figure 4. Schéma de l'installation de filage par coagulation développé par le CRPP [7].

Préparation de la solution à injecter

Dans un premier temps, une solution aqueuse de PVA à 8 %m est préparée. Pour cela, du PVA de masse molaire 195 kg/mol, avec un taux d'hydrolyse et de polymérisation de 98 - 98,8 % et 4300 respectivement (CAS: 9002-89-5, Mowiol® 56-98, référence Aldrich 10851), est dissout dans l'eau sous agitation magnétique à une température de 90 °C pendant 2 h. Cette solution est ajoutée à la suspension de NTC dans un ratio 1/1, puis agitée pendant 1 h à l'aide d'un barreau magnétique, pour obtenir finalement une solution contenant 4 %m de PVA et une concentration en NTC variable en fonction de la concentration de la suspension initiale utilisée. L'état de dispersion est contrôlé par microscopie optique pour s'assurer que l'ajout du PVA n'a pas engendré une ré-agglomération des NTC. La suspension est ensuite placée dans une seringue en verre de 10 ml puis injectée à l'aide d'une pompe à piston dans le bain coagulant à travers 3 buses d'un diamètre de 300 µm chacune.

Bain coagulant statique

Le bain de coagulation est composé d'une solution aqueuse de sulfate de sodium saturé à 320 g/L (CAS: 7757-82-6) maintenue à 52 °C pour une solubilité maximale du sel. Dès que la suspension entre en contact avec le bain, elle va se déshydrater et coaguler formant un gel manipulable. Le gel issu des trois buses est saisi avec une pince et acheminé jusqu'à l'autre extrémité du bain à la même vitesse que l'injection (1,2 m/min) donnant naissance à trois fibres comme représenté sur la *Figure 5*. Ces trois fibres sont réunies à la sortie du bain par capillarité et leur temps de résidence dans le bain de coagulation est de 25 s, équivalent à une distance de 50 cm. La fibre issue du bain de coagulation est ensuite placée sur un premier rouleau en téflon d'une vitesse de 1,1 m/min avant de passer au bain de lavage.

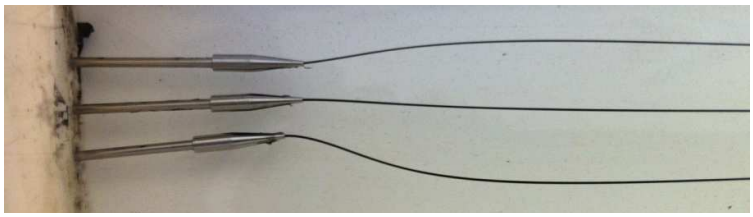


Figure 5. Formation de trois fibres par coagulation d'une suspension de NTC/PVA en présence de sulfate de sodium.

Bain de lavage statique

Ce bain va permettre de retirer une partie du sulfate de sodium présent sur la fibre, ainsi que de lui conférer une tenue mécanique nécessaire à la continuité du filage. En effet, si après le bain de coagulation, la fibre qui n'est pas encore sèche est plongée dans un bain d'eau pure, le PVA étant soluble dans celui-ci, la fibre va s'étirer et finir par casser. C'est pourquoi, ce bain est composé d'une solution aqueuse de tétraborate de sodium décahydraté à 0,1 %m, appelé borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, CAS : 1303-96-4), qui a pour rôle de créer des ponts entre les chaines de PVA par liaison hydrogène [11] comme illustré sur la *Figure 6* et ainsi de légèrement réticuler le PVA.

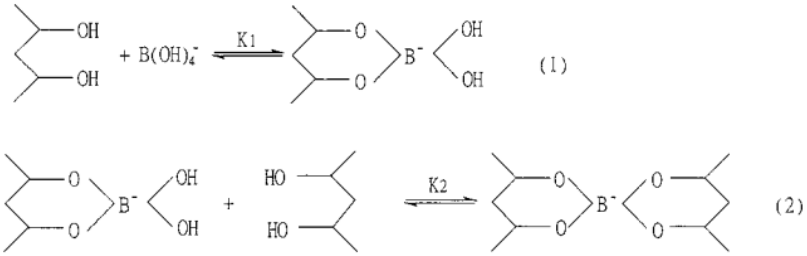


Figure 6. Réaction de pontage entre le borax et le PVA [11].

Cette réticulation permet de rendre la fibre assez solide pour continuer le filage, ce qui serait impossible en employant un bain d'eau pure. La durée de séjour de la fibre dans ce bain est d'environ 25 s pour une distance de 74 cm. A l'issue du bain de lavage, la fibre est placée sur un second rouleau en téflon d'une vitesse de 2,7 m/min avant de passer dans le four se séchage.

Le séchage et le bobinage final

La fibre est séchée à l'aide de deux lampes infrarouges pour enlever l'eau contenue dans celle-ci. La température est fixée à 80 °C ce qui permet un séchage complet de la fibre à la sortie du four. Après le passage de la fibre sur le second rouleau en téflon, celle-ci est placée sur une chaine composée de petits rouleaux de téflon permettant de la faire traverser le four. Une fois de l'autre côté, la fibre est retirée de la chaine et déposée sur le bobinoir final. Ce dernier va récupérer la fibre sur un rouleau entrainé à la vitesse de 4,6 m/min.

Paramètres de filage

Dans le *Tableau 2*, sont regroupées les vitesses des différents éléments de la fileuse. Ces paramètres ont été optimisés pour permettre un filage dans les meilleures conditions (fibre légèrement tendue) à partir de suspensions contenant de longs NTC. Dans ces conditions de filage, la fibre est étirée 3,8 fois (de 1,2 à 4,6 m/min) entre le bain initial de coagulation et le bobinage final.

Tableau 2. Vitesses de défilement et d'enroulement de la fibre appliquées lors des différentes étapes du procédé.

	Injection	1ère bobine téflon	2ème bobine téflon	Chaine	bobinage final
Vitesse (m/min)	1,2	1,1	2,7	3,1	4,6

Lavage post filage

Un second lavage est réalisé sur les fibres afin d'éliminer les traces encore restantes de sulfate de sodium suite au premier lavage au borax [7] (*Figure 7*). Ce lavage est réalisé sur une nouvelle installation indépendante du procédé de filage. Le bain est constitué d'eau ultra pure, puisque à ce stade la fibre est assez solide pour ne pas casser.

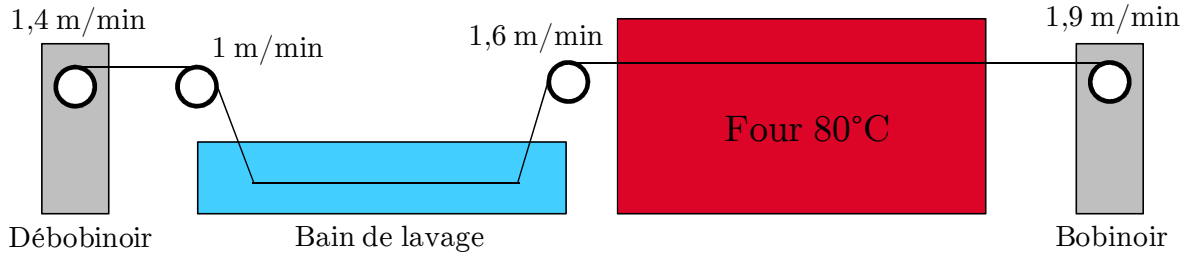


Figure 7. Schéma du procédé de lavage post filage.

Pour ce lavage post filage, la fibre passe dans un bain d'eau pure durant 36 s sur une distance de 90 cm avant d'être séchée à 80 °C. La vitesse du bobinoir est légèrement supérieure à celle du débobinoir afin de maintenir la fibre tendue. Cette différence de vitesse engendre un facteur d'étirement de 1,4 durant ce processus de lavage. A l'issue de ces deux procédés (filage et post lavage) la fibre est étirée d'un facteur 5,3.

2.5 Techniques de caractérisation

2.5.1 Microscopie optique (MO)

Le microscope optique permet de visualiser des objets de dimension millimétrique et microscopique. Le grossissement d'un échantillon se fait par l'intermédiaire d'un système optique muni d'un objectif et d'un oculaire. Le

microscope utilisé au laboratoire fonctionne en champ clair, c'est-à-dire, que seuls les rayons transmis traversent l'objectif contrairement au champ sombre, où seuls les rayons diffusés par l'échantillon le traversent. Le microscope est constitué de quatre parties distinctes :

- Le système optique d'éclairage : constitué de la source lumineuse qui émet dans le visible, d'un diaphragme champ qui a pour fonction de limiter le diamètre du faisceau lumineux arrivant sur l'échantillon et d'un condenseur, qui va récupérer le faisceau et le focaliser sur l'échantillon.
- Le système optique de formation de l'image : composé d'un objectif dont le rôle est de créer une image réelle intermédiaire agrandie et inversée de l'objet observé, ainsi que d'un oculaire qui va également agrandir cette image mais surtout fournir une image à l'infini sans accommodation pour l'œil. Le grossissement total de l'objet obtenu sur l'image correspond au grossissement de l'objectif multiplié par celui de l'oculaire.
- Le système de détection : constitué soit de l'œil du manipulateur soit d'une camera CCD pour l'enregistrement de photographies.
- Le système mécanique : permet le déplacement précis de l'échantillon par le biais d'une platine mobile.

Le microscope optique utilisé est un Olympus BX60 et permet d'observer l'état de dispersion des suspensions contenant les NTC. En effet, il permet de voir la présence ou non de petits agglomérats de NTC de quelques µm à plusieurs centaines de µm (*Figure 8a-b*).

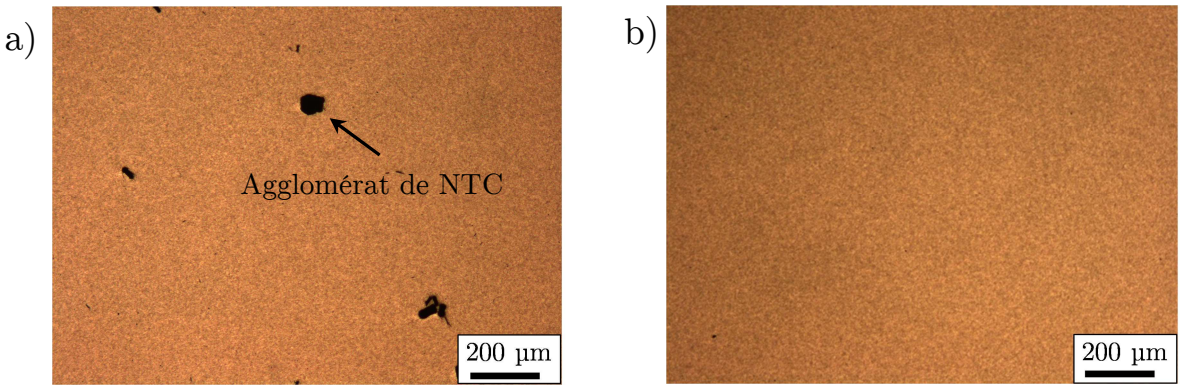


Figure 8. Micrographies de microscopie optique de l'état de dispersion d'une suspension de NTC présentant a) des agglomérats de NTC et b) aucun agglomérat visible.

La préparation de l'échantillon à observer se fait de la manière suivante : une goutte de la suspension mère est déposée sur une lame de verre puis recouverte d'une seconde lamelle pour étaler la goutte et permettre une observation en transmission des NTC en suspension et de leur arrangement (agglomérés ou individuels).

2.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant l'observation d'objets jusqu'à l'échelle nanométrique. Contrairement à la microscopie optique où l'image est formée à l'aide d'un rayonnement visible et d'un système de lentilles, en MEB cette image est formée par le balayage d'un faisceau d'électrons accélérés de longueur d'onde bien inférieure à celle du visible. Ce faisceau d'électrons est produit par effet de champ, c'est-à-dire qu'une différence de potentiel est appliquée entre une anode et une pointe métallique qui joue le rôle de cathode pour créer un champ électrique intense. Sous l'effet de ce champ, les électrons sont extraits de la pointe par effet tunnel avant d'être accélérés par une seconde anode. Un ensemble de lentilles électromagnétiques va focaliser le faisceau sur l'échantillon pour ensuite en balayer la surface créant ainsi des interactions électron-matière. Ces interactions donnent lieu à l'émission de plusieurs rayonnements :

- électrons secondaires ;
- électrons rétrodiffusés ;
- électrons Auger ;
- rayons X ;
- cathodoluminescence (photons UV-visible).

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour obtenir une image topographique de l'échantillon. Le détecteur de base, positionné sur le côté à hauteur de l'objectif, est composé d'une grille polarisée par une tension afin d'attirer les électrons secondaires, qui permettent d'obtenir une meilleure résolution. Cependant, un certain nombre d'électrons rétrodiffusés arrive également sur le détecteur. Pour augmenter la proportion d'électrons secondaires, un second détecteur est placé dans la colonne au-dessus de l'objectif pour récupérer les électrons qui remontent le faisceau à contre sens : c'est le mode « In Lens ». Le contraste observé dépend de l'inclinaison de la surface par rapport au faisceau et donc de la topographie de l'échantillon.

Pour l'observation des NTC, un MEB Carl Zeiss Ultra 55 a été utilisé. Le microscope permet d'observer la surface des NTC synthétisés et d'obtenir une information sur l'épaisseur des tapis, l'alignement et la propreté des NTC (*Figure 9a-b*). Les micrographies topographiques ont été réalisées à l'aide du détecteur d'électrons secondaires en mode « In Lens » avec une tension d'accélération comprise entre 3 et 5 kV. L'échantillon à observer est préparé de la façon suivante : un morceau de scotch carbone est collé sur un pote échantillon plan, puis des morceaux de tapis de NTC sont déposés sur le scotch de façon à avoir la tranche de ces tapis en contact avec le scotch permettant d'observer la tranche.

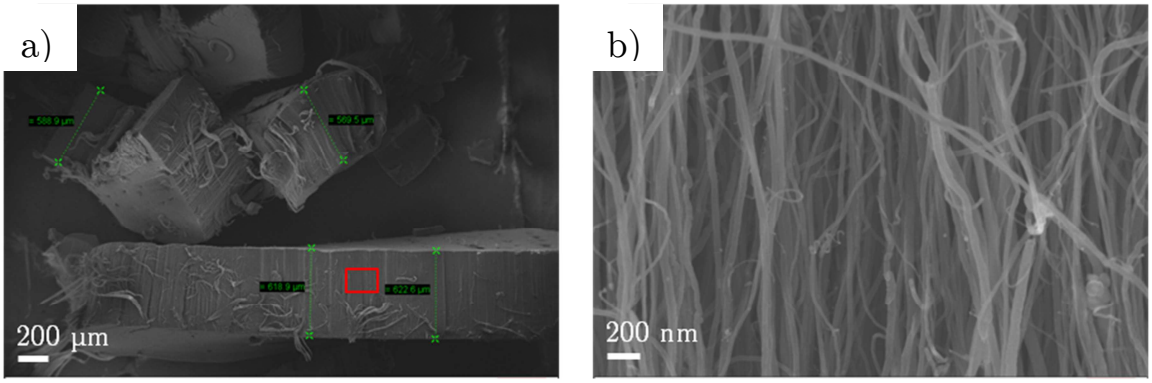


Figure 9. Micrographies MEB a) à faible grossissement et b) à fort grossissement d'un tapis de NTC de la zone située dans le carré rouge de la micrographie a).

La microscopie MEB est également utilisée pour la mesure de la longueur de NTC en suspension. Pour cela, une goutte de suspension est diluée et déposée sur un substrat de silicium, puis séchée dans une étuve à 120°C. Comme cette préparation ne modifie par la longueur des NTC, il est alors possible de remonter à la distribution en longueur des NTC initialement en suspension qui est déterminée à partir de la mesure effectuée sur environ 150 NTC (*Figure 10a-b*). Le logiciel Visilog (FEI) est utilisé pour mesurer leur longueur.

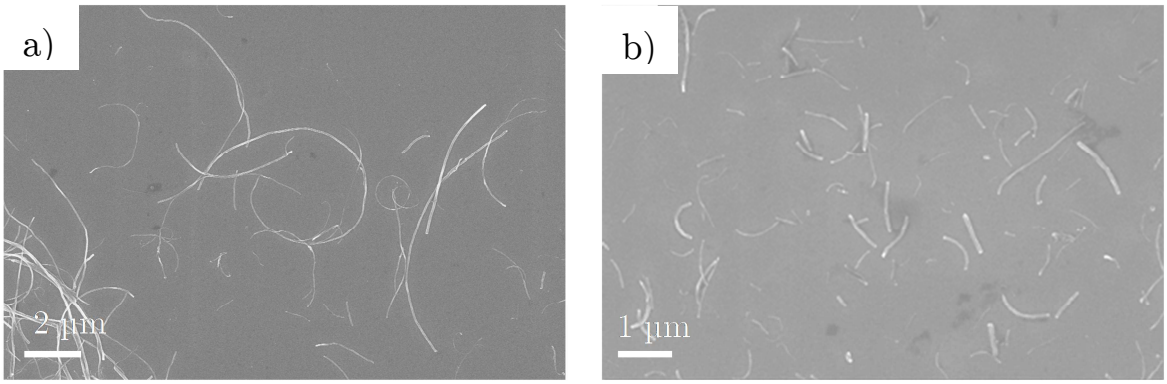


Figure 10. Micrographies MEB de la surface du silicium après séchage d'une goutte diluée de suspension contenant a) des NTC longs et b) des NTC courts.

2.5.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique permettant d'observer à l'échelle nanométrique un échantillon mince (10 à 100 nm d'épaisseur) à l'aide d'un faisceau d'électrons transmis. Contrairement au MEB où l'image est formée par le balayage du faisceau, en MET l'image est formée directement par le système de lentilles comme en microscopie optique. La seconde différence avec le MEB est la résolution latérale. En MET, le faisceau est accéléré à une tension de plusieurs centaines de kV et les électrons ont une longueur d'onde bien inférieure à ceux générés au sein du MEB, permettant d'obtenir une résolution supérieure. Le faisceau d'électrons traversant l'échantillon donne naissance à de la diffusion élastique (diffraction) et inélastique, ainsi qu'à des électrons transmis. Il est possible de

travailler de deux façons différentes : en mode diffraction ou en mode imagerie. En se plaçant dans le plan focal de l'objectif, l'image de diffraction de l'échantillon peut être observée puisque la trajectoire des faisceaux arrivant dans ce plan est différente en fonction de l'angle de diffraction. En se plaçant dans le plan image de l'objectif et en plaçant un diaphragme dans le plan focal, une image de l'échantillon est alors observée. Dans ce cas, seuls les électrons transmis en ligne droite sont sélectionnés, puisque les électrons diffractés sont arrêtés par le diaphragme. La variation de contraste dépend de « l'absorption virtuelle » de l'échantillon car certains électrons transmis sont arrêtés par le diaphragme. La détection du faisceau se fait à l'aide d'un écran phosphorescent ou d'une camera CCD.

Dans le cas de l'étude des NTC, les observations en MET permettent d'observer la morphologie et la taille (diamètres interne et externe) des NTC, ainsi que de visualiser la présence de particules métalliques ou de carbone amorphe. Dans un premier temps, il est nécessaire de disperser les NTC dans l'éthanol au bac à ultrasons pour pouvoir ensuite les déposer sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone troué. Les observations sont réalisées avec un MET CM12 de Philips fonctionnant à une tension d'accélération de 120 kV. Le diamètre externe moyen est calculé en mesurant le diamètre d'au moins 100 NTC différents sur plusieurs clichés de microscopie à partir du logiciel Visilog (diamètre défini par la flèche rouge sur la *Figure 11*). Il est également possible de visualiser la présence de particules métalliques (flèches vertes sur la *Figure 11*).

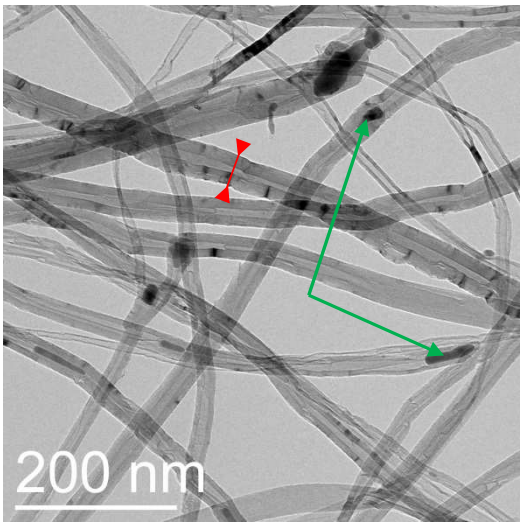


Figure 11. Micrographie MET de NTC après dispersion dans l'éthanol.

2.5.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive de la structure externe d'un matériau cristallin ou amorphe basée sur l'étude des modes vibrationnels de ce matériau. Cette technique repose sur l'interaction entre un photon et les niveaux vibrationnels du matériau. Pour cela, un faisceau de lumière

monochromatique est focalisé sur le matériau et donne lieu à plusieurs interactions. Les photons incidents sont en majeure partie absorbés par le matériau, mais une très faible quantité est diffusée. Parmi ces photons diffusés, la majorité le sont de façon élastique, c'est-à-dire, sans perte d'énergie et donc à la même fréquence que les photons incidents : c'est la diffusion Rayleigh. Cependant, une infime partie des photons diffusés le sont de façon inélastique avec perte ou gain d'énergie et donc changement de fréquence : c'est la diffusion Raman.

Il y a donc deux cas de figure possibles dans la diffusion Raman : soit le photon incident cède une partie de son énergie au matériau pour créer un phonon, c'est la diffusion Raman Stokes, soit le photon incident gagne de l'énergie par annihilation d'un phonon existant, c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Un spectre Raman représente l'intensité de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes en fonction de la différence entre la fréquence du photon incident et du photon diffusé. Cependant, en pratique seule la diffusion Raman Stokes est utilisée car beaucoup plus intense que l'anti-Stokes, du fait que le matériau, à température ambiante, a ses niveaux fondamentaux beaucoup plus peuplés que ses niveaux excités (distribution de Boltzmann).

Pour l'étude des NTC multi-feuillets, la spectroscopie Raman permet de mettre en évidence des pics caractéristiques des NTC appelés communément bandes [1][12], représentés sur le spectre en *Figure 12*.

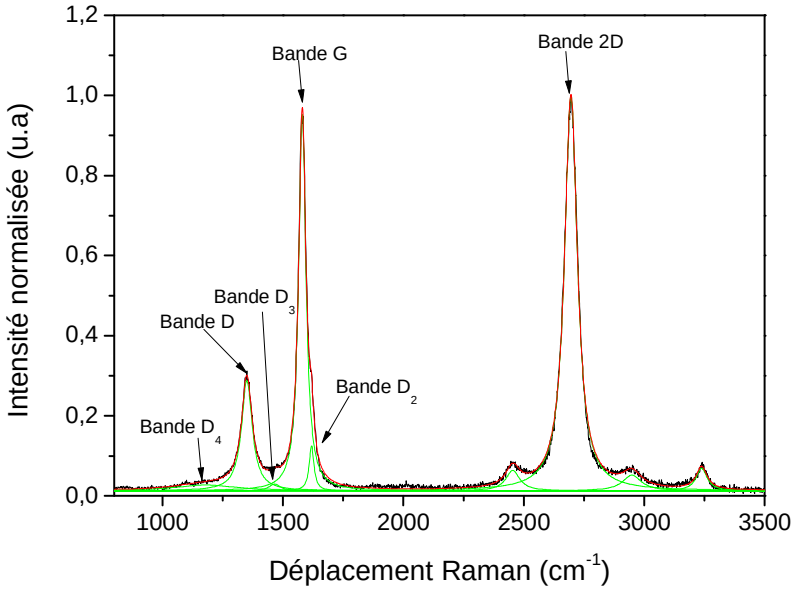


Figure 12. Spectre Raman d'un tapis de NTC bruts verticalement alignés.

La bande G centrée sur 1580 cm^{-1} correspond aux vibrations dans le plan des atomes de carbone sp^2 dans une structure graphitique, associées au mode E_{2g} [12][13][14][15][16]. La bande D centrée à 1350 cm^{-1} (mode de vibration A_{1g}) et la bande D_2 centrée à 1620 cm^{-1}, correspondent à la présence de défauts dans la structure graphitique [13][14][15], tels que des cycles à 5 ou 7 atomes de carbone. La

bande 2D située à 2700 cm^{-1} est l'harmonique au second ordre de la bande D [17]. Concernant les bandes D_3 (1470 cm^{-1}) et D_4 (1180 cm^{-1}), elles sont reportées dans la littérature comme étant associées au carbone désorganisé formé de liaisons sp^2 [13] et sp^3 [18] respectivement.

Les bandes D et G permettent d'estimer la présence, plus ou moins marquée, de défauts structuraux au sein des NTC si les échantillons sont quasiment exemptés de sous-produits tels que du carbone désorganisé (dit aussi carbone amorphe). Pour cela, le rapport des intensités des bandes D et G, nommé I_D/I_G, est calculé : plus ce rapport est faible, moins les NTC présentent de défauts. Les analyses Raman sont menées à l'aide d'un spectromètre Invia Reflex de la marque Renishaw appartenant au SIS2M du CEA Saclay et fonctionnant avec un laser vert (532 nm). Le laser est focalisé sur l'échantillon avec un objectif 50x et sa puissance est d'environ 1 mW pour éviter tout échauffement des NTC conduisant à un décalage des bandes D et G [17]. Le rayonnement diffusé passe par un séparateur constitué de 2400 traits/mm pour une résolution spectrale de 2 cm^{-1}, avant d'arriver sur le détecteur CCD (Charge-Coupled Device). Le spectre est acquis sur une gamme allant de 800 à 3500 cm^{-1}.

2.5.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le principe de la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm. Ce domaine correspond à des énergies comprises entre 1,55 eV à 6,2 eV qui permettent des transitions électroniques entre une orbitale d'énergie E_1 et une orbitale d'énergie supérieure E_2 d'une molécule. Cependant, comme le montre la *Figure 13a*, il y a également des transitions dans les structures fines et hyperfines, dite vibrationnelles et rotationnelles, du niveau excité, ce qui engendre non pas un spectre à raies mais un spectre en bandes qui est la somme de toutes ces transitions. De plus, en solution les molécules interagissent avec le solvant ce qui modifie l'énergie de transition de la molécule et masque les structures fines. C'est pourquoi, en spectrométrie UV-visible et notamment en solution, les bandes d'absorption s'étalent sur une plage de longueur d'onde allant de quelques dizaines de nm à plusieurs centaines de nm.

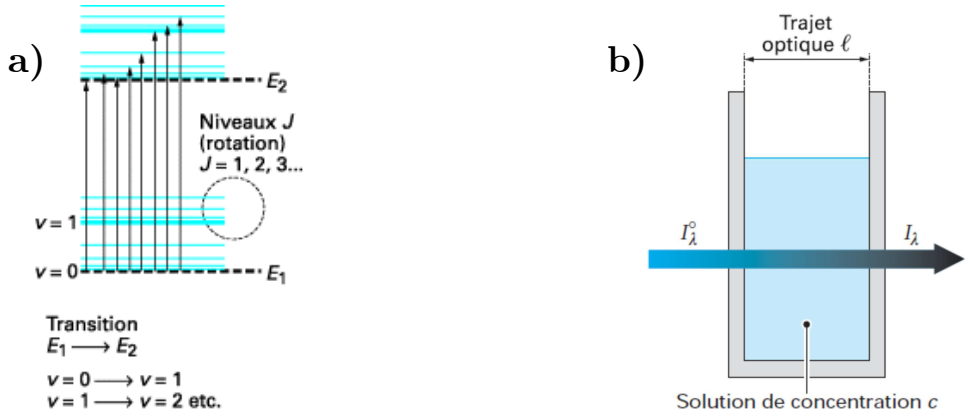


Figure 13. a) Transitions électroniques possibles entre deux orbitales et b) schéma du trajet du faisceau à travers l'échantillon [19].

Lorsque l'on cherche à obtenir des informations sur des NTC en suspension dans un milieu aqueux, on utilise le fait que ces derniers possèdent une structure en bandes avec des singularités de Van Hove. Dans le cas des NTC mono-paroi, les niveaux d'énergie entre chaque singularité sont différents selon que les NTC sont métalliques ou semi-conducteurs. Ces transitions sont notées S_{11}, S_{22},.. pour les semi-conducteurs, M_{11},... pour les métalliques et ont lieu à des énergies comprises entre 0.5 et 2 eV (2500 et 600 nm) [20][21]. Il y a également une résonance plasmonique des électrons libres de la liaison π des atomes de carbone appelée « π-plasmon », caractérisée par une raie large centrée entre 4 et 5 eV (300 et 250 nm) et qui s'étend jusqu'aux basses énergies formant un fond d'absorption [22][23]. Cependant, dans le cas des MWNT, une disparition des raies correspondant aux transitions électroniques est observée et seule la bande π-plasmon reste visible [24].

L'acquisition d'un spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, consiste à envoyer successivement un faisceau monochromatique sur la suspension et à mesurer l'intensité du faisceau transmis comme représenté sur la *Figure 13b*. La *Figure 14a* représente un spectre typique de MWNT avec un maximum à 265 nm correspondant à la bande π-plasmon.

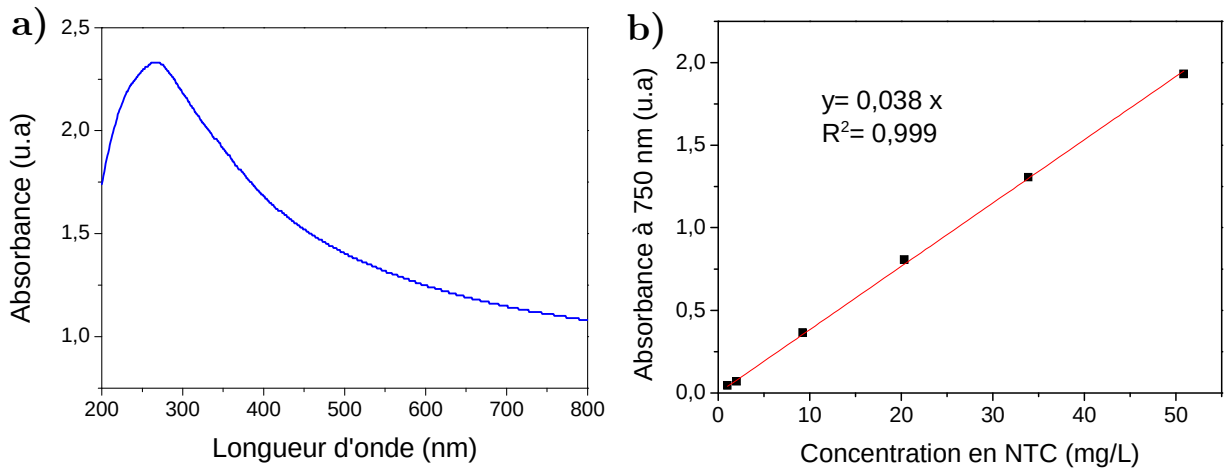


Figure 14. a) Spectre d'absorbance d'une suspension de MWNT dans l'eau et modélisation de la raie π-plasmon centrée à 263 nm (4,7 eV). b) Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la concentration en NTC dans la suspension.

Dans une suspension contenant des NTC, l'absorbance de ces derniers à une longueur d'onde est proportionnelle à leur concentration, comme le montre la *Figure 14b,* satisfaisant la loi de Beer-Lambert [25]:

$$\boldsymbol{A_\lambda = log\frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda . l\, c}$$

Avec : A_λ l'absorbance du milieu à la longueur d'onde λ, ε_λ le coefficient spécifique d'absorbance molaire, l le trajet optique de la cellule, c la concentration des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ, I_λ^0 l'intensité du rayonnement incident et I_λ l'intensité du rayonnement transmis.

Il est alors possible de faire une analyse qualitative entre deux suspensions, c'est-à-dire que si l'absorbance de la première suspension est supérieure à la seconde, la quantité de NTC individualisés est plus importante dans la première suspension. Cependant, une détermination quantitative précise de la concentration en NTC reste délicate car tous les NTC ne sont pas parfaitement individualisés et dispersés, et la fraction restante n'étant pas intégrée de façon homogène à la suspension elle n'est pas connue, même si elle représente une très faible proportion de la suspension.

Concernant la préparation de l'échantillon, la suspension de NTC est diluée avec de l'eau pure dans une cuve en quartz d'une largeur de 1 cm. En effet, la concentration initiale en NTC étant assez importante, l'intensité du faisceau transmis n'est plus détectée. En fonction de la concentration en NTC, un facteur de dilution va être appliqué pour que l'absorbance soit d'environ 1 à 750 nm (valeur de 1 choisie arbitrairement).

Les facteurs de dilution sont les suivants :

- 200x pour une concentration de 0,5 %m (10 µL dans 2000 µL) ;
- 400x pour une concentration de 1 %m (5 µL dans 2000 µL) ;

- 800x pour une concentration de 2 %m (2,5 µL dans 2000 µL).

L'acquisition du spectre d'absorbance a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible Jasco V-570, sur une gamme de 200-800 nm avec une vitesse de 400 nm/min par pas de 1 nm.

2.5.6 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive permettant de sonder la matière à l'échelle nanométrique. Cette méthode repose sur l'interaction élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie, entre un rayon incident monochromatique dans la gamme des rayons X (0,01 nm < λ <10 nm) et le nuage électronique des atomes constituant l'échantillon. Soit un rayonnement incident de vecteur d'onde $\vec{k}_i$ traversant l'échantillon et qui diffuse suivant le vecteur d'onde $\vec{k}_d$. La norme de ces vecteurs est la même (pas de perte d'énergie) soit $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = \frac{2\pi}{\lambda}$ avec λ la longueur d'onde du rayonnement. Le vecteur de diffusion q est défini comme $|\vec{q}| = |\vec{k}_d - \vec{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)$ avec 2θ l'angle de diffusion. L'intensité du vecteur q est maximale quand la condition de Bragg est satisfaite soit lorsque $2dsin\theta = \lambda$ avec d la distance entre deux plans cristallographiques. L'expérience consiste donc à collecter l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion sur un détecteur 2D (*Figure 15*).

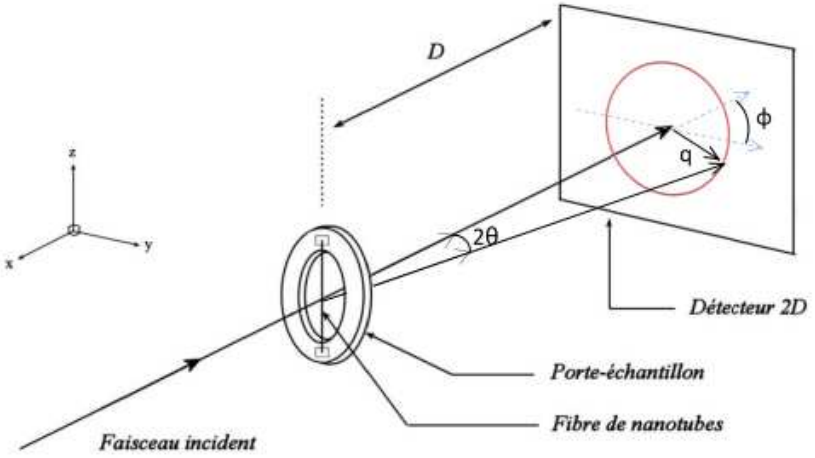


Figure 15. Schéma du dispositif expérimental pour la caractérisation de fibres à base de nanotubes de carbone.

Pour les fibres à base de NTC, elles vont diffracter à différents vecteurs d'onde propres aux constituants présents pour donner un spectre en 2D comme sur la *Figure 16a*. Pour déterminer les constituants, une intégration de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q est réalisée (*Figure 16b*) à partir du spectre 2D. Trois principales raies sont observées et correspondent aux plans (101) et (200) du PVA à 1,32 $Å^{-1}$ et 1,63 $Å^{-1}$ respectivement et aux plans (002) des NTC à 1,82 $Å^{-1}$.

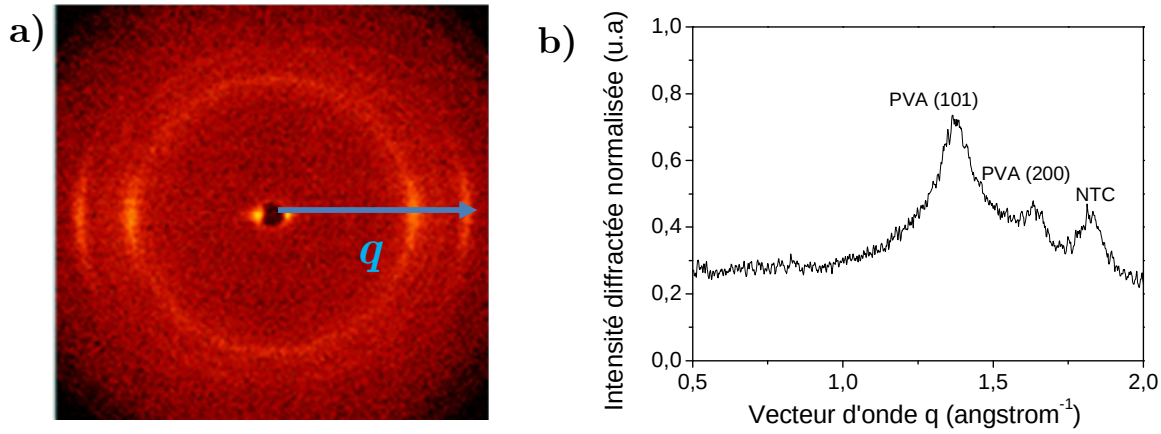


Figure 16. a) spectre 2D d'une fibre PVA/NTC et b) intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde q de la fibre en (a).

Une fois les raies identifiées il est possible de remonter à l'orientation des NTC et des chaines de PVA dans la fibre. Pour cela, une intégration en ϕ est réalisée sur la raie (002) des NTC et (101) du PVA (*Figure 17a*), correspondant aux raies les plus intenses de chacune des phases cristallines. La courbe est modélisée par une Gaussienne (*Figure 17b*) et la demi-largeur à mi-hauteur de ce pic correspond à l'orientation des NTC ou des chaines de PVA par rapport à l'axe de la fibre. Ainsi, plus le pic est fin, plus leur orientation est proche de l'axe de la fibre.

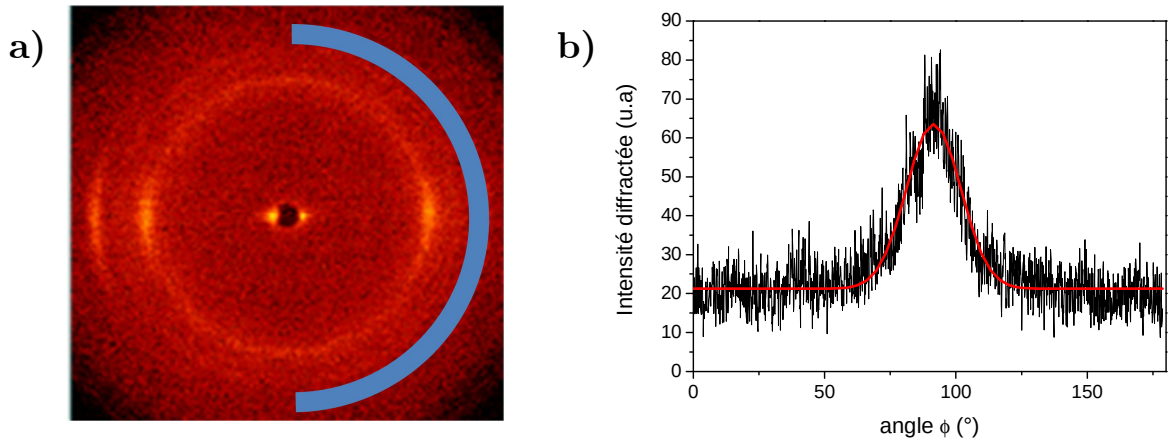


Figure 17. a) Spectre 2D d'une fibre PVA/NTC avec l'intégration en ϕ schématisée par la courbe bleue et b) l'intensité diffractée en fonction de l'angle ϕ de la raie (002) des NTC à 1,82 Å^{-1}.

Ces analyses sont menées avec un diffractomètre commercial Nanostar de la marque Bruker appartenant au CRPP. Les rayons X, d'une longueur d'onde λ = 1,54 Å, sont générés par le bombardement d'une anode de cuivre par des électrons accélérés (40 kV). Les fibres sont placées sur un cadrant en métal situé à 9 cm d'un détecteur à fils « HiStar » permettant d'acquérir un spectre 2D avec des vecteurs de diffusion pouvant atteindre 2 Å^{-1}.

2.5.7 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse, en fonction du temps, d'un échantillon soumis à un profil thermique (isotherme ou rampe de température) sous atmosphère contrôlée. Cette technique est employée par exemple pour déterminer la proportion des différents composés d'un matériau ou encore la ou les températures de décomposition d'une molécule. L'instrument de mesure est composé de 3 parties :

- La balance : basée sur un mécanisme de fléau, elle consiste à maintenir ce dernier immobile à l'aide de bobines électromagnétiques. La force nécessaire pour maintenir le fléau statique est l'image de la masse de l'échantillon à l'instant t.
- Le four : va permettre de chauffer l'échantillon sous atmosphère contrôlée.
- Le système d'acquisition : pour enregistrer les différents signaux (masse, température,...).

Dans le cas des NTC, les analyses ont été réalisées avec un instrument TGA 92-16-18 de la marque Setaram pour estimer la teneur en impureté métallique des NTC. L'ensemble des expérimentations ont été menées sous atmosphère oxydante (air) avec des masses de NTC comprises entre 10 et 15 mg et en les plaçant dans un creuset en alumine. Le programme de température choisi est le suivant :

- Montée en température de 10 °C/min jusqu'à 150 °C ;
- Palier de 150 °C pendant 10 min pour stabiliser l'appareil et éliminer l'eau éventuellement présente dans le tapis de NTC ;
- Montée de 10 °C/min jusqu'à 1000 °C ;
- Palier de 10 min à 1000 °C ;
- Redescente en température jusqu'à 40°C.

Durant la montée en température plusieurs réactions vont se produire : l'oxydation des NTC selon les équations (1) et (2) et l'oxydation des particules de fer selon l'équation (3).

$$2\ C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO\ (g) \quad (1)$$

$$C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) \quad (2)$$

$$4\ Fe\ (s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3\ (s) \quad (3)$$

A partir de la masse d'oxyde de fer résiduelle à la fin de l'expérience d'ATG, il est possible de remonter au taux de fer présent dans les NTC selon l'équation (4) :

$$\text{Taux de fer } (\%) = \frac{2 \cdot M_{Fe}}{M_{ox}} \cdot \frac{m_{ox}}{m_0} \tag{4}$$

Avec M_{Fe} la masse molaire du fer, M_{ox} la masse molaire de l'oxyde de fer, m_{ox} la masse résiduelle d'oxyde de fer et m_o la masse initiale de NTC.

La *Figure 18* représente un thermogramme typique de NTC bruts. Cette courbe a été soustraite d'un blanc qui correspond à la même expérimentation mais sans l'échantillon pour s'affranchir des éventuelles variations dues au creuset. La perte de masse vers 460 °C correspond à l'oxydation des NTC par l'oxygène qui se poursuit jusqu'à 630 °C avant de se stabiliser. La masse restante dans le creuset après oxydation correspond à l'oxyde de fer.

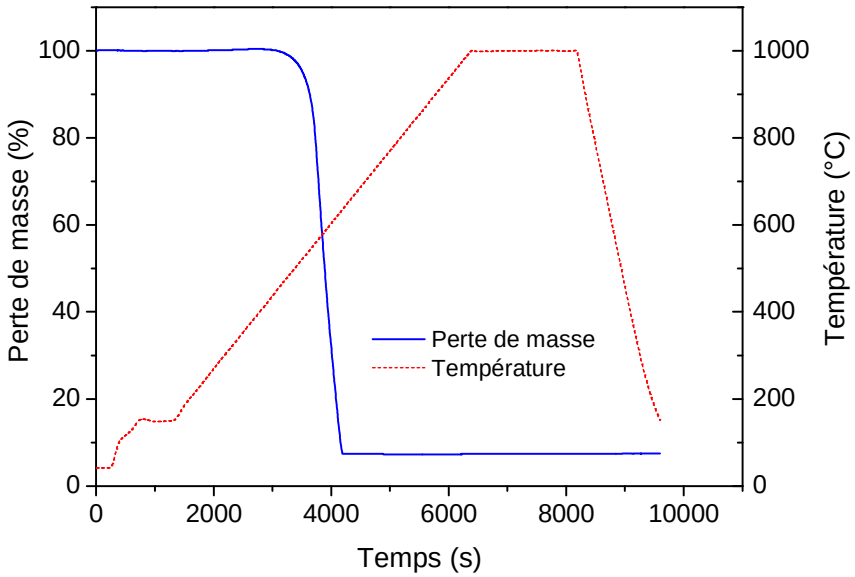


Figure 18. Thermogramme typique d'un échantillon de NTC avec le programme de montée en température utilisé.

L'ATG est également utilisée pour déterminer la teneur en NTC dans les fibres composites PVA/NTC élaborées par coagulation. Pour cela, une montée en température à 10 °C/min de 25 °C à 1000 °C est réalisée sous atmosphère inerte d'argon pour ne pas oxyder les NTC.

2.5.8 Mesure des propriétés mécaniques des fibres

Les propriétés mécaniques des fibres sont évaluées en traction à l'aide d'un appareil Zwick Z2.5. Cet appareil permet de tracer la courbe de contrainte en fonction de la déformation et de remonter ainsi à la résistance à la rupture et au module d'Young de la fibre. Pour la réalisation des mesures, les fibres sont collées sur une éprouvette en papier de 20 mm avec de la colle cyanoacrylate pour éviter tout glissement de celles-ci dans les mâchoires de fixation de l'appareil durant la traction. Une fois la fibre fixée dans l'appareil (*Figure 19*), les bandes de papier sont coupées. L'expérience de traction consiste à mesurer l'allongement et la force appliqués sur la fibre jusqu'à rupture pour une vitesse de déplacement de 1 mm/min.

Figure 19. Photographie du système de fixation de l'éprouvette pour l'appareil de traction Zwick Z2.5.

Afin de s'affranchir des variations de géométrie des différentes fibres testées, notamment du diamètre, l'allongement et la force sont convertis en déformation (1) et contrainte (2) par les équations suivantes :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \tag{1}$$

$$\sigma = \frac{F \cdot l}{S \cdot l_f} \tag{2}$$

Avec ε la déformation en %, l la longueur à l'instant t en mm, l_0 la longueur initiale en mm, σ la contrainte en MPa, F la force à l'instant t en N, S la section de la fibre en mm^2 et l_f la longueur à la rupture de la fibre en mm.

A partir de la courbe de contrainte en fonction de la déformation (*Figure 20*), il est possible d'extraire différentes données caractérisant le comportement mécanique d'une fibre. Tout d'abord, dans le domaine élastique, la contrainte est proportionnelle à la déformation satisfaisant la loi de Hooke et le coefficient de proportionnalité correspond ainsi au module d'Young (E) de la fibre, caractérisant sa rigidité. A partir d'une certaine déformation la fibre passe dans un domaine plastique qui signifie que la déformation est irréversible. La fibre continue à se déformer jusqu'à une contrainte limite appelée contrainte à la rupture (σ). La fibre est donc caractérisée par trois grandeurs :

- Le module d'Young (E) en GPa ;
- La contrainte à la rupture (σ) en MPa ;
- La déformation à la rupture (ε) en %.

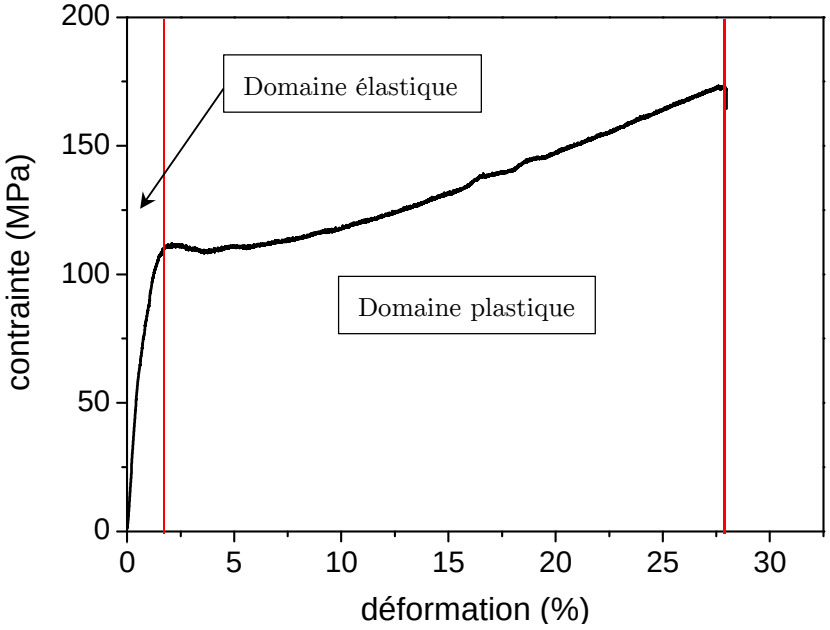


Figure 20. Courbe de traction d'une fibre PVA/NTC représentant l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation.

2.5.9 Mesure des propriétés électriques des fibres

Les mesures électriques consistent à évaluer la capacité de la fibre à s'opposer au passage du courant électrique. Pour cela, la résistance est mesurée sur un morceau de fibre de quelques mm contacté avec de la laque d'argent de part et d'autre de celle-ci : c'est la méthode deux pointes (*Figure 21*).

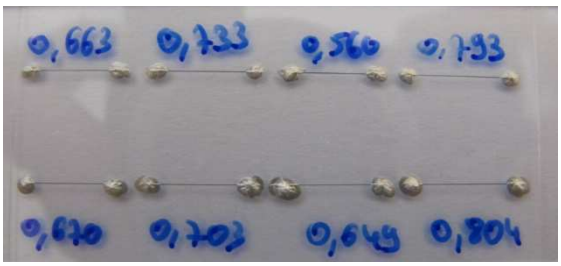


Figure 21. Photo des fibres contactées avec de la laque d'argent sur une plaque de verre pour la mesure de conductivité électrique par la méthode deux pointes (les valeurs correspondent à la distance de la fibre en cm entre les deux points d'argent).

La mesure de la résistance consiste à contacter les points d'argent avec un multimètre. Pour ce faire, deux appareils sont utilisés en fonction de la résistance de la fibre. Ainsi, pour une gamme de résistance comprise entre 100 Ω et 120 MΩ, c'est un multimètre Keithley 2000 qui est utilisé. Cet appareil va appliquer de façon automatique un courant compris entre 1 mA et 700 nA en fonction de la résistance de la fibre. Pour des résistances de fibres supérieures à 120 MΩ, c'est un multimètre Keithley 6517A qui est employé. Cet appareil va appliquer une tension de 40V et mesurer le courant pouvant être compris entre 2 nA et 200 µA. La résistance des contacts en argent est de 1,5 ± 0,7 Ω. Afin de s'affranchir des variations de géométrie des fibres, la résistance est ramenée à la résistivité par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}$$

Avec ρ la résistivité en Ω.cm, R la résistance en Ω, S la section en cm^2 et l la longueur de la fibre entre les deux contacts en cm.

Il est possible d'exprimer cette résistivité en conductivité électrique par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Avec σ la conductivité électrique en S/cm.

2.6 Références

[1] C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 48, no. 13, pp. 3807–3816, Nov. 2010.

[2] P. Landois, S. Rouziére, M. Pinault, D. Porterat, C. Mocuta, E. Elkaim, M. Mayne-L'Hermite, and P. Launois, "Growth of aligned multi-walled carbon nanotubes: First in situ and time-resolved X-ray diffraction analysis," *Phys. status solidi*, vol. 248, no. 11, pp. 2449–2453, Nov. 2011.

[3] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers.," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2394–8, Dec. 2005.

[4] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, and A. Bouwen, "Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 1105–1112, Nov. 2004.

[5] N. Puech, C. Blanc, E. Grelet, C. Zamora-Ledezma, M. Maugey, C. Zakri, E. Anglaret, and P. Poulin, "Highly Ordered Carbon Nanotube Nematic Liquid Crystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 8, pp. 3272–3278, Mar. 2011.

[6] C. Mercader, V. Denis Lutard, S. Jestin, M. Maugey, A. Derré, C. Zakri, and P. Poulin, "Scalable process for the spinning of PVA–carbon nanotube composite fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, no. S1, pp. E191–E196, 2012.

[7] C. Mercader, "Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales," 2010.

[8] N. Grossiord, J. Loos, L. van Laake, M. Maugey, C. Zakri, C. E. Koning, and a. J. Hart, "High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 20, pp. 3226–3234, Oct. 2008.

[9] J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution," *Carbon*, vol. 45, no. 3, pp. 618–623, Mar. 2007.

[10] J. Hilding, E. a. Grulke, Z. George Zhang, and F. Lockwood, "Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–41, Jan. 2003.

[11] H. Lin, W. Liu, Y. Liu, and C. Cheng, "Complexation Equilibrium Constants of Poly (vinyl alcohol) -Borax Dilute Aqueous Solutions – Consideration of Electrostatic Charge Repulsion and Free Ions Charge Shielding Effect," *J. Polym. Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 233–238, 2002.

[12] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and a. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Phys. Rep.*, vol. 409, no. 2, pp. 47–99, Mar. 2005.

[13] Y. C. Choi, K.-I. Min, and M. S. Jeong, "Novel Method of Evaluating the Purity of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy," *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–6, 2013.

[14] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, "Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials," *Carbon*, vol. 33, no. 11, pp. 1561–1565, 1995.

[15] G. Katagiri, H. Ishida, and A. Ishitani, "Raman spectra of graphite edge planes," *Carbon N. Y.*, vol. 26, no. 4, pp. 565–571, 1988.

[16] A. Ferrari and D. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, pp. 1–26, 2013.

[17] L. Bokobza and J. Zhang, "Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites," *Express Polym. Lett.*, vol. 6, no. 7, pp. 601–608, May 2012.

[18] Z. Y. Chen, J. P. Zhao, T. Yano, T. Ooie, M. Yoneda, and J. Sakakibara, "Observation of sp 3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using visible Raman spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 5, p. 2305, 2000.

[19] D. D. I. Benedetto and P. Breuil, "Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible," *Tech. l'ingénieur*, 2007.

[20] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, and S. Maruyama, "Polarization dependent optical absorption properties of single-walled carbon nanotubes and methodology for the evaluation of their morphology," *Carbon*, vol. 43, no. 13, pp. 2664–2676, Nov. 2005.

[21] M. E. Itkis, S. Niyogi, M. E. Meng, M. a. Hamon, H. Hu, and R. C. Haddon, "Spectroscopic Study of the Fermi Level Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 155–159, Feb. 2002.

[22] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602, Jul. 2011.

[23] J.-S. Lauret, "Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone," *thèse*, Jan. 2003.

[24] K. Kamarás, Á. Pekker, M. Bruckner, F. Borondics, a. G. Rinzler, D. B. Tanner, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Y. Tan, and D. E. Resasco, "Wide-range

optical spectra of carbon nanotubes: a comparative study," *Phys. Status Solidi*, vol. 245, no. 10, pp. 2229–2232, Oct. 2008.

[25] Z. F. Li, G. H. Luo, W. P. Zhou, F. Wei, R. Xiang, and Y. P. Liu, "The quantitative characterization of the concentration and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in suspension by spectrophotometry," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3692–3698, Aug. 2006.

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de nanotubes de carbone alignés

Sommaire

3.1 Introduction et motivations 103

3.2 Synthèse et caractérisation de tapis de NTC alignés en vue d'obtenir des fibres par voie sèche.....103

3.2.1 Synthèses sous hydrogène 104

3.2.2 Synthèse à partir de différents précurseurs carbonés 109

3.2.3 Synthèse de tapis double couche..... 112

3.2.4 Synthèse de NTC avec une taille de réacteur différente 117

3.2.5 Conclusion 121

3.3 Synthèse et caractérisation de NTC alignés pour l'élaboration de suspensions.....122

3.3.1 Synthèse de NTC présentant un diamètre externe moyen de 40 nm 123

3.3.2 Synthèse de NTC présentant un diamètre externe moyen de 25 nm 126

3.3.3 Amélioration de la structure des NTC par recuit thermique 135

3.3.4 Conclusion 136

3.4 Conclusion.....137

3.5 Références 138

3.1 Introduction et motivations

Ce chapitre est dédié à la synthèse de tapis de NTC verticalement alignés par la méthode de CVD d'aérosol et à leurs caractérisations physico-chimiques en vue de préparer des fibres à la fois par voie sèche et par coagulation. A ce jour, les fibres élaborées par voie sèche sont issues de tapis de NTC verticalement alignés majoritairement synthétisés par CVD avec pré-dépôt du catalyseur. L'enjeu est de montrer la faisabilité de la voie sèche pour préparer des fibres à partir de tapis de NTC alignés produits selon la méthode de CVD d'aérosol en une seule étape, car elle présente des avantages en termes de coût et donc d'industrialisation. Concernant les fibres élaborées par voie humide, leurs propriétés semblent varier en fonction de différentes caractéristiques (teneur en NTC, procédé d'élaboration, nature, diamètre et structure des NTC,...). Toutefois, peu d'études reportent de tels effets. L'utilisation de NTC alignés se prête bien à cette étude car, comparativement à des NTC enchevêtrés, la rectitude et la longueur initiale des NTC sont bien définies, et ces derniers sont plus facilement dispersables que des NTC enchevêtrés. Ainsi, l'enjeu est d'étudier l'effet des caractéristiques des NTC sur les propriétés des fibres. Pour cela, il est nécessaire de disposer de quantités suffisantes de NTC aux caractéristiques variables. La démarche est scindée en deux parties : il s'agit d'une part de préparer des tapis de NTC aux caractéristiques variables et de procéder à des essais d'étirage en voie sèche, et d'autre part de préparer des tapis de NTC alignés en optimisant leur croissance pour collecter des quantités de NTC suffisantes dont les caractéristiques sont contrôlées et reproductibles.

La première partie de ce chapitre est dédiée à une étude exploratoire visant à identifier les caractéristiques critiques du tapis conduisant au filage de celui-ci. L'effet des paramètres de synthèse, tels que la nature du précurseur, la présence de deux couches de NTC ou la taille du réacteur, sur les caractéristiques des NTC (diamètre, alignement) sera évalué en vue d'aboutir au filage du tapis de NTC.

La seconde partie concerne la synthèse et la caractérisation de tapis de NTC présentant différentes caractéristiques, notamment en termes de diamètre externe et de structure, en vue de les utiliser pour la réalisation de suspensions aqueuses nécessaires à l'élaboration de fibres composites par coagulation. Des optimisations en termes de croissance seront mises au point de façon à disposer d'une zone de croissance la plus importante possible dans laquelle les NTC présentent des caractéristiques similaires.

3.2 Synthèse et caractérisation de tapis de NTC alignés en vue d'obtenir des fibres par voie sèche

Cette partie présente les résultats concernant la synthèse de tapis de NTC verticalement alignés dans l'optique d'obtenir une fibre par étirage de ces derniers.

L'influence des paramètres de synthèse sur les caractéristiques du tapis et la capacité de celui-ci à être étiré seront investiguées. Ce travail repose, notamment, sur l'optimisation de la croissance et les conditions de synthèse optimales déterminées et reportées au paragraphe *3.3.2*. Ces paramètres sont considérés comme étant les conditions de synthèse de base utilisées pour la fabrication de tapis sur lesquels les tests d'étirage seront effectués. A partir de ces conditions, différents paramètres de synthèse seront étudiés dans ce sous-chapitre en portant une attention particulière aux caractéristiques des NTC obtenus, et notamment à celles qui sont reportées dans la littérature comme jouant un rôle dans le processus de filage (*chapitre 1 § 1.4.2*), telles que l'alignement des NTC et la largeur de la distribution en diamètre externe.

3.2.1 Synthèses sous hydrogène

Dans la littérature, les tapis de NTC étirables sont très majoritairement synthétisés en utilisant un gaz porteur léger comme l'hélium ou un mélange argon/hydrogène car il permet d'obtenir de petites particules catalytiques [1]. Les conditions de synthèse en utilisant un mélange argon/hydrogène [2] ont été optimisées dans le but d'une part, d'étendre la zone de croissance des NTC dans le réacteur tubulaire disposé horizontalement et d'autre part, d'augmenter la quantité de NTC collectée de manière à disposer de quantités suffisantes pour la réalisation de suspensions. Les résultats de cette optimisation seront présentés dans le paragraphe *3.3.2* de ce chapitre. Ces conditions sont reprises synthétiser des tapis dits de référence. Ainsi, la synthèse consiste à utiliser une solution de ferrocène/toluène à 1,25 %m, une température de croissance de 800 °C, un gaz porteur constitué de 70 % d'argon et 30 % d'hydrogène, ainsi qu'un réacteur d'une longueur de 60 cm placé dans un four de 45 cm de long. Le débit d'injection de la solution est de 0,6 g/min et la durée de synthèse est de 45 min.

La *Figure 1* présente les micrographies MEB de tapis de NTC obtenus sur substrat de quartz placés à différentes distances depuis l'entrée du réacteur. Les valeurs d'épaisseur des tapis en fonction de leur localisation dans le réacteur sont reportées dans le *Tableau 1*. Ces valeurs mettent en évidence une valeur moyenne de 490 ± 50 µm sur l'ensemble des zones du réacteur attestant une bonne homogénéité de croissance sur une distance de 35 cm dans le réacteur. Par ailleurs, notons que le haut du tapis est légèrement enchevêtré sur une épaisseur d'une dizaine de µm, comme précédemment reporté [3][4].

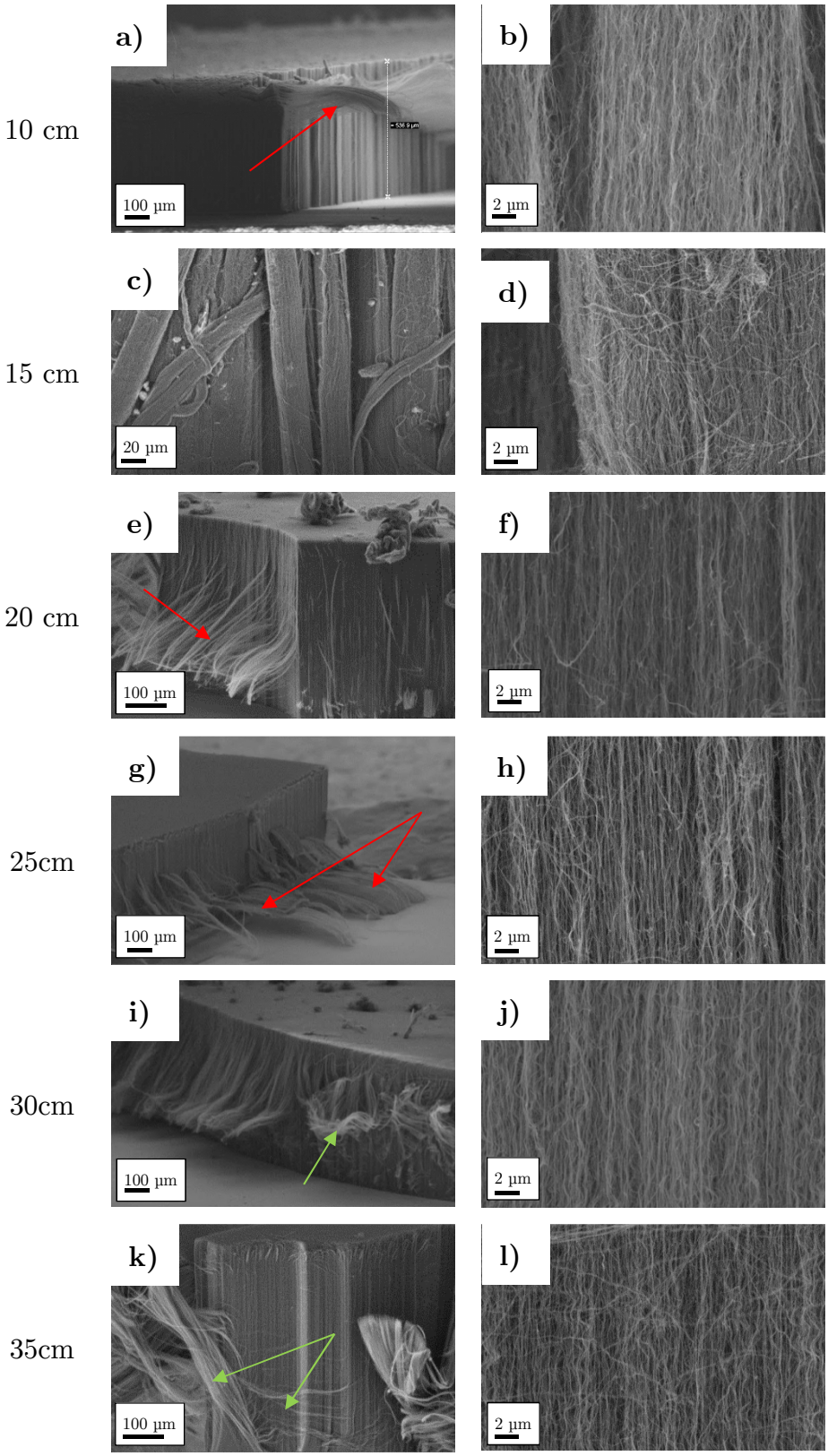


Figure 1. Micrographies MEB de tapis formés entre 10 et 35 cm dans le réacteur.

Tableau 1. Epaisseur des tapis de NTC en fonction de leur localisation dans le réacteur.

Distance depuis l'entrée du réacteur	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	30 cm	35 cm
Epaisseur (µm)	548	458	430	464	530	530

Afin d'évaluer l'alignement des NTC à partir des micrographies MEB, il est possible de calculer un facteur de tortuosité [5]. Ce facteur correspond au rapport entre la longueur réelle du NTC courbé (trait rouge sur la *Figure 2*) et sa longueur dans le cas où il serait parfaitement rectiligne (trait vert sur la *Figure 2*). La valeur moyenne du facteur est déterminée à partir de 5 ou 6 zones différentes sur une même micrographie MEB.

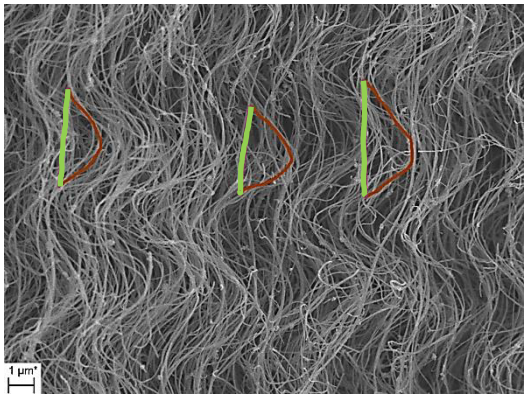


Figure 2. Micrographie MEB d'un tapis de NTC montrant comment calculer le facteur de tortuosité. Le trait rouge correspond à la longueur réelle du NTC et le trait vert à sa longueur dans le cas où il serait parfaitement rectiligne.

Le facteur de tortuosité est de 1,02 ± 0,01 pour le tapis situé à 10 cm et de 1,41 ± 0,12 pour celui situé à 35 cm. Les facteurs de tortuosité des autres zones sont reportés dans le *Tableau 2*. Ces évaluations montrent une augmentation de la tortuosité au fur et à mesure que la distance par rapport à l'entrée du réacteur augmente.

Tableau 2. Facteur de tortuosité des NTC en fonction de leur localisation dans le réacteur.

Zone	10 cm	20 cm	25 cm	30 cm	35 cm
tortuosité	1,02 ± 0,01	1,07 ± 0,04	1,05 ± 0,02	1,20 ± 0,14	1,41 ± 0,12

Concernant le taux de fer, il est compris entre 4 et 6 %m pour l'ensemble des tapis collectés quelle que soit leur position dans le réacteur. Concernant le diamètre externe, il semble diminuer légèrement entre 10 et 30 cm, en passant de 26 ± 12 nm à 22 ± 11 nm comme le montrent les distributions présentées sur la *Figure 3a-b*. Cette diminution de diamètre externe moyen des NTC selon leur position a déjà été mise en évidence avec ce même procédé de synthèse [4]. Ce phénomène est la

conséquence d'une diminution des populations de particules catalytiques à fort diamètre en s'éloignant de l'entrée du four. Les micrographies MET (*Figure 3c-d*) montrent une surface dépourvue de carbone amorphe avec la présence de quelques particules à base de fer.

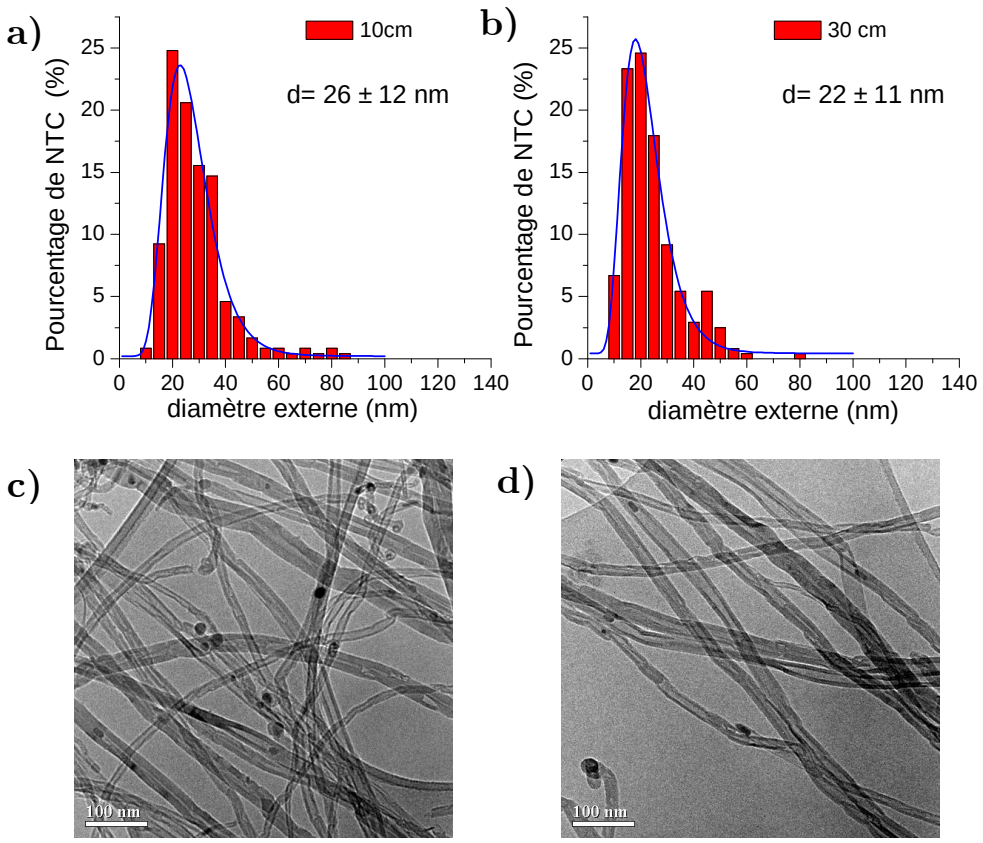


Figure 3. Distribution en diamètre externe de NTC formés à a) 10 cm et b) 30 cm dans le réacteur. Micrographies MET de NTC formés à c) 10 cm et d) 30 cm dans le réacteur.

Les essais d'étirage ont été menés avec trois instruments couramment reportés dans la littérature pour initier le processus de filage : une pince de laboratoire, un morceau d'adhésif ainsi qu'une lame de rasoir. Aucun des tapis formés de 10 à 35 cm n'a permis d'obtenir un filage continu avec les trois instruments. Cependant, il a été possible d'obtenir des filaments sur l'ensemble des tapis mais avec une évolution dans leur morphologie en fonction de leur position dans le réacteur. En effet, les micrographies MEB ont montré que les tapis situés entre 10 et 25 cm produisent des filaments constitués de gros ensembles de NTC alignés (flèches rouges sur la *Figure 1a-g)*. A partir de 30 cm, ces filaments sont bien moins denses et plus aérés à l'image d'un réseau cotonneux (flèches vertes sur la *Figure 1i-k*). De plus, ce réseau cotonneux est plus facile à obtenir en fin de réacteur sur les tapis situés à 35 cm. Il semble y avoir un lien entre l'augmentation de la tortuosité et la formation de ce réseau cotonneux. En résumé, il y donc deux morphologies de filaments différentes :

- Des filaments constitués de fragments de tapis de NTC alignés ;

- Des filaments sous forme de réseau cotonneux ressemblant à une toile d'araignée.

Ces deux morphologies peuvent être comparées à celles de la littérature. Les filaments formés lors des essais d'étirage sur un tapis situé à 25 cm (*Figure 4a*) ont une morphologie très similaire à celle représentée sur le schéma du processus de filage proposé par *X.Zhang et al.* [6] en *Figure 4b*. Ce mécanisme est basé sur l'enchevêtrement en haut et en bas du tapis conduisant aux jonctions entre les ensembles de NTC alignés, permettant ainsi d'aboutir à une cohésion entre NTC alignés dans la fibre formée (*Figure 4b).* Le cercle rouge en *Figure 4a* montre une jonction similaire probablement liée à l'enchevêtrement situé en haut du tapis, comme le mentionnent *X.Zhang et al.* dans leur étude [6]. Dans le cas ici présent, le fait que cette morphologie de filaments ne permette pas un filage continu, suppose que le mécanisme proposé par *X.Zhang et al.* n'est pas suffisant pour expliquer le processus de filage. Par ailleurs, *C.Zhu et al.* [7] ont montré que l'enchevêtrement en haut et en bas n'était pas responsable du processus de filage du tapis.

Les travaux de *C.Zhu et al.* [7] montrent la formation de morphologies qui paraissent très différentes des morphologies filamentaires proposées dans le modèle de *X Zhang et al.* [6]. Ces morphologies sous forme de réseau cotonneux à l'image d'une toile d'araignée (*Figure 4c*) observées dans l'étude de *C.Zhu et al.* [7] et conduisant à un filage continu à partir de tapis de NTC alignés, ont également été observées dans d'autres études [8][9][10].

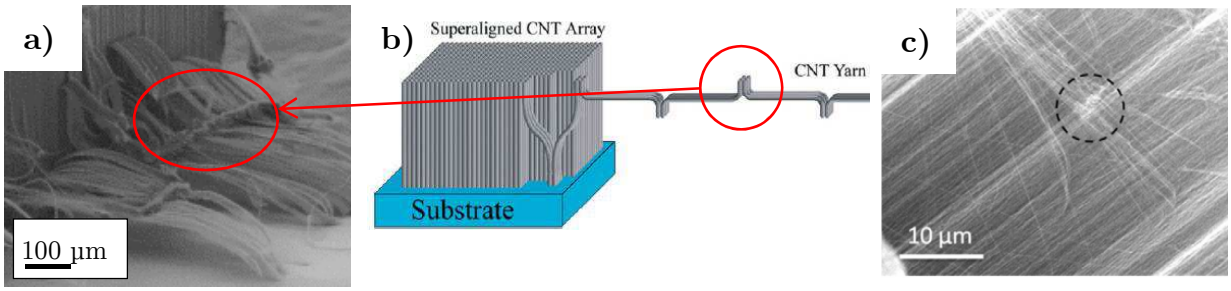


Figure 4. a) Micrographie MEB d'un tapis de NTC formé à 25 cm dans cette étude. b) Mécanisme de filage proposé par X Zhang et al. [6] et c) micrographie MEB d'un tapis étirable obtenu par C.Zhu et al. [7].

Ces résultats semblent montrer que le réseau cotonneux constitue l'une des morphologies clés pour aboutir à un filage continu. Par la suite, ce critère sera utilisé pour identifier les tapis les plus prometteurs en termes de filage. Dans l'étude ici présente, cette morphologie cotonneuse est obtenue dans le cas des tapis synthétisés en fin de réacteur et pour lesquels les NTC présentent la plus forte tortuosité, bien que la valeur du diamètre externe des NTC semble diminuer dans ces tapis.

3.2.2 Synthèse à partir de différents précurseurs carbonés

Q.Zhang et al. [5] ont réussi à synthétiser, par le procédé de CVD d'aérosol en une seule étape, un tapis étirable présentant une distribution étroite en diamètre externe (35 ± 3 nm) et un très bon alignement des NTC à partir d'un mélange cyclohexane/ferrocène. Dans ce contexte, le toluène actuellement utilisé pour la synthèse des NTC, est remplacé par le cyclohexane. Les autres conditions de synthèse sont identiques à celles employées dans le cas précédent avec le toluène. Il est à noter que le seul paramètre de synthèse identique à *Q.Zhang et al.* est la concentration en ferrocène (10 g/L).

L'épaisseur des tapis situés à 10, 20 et 30 cm est de 400, 720 et 830 µm respectivement. Les *Figures 5a, c et e* montrent l'évolution de la morphologie des tapis de NTC obtenus en fonction de leur position par rapport à l'entrée du réacteur. Le tapis formé à 10 cm présente des NTC légèrement enchevêtrés, ce qui empêche le calcul du facteur de tortuosité. De plus, l'espacement entre ces NTC semble plus important que pour celui des NTC formés à 20 et 30 cm. Cette augmentation de l'espacement peut provenir d'une densité en NTC plus faible conduisant à un espace plus important pour leur permettre de se désaligner. Le tapis situé à 20 cm est composé majoritairement de NTC bien alignés avec un facteur de tortuosité de 1,05 ± 0,04. En revanche, le tapis formé à 30 cm présente une forte proportion de NTC ayant une ondulation qui semble être périodique, conduisant à un facteur de tortuosité de 1,17 ± 0,07. Concernant la surface des NTC (*Figures 5b, d et f*), les NTC formés à 10 et 20 cm présentent quelques particules à leur surface, pouvant être des particules métalliques encapsulées. En revanche, les NTC formés à 30 cm ne présentent presque pas de particules métalliques sur leur surface.

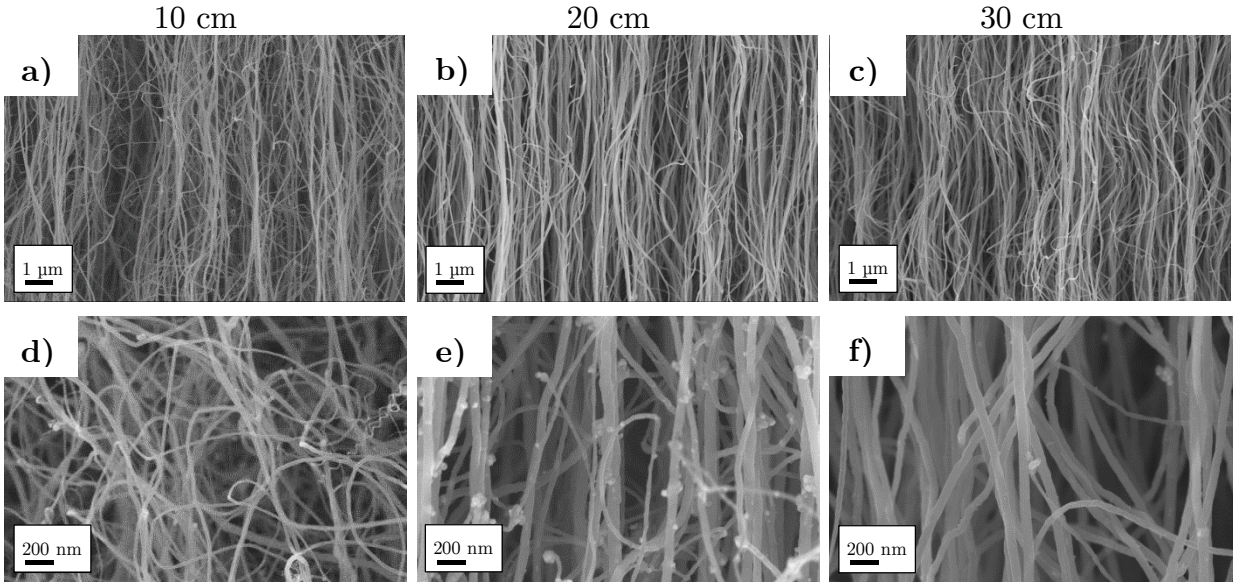


Figure 5. Micrographies MEB de tapis de NTC synthétisés avec du cyclohexane et situés à (a-d) 10 cm, (b-e) 20 cm et (c-f) 30 cm.

La mesure du diamètre externe des NTC du tapis formé à 20 cm à partir des micrographies MET (*Figure 6a-b*) révèle une distribution bimodale (*Figure 6c*) avec une population minoritaire centrée sur 34 nm et une population majoritaire centrée sur 73 nm. Ces valeurs de diamètre sont supérieures à celles obtenues pour des tapis synthétisés avec du toluène (environ 25 nm). De plus, après dispersion des NTC pour les observations MET, les NTC semblent être plus rectilignes que ceux obtenus avec du toluène (*Figure 3c-d*).

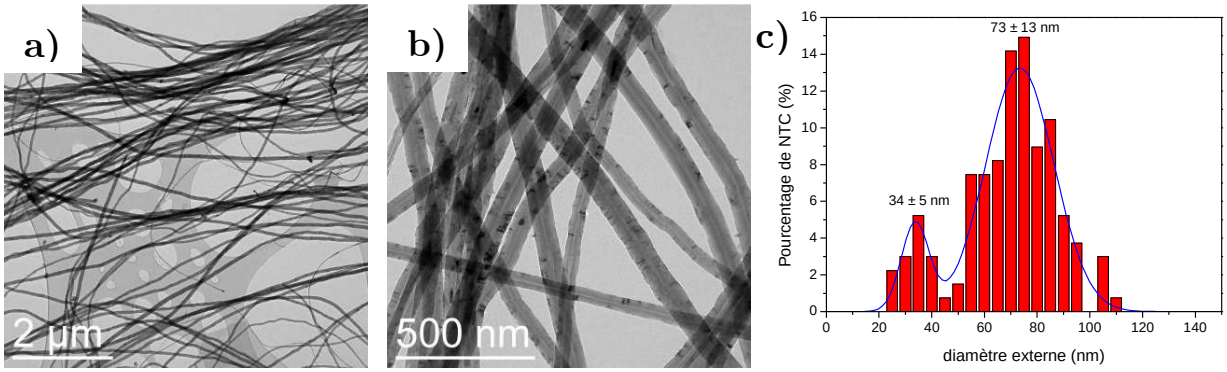


Figure 6. Micrographies MET a) à faible et b) fort grossissement et c) distribution en diamètre externe des NTC situés à 20 cm.

La bimodalité de la distribution en diamètres peut expliquer la différence de morphologie observée entre les tapis situés à 20 et 30 cm (*Figure 5b et c*). En effet, la faible proportion de NTC centrée sur 34 nm est issue de petites particules catalytiques qui ont une activé plus importante que des grosses particules. Ces petites particules vont donc générer une vitesse de croissance plus importante que les grosses particules. Ainsi, cette faible population de NTC va onduler car elle est limitée par la vitesse de croissance plus faible de la population majoritaire qui va conserver un bon alignement conduisant à la morphologie de la *Figure 5b*. Cette morphologie est similaire à celle représentée en *Figure 7c* issue des travaux de *M.Zhang et al.*[11]. Les auteurs ont attribué cette morphologie à la présence de deux populations de particules catalytiques conduisant à deux vitesses de croissance différentes (*Figure 7a*). La forte proportion de NTC ondulés formés à 30 cm observée en *Figure 5c* est très similaire à la *Figure 7d, ce* qui laisse supposer qu'à 30 cm la population de petites particules catalytique est majoritaire.

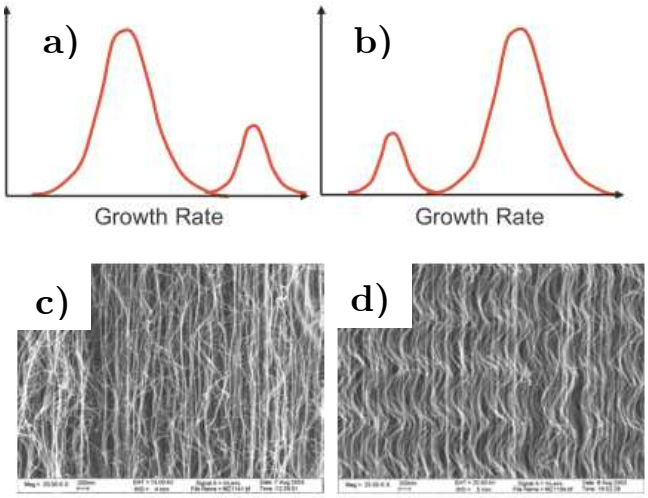


Figure 7. Evolution de la morphologie du tapis en fonction de la proportion des deux populations de particules catalytiques, reportée par M.Zhang et al.[11].

Concernant l'étirage de ces tapis, quelle que soit leur zone de formation, il n'a pas été possible d'obtenir un filage continu. Cependant, les tapis situés à 10 cm et 20 cm ont permis d'obtenir un réseau cotonneux de NTC représenté par les cercle rouges en *Figure 8a et b*. Il est à noter que ce réseau semble plus facile à obtenir à 20 cm. En revanche, le tapis situé à 30 cm, ne présente plus ce réseau cotonneux mais de gros filaments constitués de morceaux de tapis représentés par les flèches rouges en *Figure 8c*.

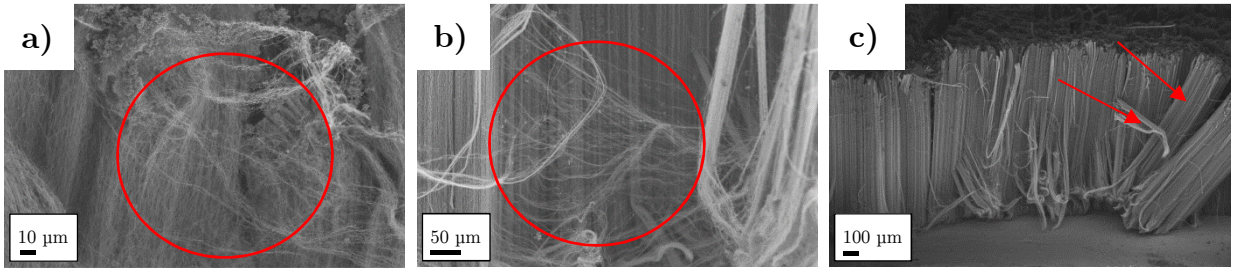


Figure 8. Micrographies MEB de tapis situés à a) 10 cm, b) 20cm et c) 30 cm après essai de filage.

Le facteur de tortuosité du tapis situé à 20 cm et synthétisé avec du cyclohexane est similaire à celui du tapis situé à 25 cm et synthétisé avec du toluène (1,05), mais la morphologie des filaments est différente, tout comme la distribution en diamètre externe. La plus grande capacité à former un réseau cotonneux est obtenue sur des tapis situés en fin de réacteur avec le toluène et sur les tapis situés à 20 cm avec le cyclohexane. La formation de ce réseau semble également facilitée avec le cyclohexane. Pour le toluène, la formation de ce réseau cotonneux semble liée à une forte proportion de NTC ondulés avec une distribution en diamètre monomodale, alors que pour le cyclohexane, la formation de ce réseau semble être liée à une faible proportion de NTC ondulés et à une distribution en diamètre bimodale.

En conclusion, lors de l'étirage, ces tapis se comportent différemment de ceux obtenus à partir du toluène et semblent être plus propices à l'obtention de fibres par étirage.

3.2.3 Synthèse de tapis double couche

Q.Zhang et al. [5], en plus d'utiliser le cyclohexane comme précurseur carboné, ont réalisé un tapis dit «bicouche». Du fait du mécanisme de croissance des NTC par la base, la première couche notée L1 (pour « Layer » 1) issue de la première injection des précurseurs est située en haut, alors que la seconde couche notée L2 (pour « Layer » 2), due à la seconde injection, se situe en dessous. Les auteurs reportent que la première couche joue le rôle de filtre face aux impuretés et que seule la seconde couche est étirable.

Dans ce contexte, un tapis bicouche a été synthétisé à partir du cyclohexane pour obtenir un tapis comparable à celui de *Q.Zhang et al.* [5]. Le protocole de synthèse utilisé est le suivant : la première injection, d'une durée de 15 min, est suivie d'un arrêt avec refroidissement du four jusqu'à 400 °C afin de s'assurer que la croissance des NTC soit stoppée. Après retour à la température de croissance (800 °C), une seconde injection d'une durée de 30 min est réalisée avant refroidissement total.

Sur la *Figure 9,* les deux couches sont clairement identifiables par une séparation nette représentée par la flèche rouge. Les épaisseurs des couches L1 et L2 des tapis situés à 10, 20 et 30 cm sont reportées dans le *Tableau 3.* La couche L2 possède une épaisseur presque deux fois plus importante que celle de la couche L1, qui concorde bien avec la durée d'injection qui est deux fois plus longue pour la couche L2.

Tableau 3. Epaisseur de la couche L1 et L2 en fonction de la position du tapis dans le réacteur.

couche	10 cm	20 cm	30 cm
L1	106 µm	174 µm	135 µm
L2	174 µm	344 µm	333 µm

Les micrographies MEB des couches L2 représentées en *Figure 9d-f* montrent un alignement qui suit la même tendance que celle observée avec des tapis monocouches synthétisés avec du cyclohexane. En effet, le tapis situé à 10 cm montre des NTC légèrement enchevêtrés, alors que celui situé à 20 cm présente une majorité de NTC bien alignés. A 30 cm, la majorité des NTC présente une ondulation qui semble être périodique.

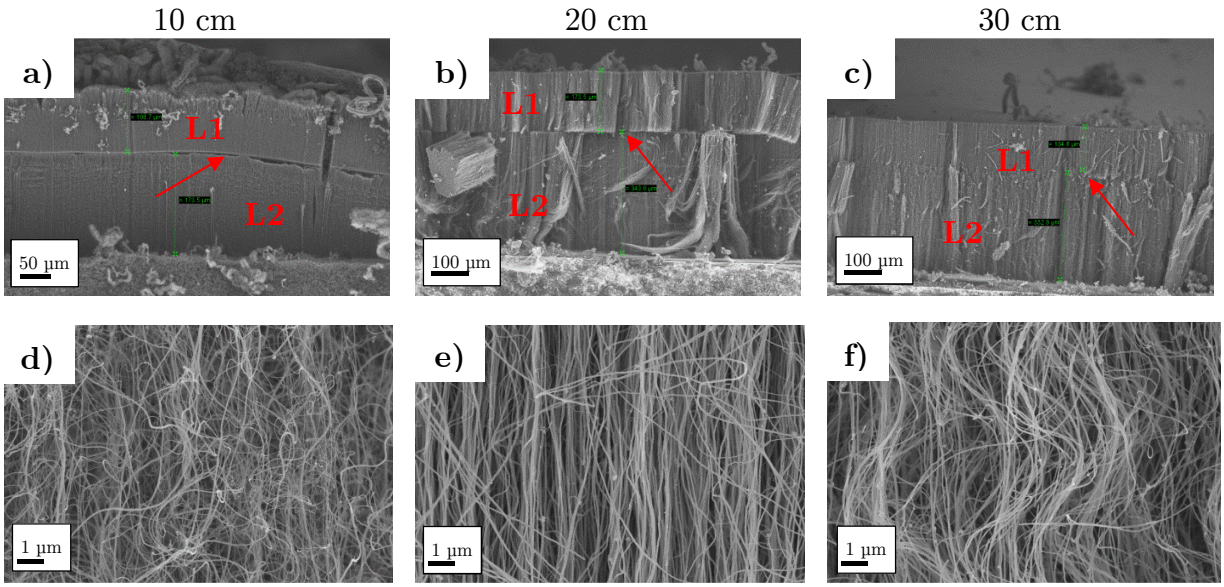


Figure 9. Micrographies MEB d'un tapis bicouche obtenu à partir du cyclohexane a) à 10 cm, b) à 20 cm et c) à 30 cm. Les micrographies MEB en d), e) et f) montrent l'alignement des NTC de la couche L2 à 10, 20 et 30 cm respectivement.

Le facteur de tortuosité du tapis situé à 10 cm n'a pas pu être mesuré à cause de l'enchevêtrement et celui des tapis situés à 20 et 30 cm est reporté dans le *Tableau 4*. La tortuosité des NTC augmente de façon significative entre les tapis situés à 20 et 30 cm.

Tableau 4. Valeur du facteur de tortuosité de la couche L2 en fonction de la position du tapis dans le réacteur.

Zone	10 cm	20 cm	30 cm
Facteur de tortuosité	/	1,02 ± 0,01	1,31 ± 0,05

Les micrographies MEB des couches L1 et L2 du tapis formé à 20 cm sont représentées en *Figure 10a-b*. Elles montrent une amélioration de l'alignement des NTC de la couche L1 à L2. Cette couche L1 est affectée tout au long de la synthèse par le passage des espèces réactives provoquant ainsi un dépôt de sous-produits et éventuellement un désalignement des NTC. C'est le rôle protecteur de cette couche L1 comme suggéré dans l'étude de *Q.Zhang et al.* [5].

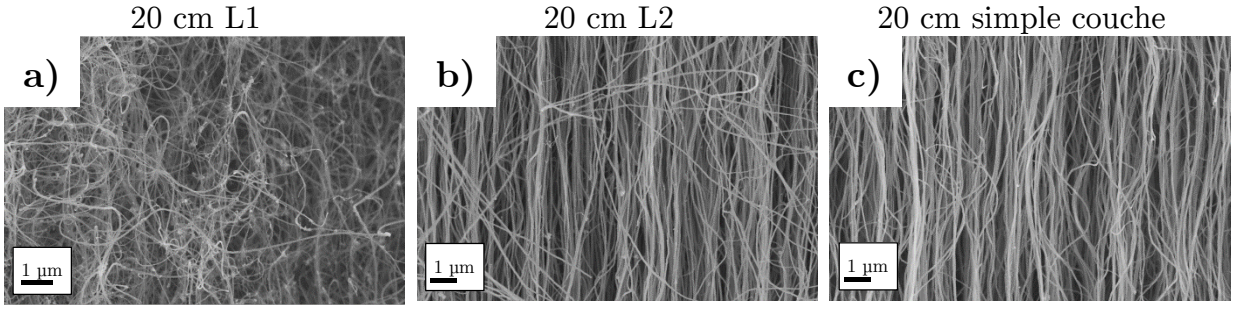


Figure 10. Micrographies MEB de la couche a) L1 et b) L2 d'un tapis situé à 20 cm et c) d'un tapis simple couche situé 20 cm et synthétisé avec du cyclohexane.

La *Figure 11* représente la distribution en diamètre externe des NTC de la couche L1 et L2 située à 20 cm. Un léger élargissement de la distribution est observé pour la couche L2 contrairement aux résultats obtenus par *Q.Zhang et al.* [5], où les auteurs reportent une distribution plus étroite dans la couche L2. Ceci peut provenir du fait que la synthèse n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions que *Q.Zhang et al.* (dans le cas ici présent, un diamètre de réacteur plus petit et un système d'injection en mode pulsé). De plus, contrairement à un tapis monocouche, le diamètre externe est plus faible, puisqu'il passe de 73 à environ 40 nm avec une distribution monomodale.

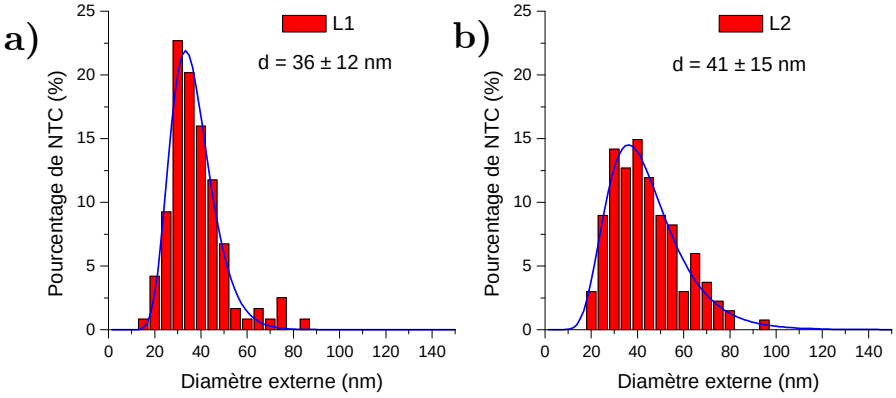


Figure 11. Distribution en diamètre externe des NTC de la couche a) L1 et b) L2 d'un tapis située à 20 cm et synthétisée avec du cyclohexane.

Les essais d'étirage effectués sur la couche L2 des tapis situés à 10, 20 et 30 cm n'ont pas permis d'obtenir un filage continu. Mais la morphologie des filaments formés est identique à celle des tapis monocouches obtenus à partir du cyclohexane (*Figure 8*). Les tapis situés à 10 et 20 cm permettent de former un réseau cotonneux de NTC, alors que le tapis situé à 30 cm ne forme que de gros ensembles de NTC alignés. La synthèse d'un tapis bicouche avec du cyclohexane par rapport à un tapis monocouche ne semble pas influencer la formation du réseau cotonneux lors des essais de filage.

Il peut être intéressant d'étudier l'effet d'une bicouche avec le toluène sur l'étirage de la couche L2. Pour cela, le protocole de synthèse utilisé est identique à celui de la synthèse bicouche avec cyclohexane.

La *Figure 12* montre les micrographies MEB des couches L1 et L2 des tapis situés à 10, 20 et 30 cm. Dans le cas présent, la variation de tortuosité des NTC entre la couche L1 et L2 des tapis situés entre 10 et 30 cm semble moins significative qu'avec du cyclohexane. Le facteur de tortuosité pour la couche L1 et L2 du tapis situé à 20 cm est de 1,29 ± 0,07 et 1,07 ± 0,04 respectivement, montrant une diminution de la tortuosité entre les deux couches. Les facteurs de tortuosité de la couche L2 en fonction de la distance dans le réacteur sont reportés dans le *Tableau 5*.

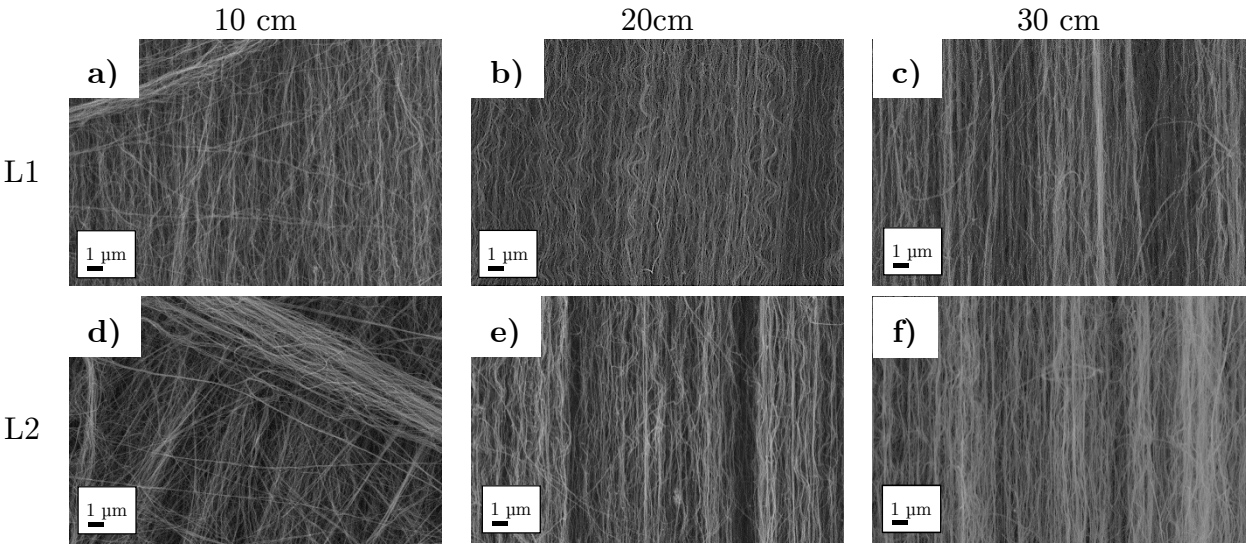


Figure 12. Micrographies MEB de tapis bicouches synthétisés avec du toluène.

Les facteurs de tortuosité de la couche L2 en fonction de la distance dans le réacteur sont reportés dans le *Tableau 5*.

Tableau 5. Facteur de tortuosité de la couche L2 de tapis situés à 10, 20 et 30 cm.

zone	10 cm	20 cm	30 cm
tortuosité	1,17 ± 0,04	1,07 ± 0,04	1,05 ± 0,03

Dans le cas présent, une diminution de la tortuosité des NTC est observée en s'éloignant de l'entrée du réacteur, contrairement à ce qui a été observé avec les tapis monocouches précédents.

La mesure du diamètre externe des NTC formés à 20 cm (*Figure 13*) montre une légère diminution de celui-ci entre la couche L1 et L2, ainsi qu'un léger resserrement de la distribution.

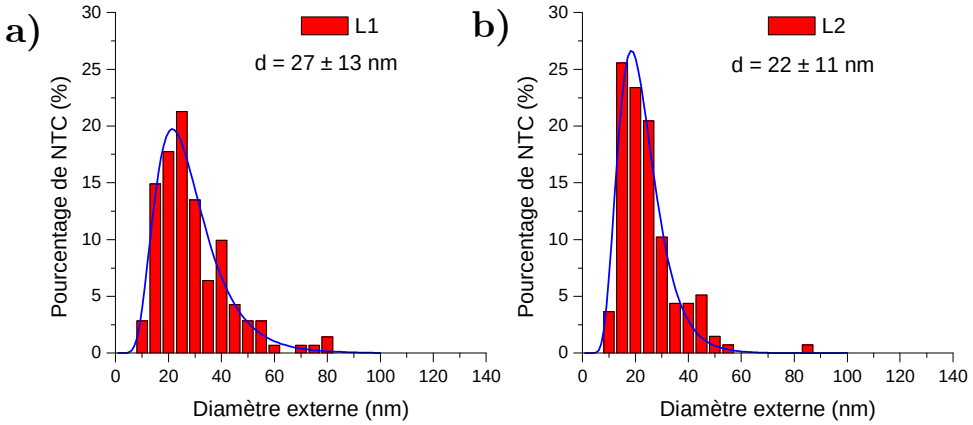


Figure 13. Distribution en diamètre externe des NTC de la couche a) L1 et b) L2 d'un tapis situé à 20 cm et synthétisé avec du toluène.

Concernant l'étirage de la couche L2, aucun filage continu n'a été obtenu avec les tapis situés entre 10 et 30 cm. Cependant, un réseau cotonneux a pu être obtenu sur l'ensemble des tapis (flèches rouges sur la *Figure 14*) avec toutefois une facilité de

production qui augmentait en s'éloignant de l'entrée du réacteur. Il semblerait que la capacité à produire un réseau cotonneux augmente avec la diminution de la tortuosité des NTC, bien que le diamètre externe diminue légèrement lui aussi.

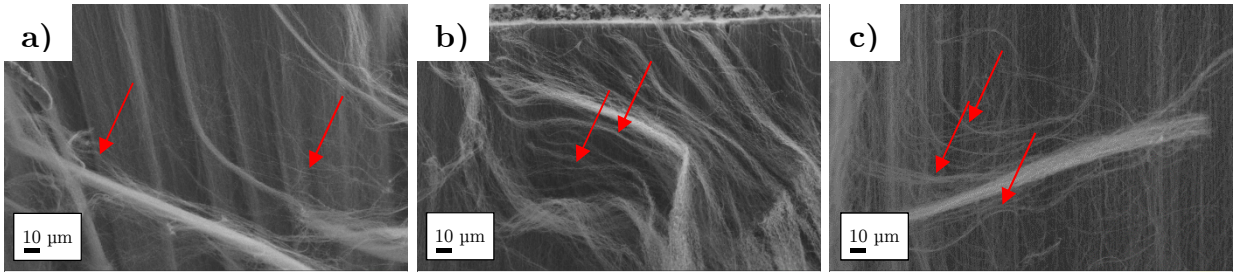


Figure 14. Micrographies MEB de la couche L2 après essai de filage de tapis synthétisés avec du toluène et situés à a) 10 cm, b) 20cm et c) 30 cm.

En conclusion, la seconde couche L2 est mieux alignée que la couche L1 pour des tapis synthétisés avec du toluène ou du cyclohexane. En utilisant le toluène comme précurseur, un resserrement de la distribution est observé entre la couche L1 et L2 alors que le phénomène inverse est observé avec le cyclohexane. La tortuosité des NTC dans la couche L2 diminue pour les positions de 10 à 30 cm avec le toluène tandis que la capacité des tapis à produire un réseau cotonneux augmente. La couche L2 d'un tapis synthétisé avec le cyclohexane montre une grande capacité à former un réseau cotonneux quand la tortuosité des NTC est la plus faible. Il est possible de schématiser l'évolution de ces deux caractéristiques comme représenté sur la *Figure 15*.

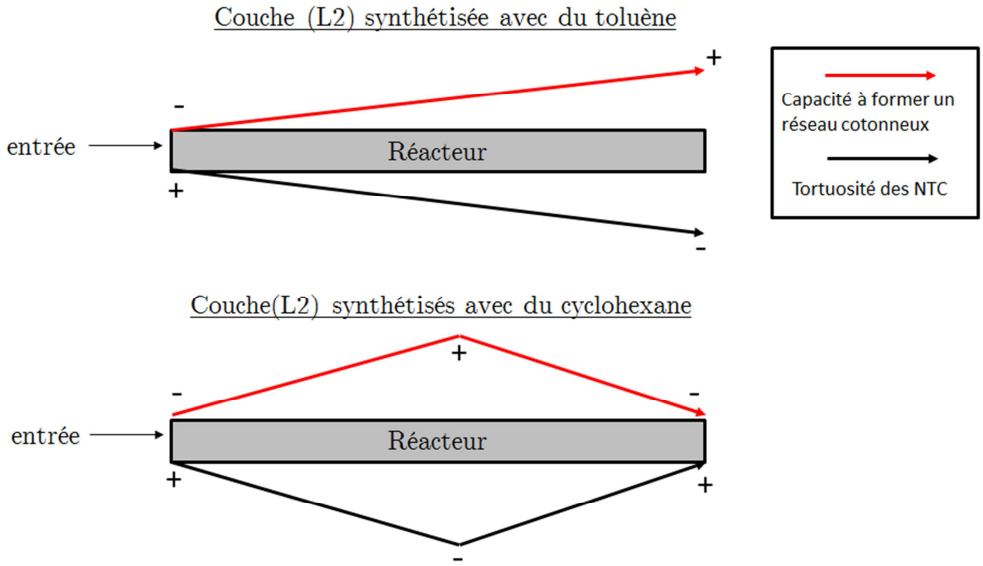


Figure 15. Evolution de la capacité de la couche L2 à former un réseau cotonneux, ainsi que de la tortuosité de cette couche pour des tapis synthétisés avec du cyclohexane et du toluène. Ce schéma met en évidence que l'évolution de la capacité à former un réseau cotonneux est anti-corrélée avec l'évolution du facteur de tortuosité.

Ce schéma montre que la capacité à former un réseau cotonneux semble être liée à une faible tortuosité des NTC. Une des perspectives a donc été d'essayer d'améliorer l'alignement. Pour cela il est possible de jouer sur la taille du réacteur afin d'obtenir un flux de gaz le plus laminaire possible en augmentant la longueur de celui-ci de part et d'autre de la zone de croissance.

3.2.4 Synthèse de NTC avec une taille de réacteur différente

Cette partie se focalise sur les effets de la taille du réacteur sur les caractéristiques du tapis de NTC ainsi que sur l'étirage de celui-ci. Pour cela, deux réacteurs ont été utilisés : un de 60 cm et l'autre de 118 cm de long. Les deux réacteurs ont un diamètre interne de 16,1 mm. Dans le cas du réacteur de 118 cm, ce dernier dépasse d'environ 20 cm avant le four et d'environ 50 cm après. Les conditions de synthèse sont identiques à celles utilisées pour la synthèse de référence sous hydrogène (*§ 3.3.2 de ce chapitre*).

La *Figure 16* montre la morphologie des tapis situés entre 10 et 30 cm avec un réacteur court et long. Quelle que soit la distance depuis l'entrée du réacteur les tapis sont relativement similaires.

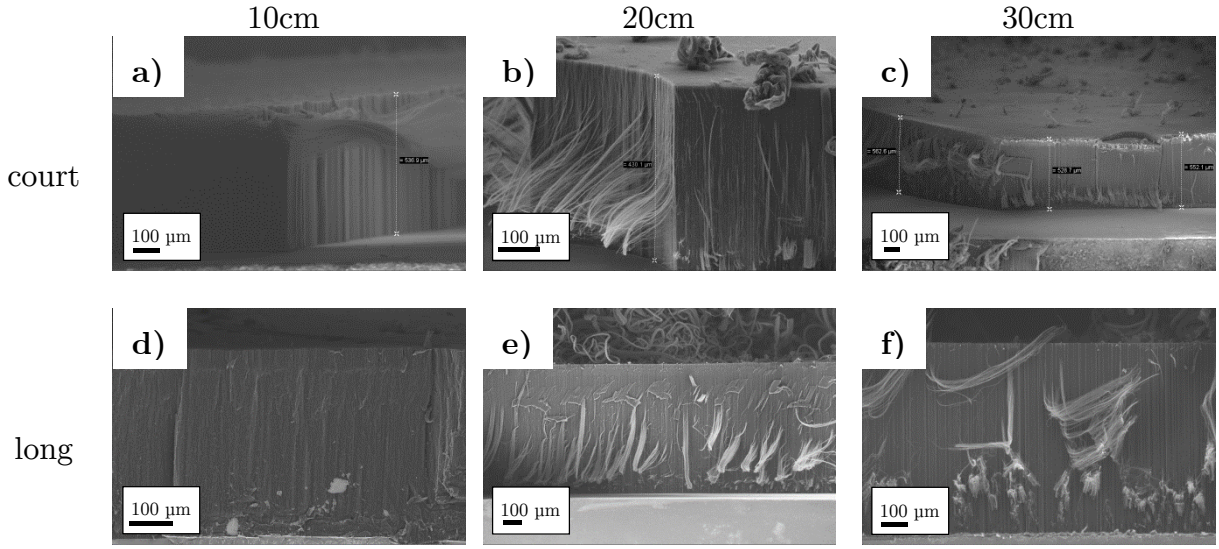


Figure 16. Micrographies MEB d'un tapis réalisé avec un réacteur court et situé à a) 10 cm, b) 20 cm et c) 30 cm. Micrographies MEB d'un tapis réalisé avec un réacteur long et situé à d) 10 cm, e) 20 cm et f) 30 cm.

En revanche, en traçant l'épaisseur de ces tapis en fonction de leur position dans le réacteur (*Figure 17*), on constate que le réacteur long permet d'obtenir des tapis plus épais à 20 et 30 cm. En effet, avec ce réacteur la vitesse de croissance est plus importante (16 µm/min) sur les substrats positionnés à 20 et 30 conduisant à une augmentation de l'épaisseur moyenne (750 µm) des tapis comparativement à celle des tapis synthétisés avec un réacteur court (500 µm). De plus, la forte épaisseur des tapis reste constante à partir de la position à 20 cm.

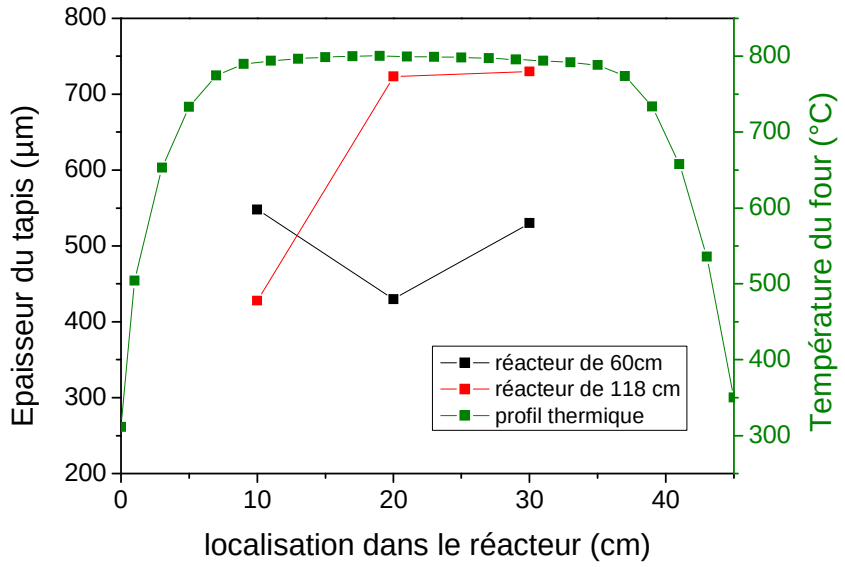


Figure 17. Evolution de l'épaisseur du tapis en fonction de la distance pour un réacteur de 60 et 118 cm, ainsi que le profil thermique du four.

Le facteur de tortuosité du tapis situé à 10 cm et synthétisé avec le réacteur long n'a pas pu être calculé, car les NTC étaient légèrement enchevêtrés. C'est pourquoi, ce facteur est probablement supérieur à celui du tapis situé à 20 cm. Les facteurs de tortuosité des tapis issus des synthèses avec le réacteur long sont reportés dans le *Tableau 6*.

Tableau 6. Facteur de tortuosité des tapis synthétisés avec le réacteur long, comparaison aux résultats obtenus en utilisant le réacteur court.

réacteur	10 cm	20 cm	30 cm
Court	1,02 ± 0,01	1,07 ± 0,04	1,20 ± 0,14
Long	> 1,20	1,19 ± 0,08	1,06 ± 0,01

En utilisant un réacteur long, le facteur de tortuosité diminue en s'éloignant de l'entrée du réacteur. Cette évolution est contraire à celle obtenue en utilisant un réacteur court comme vu précédemment (*§ 3.2.1*) et est similaire à celle observée pour la couche L2 d'un tapis bicouche synthétisé avec du toluène (*§ 3.2.3*). De plus, il est à noter que dans le cas d'un réacteur long, la diminution de la tortuosité s'accompagne d'une augmentation significative de l'épaisseur des tapis qui se stabilise à partir de 20 cm, reflétant une homogénéité de croissance plus marquée que dans le cas d'un réacteur court.

En termes de propreté de surface des NTC, la *Figure 18* représente des micrographies MEB des tapis situés à 30 cm et synthétisés avec un réacteur court et long. Dans les deux cas, la surface des NTC semble quasi dépourvue de particules métalliques encapsulées par du carbone, montrant une bonne propreté.

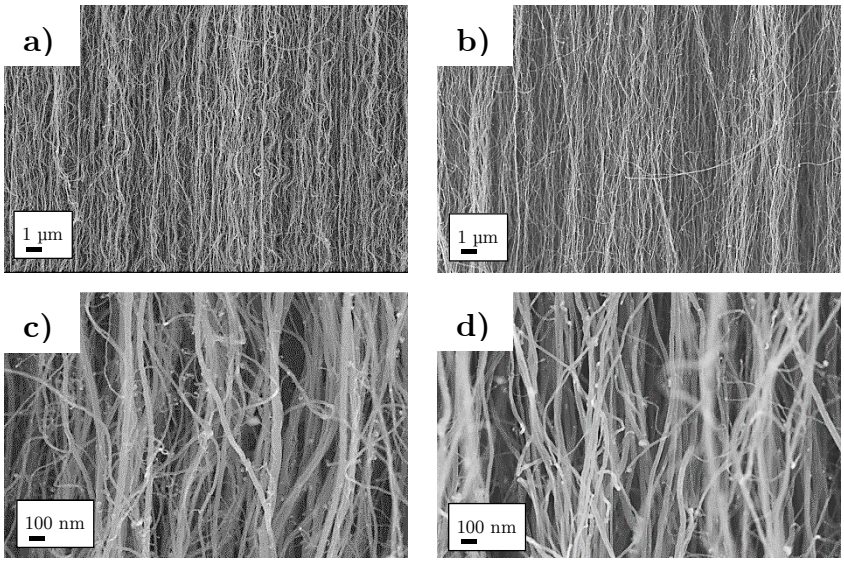


Figure 18. Micrographies MEB de l'alignement des NTC à 30 cm avec a) et c) un réacteur court et b) et d) un réacteur long.

Concernant la distribution en diamètre externe des NTC, en utilisant un réacteur long, la largeur de la distribution diminue entre 10 et 30 cm (*Figure 19c-d*), alors qu'en utilisant un réacteur court, la largeur de la distribution des NTC formés à 10 et 30 cm n'est pas modifiée, bien que le diamètre moyen diminue légèrement (*Figure 19a-b*). Cette diminution du diamètre moyen est comparable dans le cas des deux réacteurs.

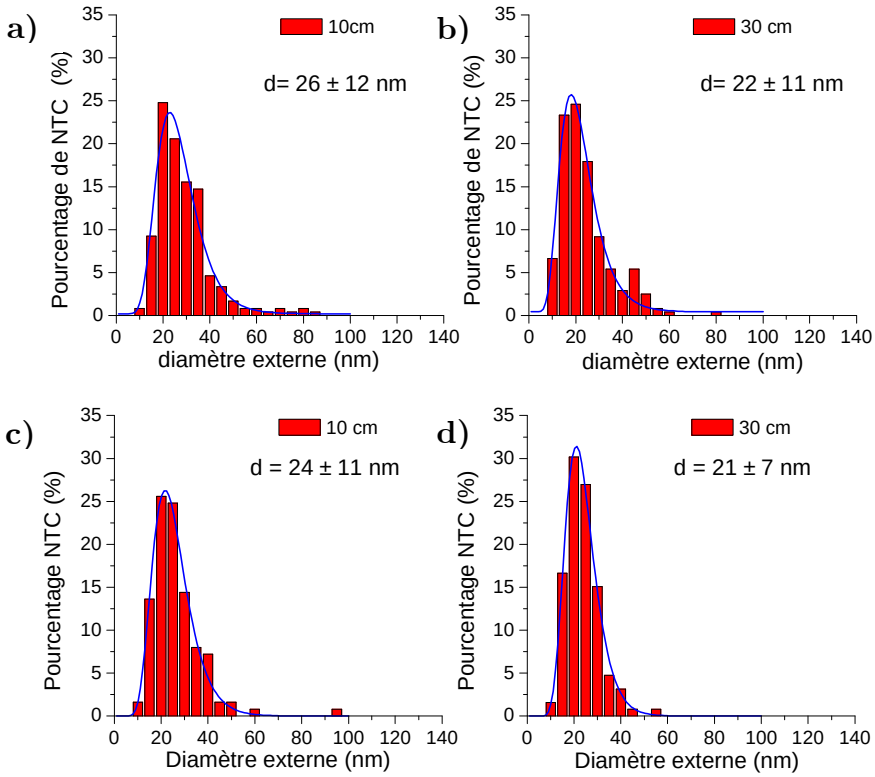


Figure 19. Distribution en diamètre externe de NTC synthétisés avec le réacteur court (a-b) et le réacteur long (c-d).

En conclusion, l'augmentation de la longueur du réacteur a engendré la modification de certaines caractéristiques des NTC dans les tapis localisés aux différents endroits du réacteur. Le schéma en *Figure 20* résume les variations des différentes caractéristiques analysées en fonction de la position du tapis dans le réacteur.

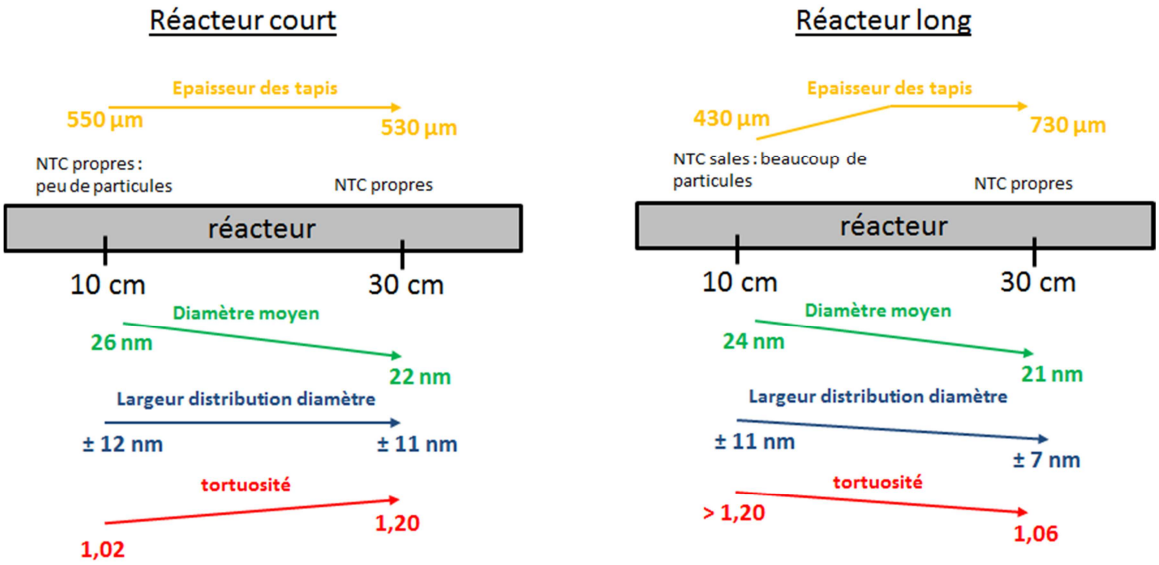


Figure 20. Schéma résumant les évolutions des caractéristiques des tapis synthétisés avec le réacteur court et long.

En résumé, l'augmentation de la longueur du réacteur permet d'augmenter considérablement l'efficacité de croissance des NTC ainsi que la qualité des NTC en termes de distribution en diamètre et de tortuosité. Cet effet bénéfique est lié au flux de gaz porteur qui devient plus laminaire dans le réacteur long comparativement au réacteur court. En effet, la diminution des perturbations évite la collision des particules catalytiques entre elles et contre le réacteur. Ces particules peuvent donc se déposer plus loin dans le réacteur et alimenter ainsi la croissance des NTC sur une plus grande étendue du réacteur. Cette réduction de la probabilité de collision des particules entre elles explique également le resserrement de la distribution en diamètre externe le long du réacteur, puisque la formation de grosses particules est diminuée.

Concernant l'étirage des tapis, tout comme pour le réacteur court, ceux situés en bout de réacteur présentent une plus grande capacité à former un réseau cotonneux. En effet, les tapis situés à 10 cm représentés sur la *Figure 21a*, ne montrent pas de réseau cotonneux après les essais de filage. En revanche, le tapis situé à 30 cm, comme l'indique la flèche rouge sur la *Figure 21c*, présente un réseau cotonneux en essayant de le filer.

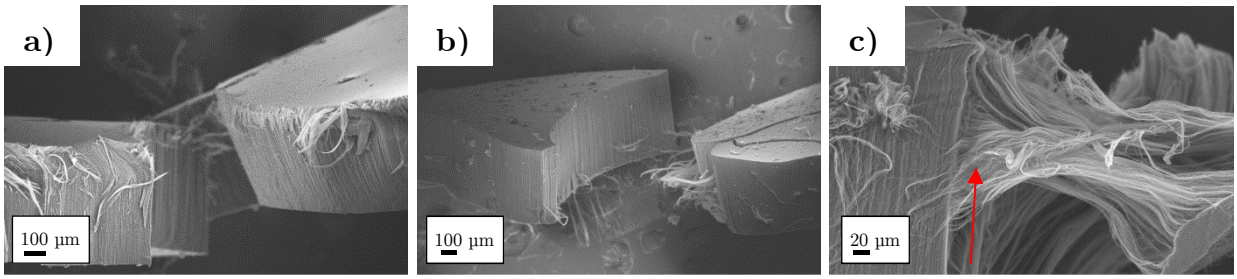


Figure 21. Micrographies MEB après essai d'étirage de tapis issus du long réacteur et situés à a) 10 cm, b) 20cm et c) 30 cm.

Au regard des expériences réalisées avec des réacteurs de longueurs différentes, l'augmentation de la capacité à former un réseau cotonneux semble être liée à une faible tortuosité et à un éventuel rétrécissement de la distribution en diamètre externe. Ces observations rejoignent celles mentionnées dans la littérature : un bon alignement et une faible distribution en diamètre externe sont recensés comme étant parmi les paramètres clés contrôlant le filage par voie sèche.

3.2.5 Conclusion

Cette étude exploratoire visant à tester la capacité des tapis de NTC verticalement alignés, synthétisés selon la méthode de CVD en une seule étape, à générer des fibres par voie sèche, a permis d'obtenir des premiers éléments d'information nécessaires au filage. Ainsi, en faisant varier les paramètres de synthèse comme la nature du précurseur carboné, la réalisation de tapis simples et bicouches, l'utilisation de réacteurs de longueurs différentes, il a été possible d'obtenir des NTC dont le facteur de tortuosité et la distribution en diamètre externe varient. En utilisant l'ensemble de ces tapis, un filage continu n'a pas été possible. Toutefois, les observations MEB sont encourageantes, puisqu'elles mettent en évidence des morphologies d'assemblage de NTC lors des essais de filage très proches de celles reportées dans la littérature pour des tapis étirables en continu. Quelle que soit la distribution en diamètre externe des NTC, un lien a pu être établi entre la formation de ce réseau cotonneux et le facteur de tortuosité comme représenté sur la *Figure 22* qui rassemble l'ensemble des essais d'étirage.

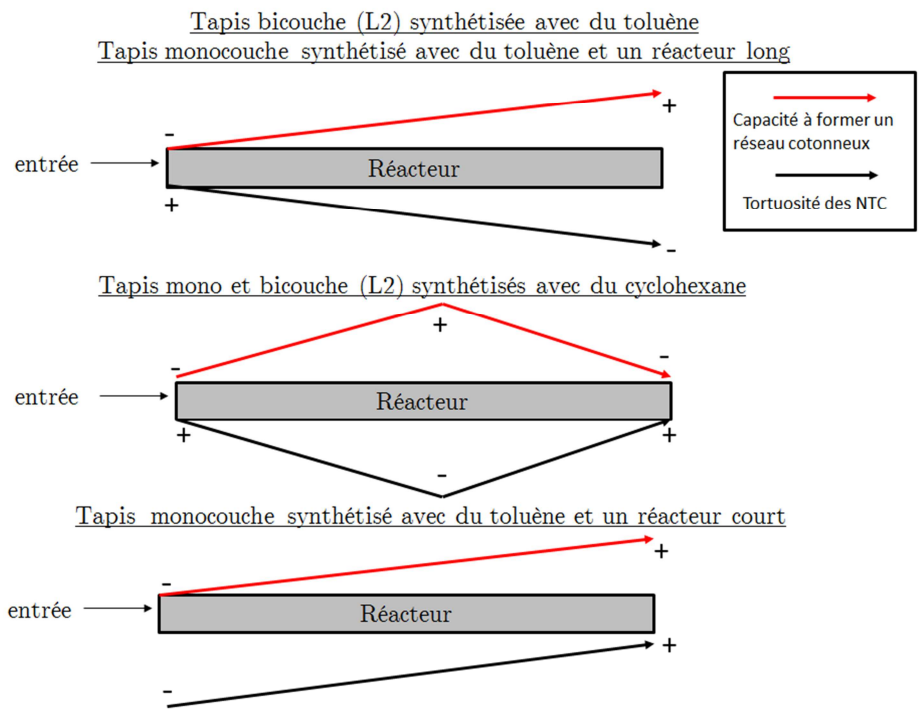


Figure 22. Schéma représentant l'évolution de la capacité du tapis à former un réseau cotonneux en fonction de la tortuosité des NTC pour l'ensemble des synthèses de cette étude.

Dans la majorité des cas, la présence de ce réseau cotonneux est associée à une faible tortuosité des NTC, à l'exception de la synthèse de tapis mono-couche réalisée dans un réacteur court à partir du toluène. Cependant, ce travail reste à un stade exploratoire, et il conviendra par la suite, de porter une attention particulière à la mesure de la densité en NTC des tapis qui est reportée dans la littérature comme un des paramètres clés du processus de filage. Il sera également intéressant de réaliser d'autres synthèses en utilisant seulement un réacteur long et du cyclohexane en tant que précurseur de manière à combiner les caractéristiques prometteuses des NTC obtenus dans un réacteur long à la formation d'un réseau cotonneux prometteur notamment dans le cas de l'utilisation du cyclohexane.

3.3 Synthèse et caractérisation de NTC alignés pour l'élaboration de suspensions

Dans cette partie sont exposés les résultats sur la synthèse et la caractérisation de tapis de NTC nécessaires à la réalisation de suspensions aqueuses dans l'objectif de préparer des fibres par coagulation. Deux lots de NTC sont synthétisés : ceux ayant un diamètre externe moyen de 40 nm et ceux ayant un diamètre de 25 nm. Les résultats sur les traitements à haute température en vue d'augmenter la structure cristalline des NTC sont également présentés.

3.3.1 Synthèse de NTC présentant un diamètre externe moyen de 40 nm

3.3.1.1 Paramètres de synthèse

Les NTC verticalement alignés de diamètre externe moyen centré sur 40 nm correspondent à ceux produits depuis de nombreuses années dans le laboratoire Francis Perrin [3]. Les conditions de synthèse ont été optimisées par *C.Castro et al.* [4] sur un four comportant une petite zone isotherme (7 cm). C'est pourquoi, les mêmes conditions ont été reprises mais avec l'utilisation d'un four grande zone isotherme (23 cm) afin de produire une plus grande quantité de NTC nécessaire à la réalisation des diverses suspensions présentées au chapitre 4. De plus, compte tenu des conditions de synthèse étudiées auparavant [4], les synthèses ont été réalisées en utilisant seulement l'argon comme gaz porteur qui permet d'obtenir des NTC de 40 nm de diamètre et en fixant la durée de synthèse à 15 min pour atteindre une longueur d'environ 500 µm. Les conditions de synthèse sont résumées dans le *Tableau 7.*

Tableau 7. Conditions de synthèse pour obtenir des NTC de diamètre externe 40 nm.

Concentration en ferrocène	2,5 %m
Débit d'injection	0,6 g/min
Durée d'injection	15 min
Température évaporateur	250°C
Température synthèse	850°C
Débit de gaz porteur (Ar)	1 L/min (20 °C/ 1 bar)

La collecte des NTC est réalisée en séparant le réacteur depuis l'entrée des précurseurs en 7 zones distinctes, chacune de 5 cm de long, et ceci jusqu'à 35 cm (*Figures 23*). Cette manière de collecter s'appuie sur les résultats obtenus précédemment montrant que les caractéristiques des NTC varient le long du réacteur [4]. Seulement 6 zones sont exploitées pour la collecte, car la partie en amont de la zone 1 est le plus souvent dépourvue de tout dépôt de NTC. Cette séparation permet donc d'identifier les zones dans lesquelles les caractéristiques de NTC sont similaires afin de disposer de lots comportant des tapis de NTC aux caractéristiques comparables. La zone isotherme du four est comprise entre 10 et 33 cm, soit entre la zone 2 et 6 (voir *Figure 17* et chapitre 2, paragraphe 2.2.2).

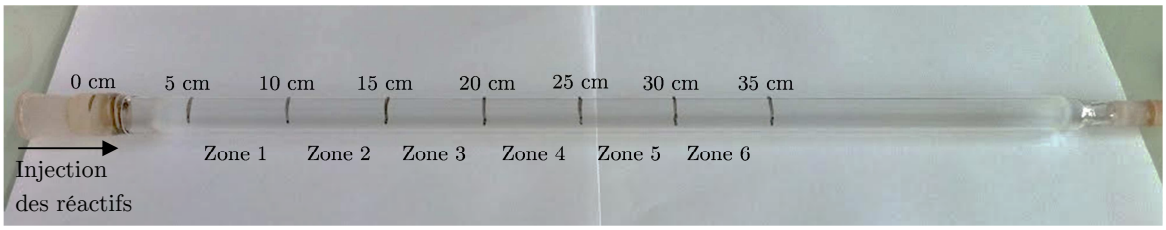


Figure 23. Photo d'un réacteur illustrant les différentes zones de collecte.

3.3.1.2 Caractéristiques des tapis synthétisés

La *Figure 24* montre les micrographies MEB des tapis situés dans les zones 2, 3 et 4. Les NTC sont alignés mais présentent des particules métalliques encapsulées sur leur surface (*Figure 24d-f*).

Zone 2	Zone 3	Zone 4

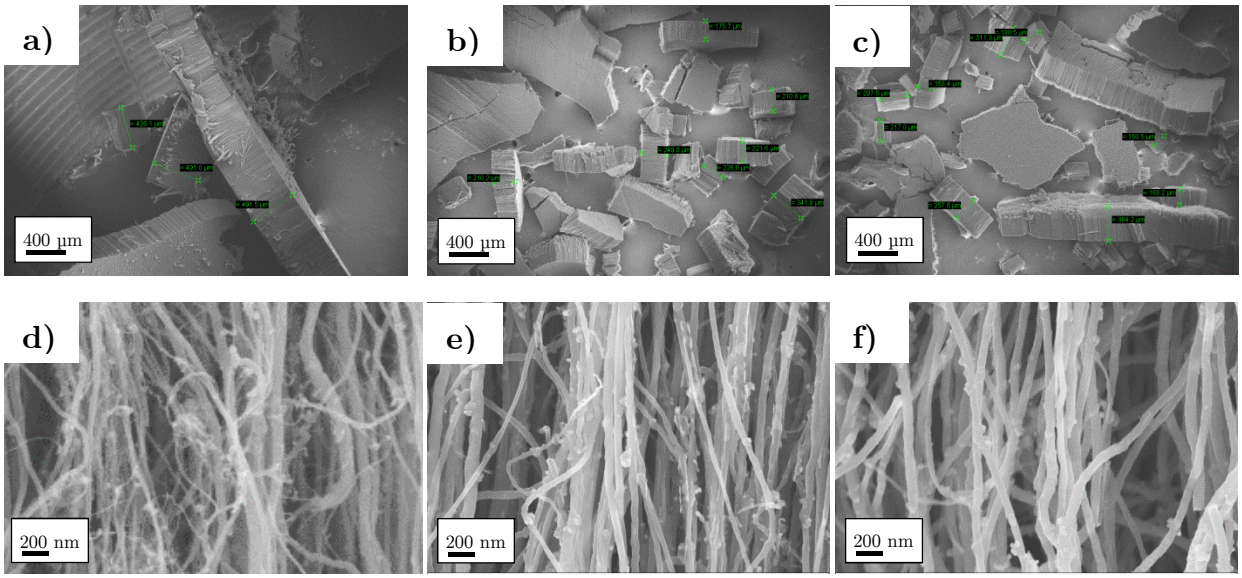


Figure 24. Micrographies MEB de tapis récoltés en zone 2 (a et d), en zone 3 (b et e) et en zone 4 (c-f).

L'épaisseur du tapis de NTC n'est pas homogène sur l'ensemble des zones du réacteur comme le montre la *Figure 25a*. En effet, seuls les tapis situés en zone 2 ont une épaisseur proche de 500 µm, alors que celle des tapis de la zone 1 est généralement aux alentours de 400 µm et à partir de la zone 3, l'épaisseur des tapis diminue progressivement le long du réacteur pour atteindre des valeurs jusqu'à 150 µm. La zone de croissance permettant d'obtenir des NTC de 500 µm de long correspond à la zone 2 (10 à 15 cm) avec une vitesse de croissance de 32 µm/min.

La *Figure 25b* représente l'évolution de la teneur en fer et de la masse récoltée en fonction de la zone dans le réacteur. La teneur en fer dans le tapis de NTC diminue progressivement le long du réacteur pour passer de 7 % à 3,7 %. Dans la zone 2, la teneur en fer dans le tapis de NTC est de 5 %. La masse récoltée présente une évolution en cloche tout comme l'évolution de l'épaisseur des tapis avec un maximum en zone 2. La germination homogène (en phase gazeuse) des particules catalytiques se produit en début de réacteur quand la température est supérieure à la température de décomposition du ferrocène (826 °C)[4]. C'est pourquoi, les tapis en zone 1 présentent une forte teneur en fer liée à cette germination homogène explosive. Cependant, cette germination perturbe davantage la croissance en début de réacteur (zone 1) que dans la zone 2, ce qui permet une meilleure croissance dans cette zone. Par la suite, il y a un appauvrissement graduel en particules catalytiques le long du

réacteur, conduisant à une diminution de la vitesse de croissance. Ces observations sont en bon accord avec les tendances observées par *C.Castro et al.* [4], bien que la teneur en fer diminue moins rapidement le long du réacteur, ce phénomène étant probablement lié à une zone isotherme plus grande dans le cas de la présente étude.

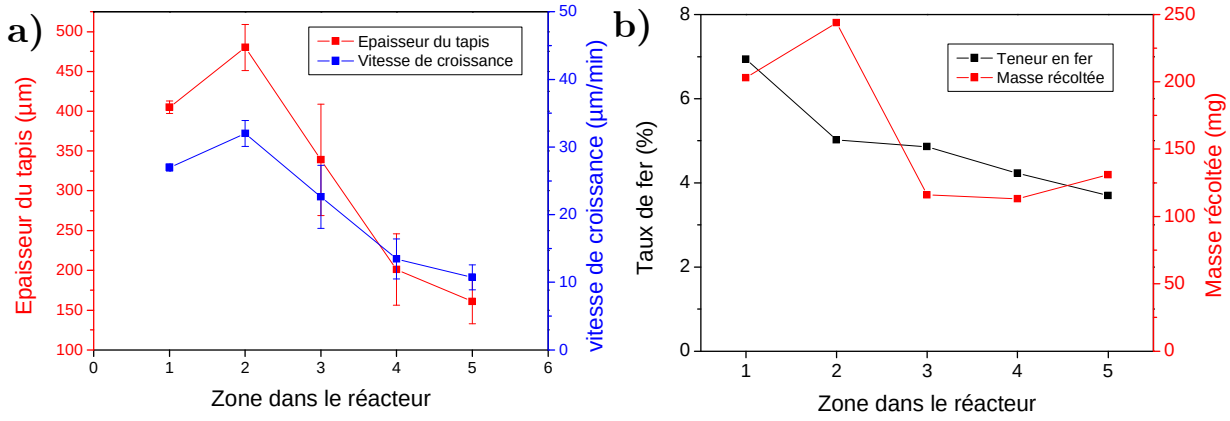


Figure 25. a) Evolution de l'épaisseur des tapis et de la vitesse de croissance des NTC en fonction de la zone de collecte. b) Evolution de la teneur en fer et de la masse collectée en fonction de la localisation dans le réacteur.

Le diamètre externe moyen des NTC formés en zone 2 est de 39 ± 20 nm avec une distribution large comme le montre la *Figure 26a*. L'étendue de cette distribution est large, elle est comprise entre 15 et 130 nm. Les micrographies MET confirment les observations MEB en montrant la présence de particules à base de fer à la surface et à l'intérieur des NTC, visualisées grâce au contraste sombre (flèches rouges sur la *Figure 26b*).

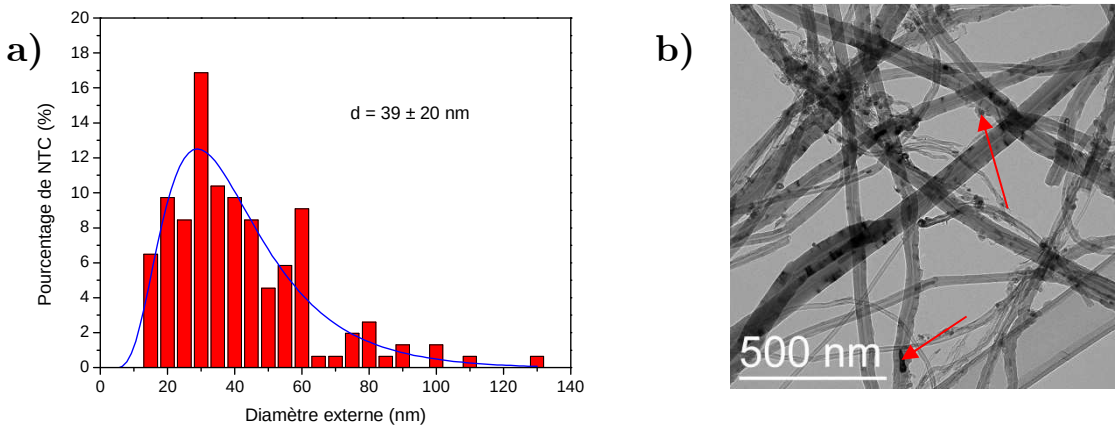


Figure 26. a) Distribution en diamètre externe des NTC et b) micrographie MET de NTC formés en zone 2.

En ce qui concerne la structure des NTC, la *Figure 27* montre un spectre Raman typique de NTC de diamètre 40 nm synthétisés sous argon. La bande D (à 1355 cm^{-1}) et la bande G (à 1580 cm^{-1}) sont caractéristiques respectivement des défauts et d'une organisation « graphitique ». Les bandes D_4 et D_3 (à 1287 et 1470 cm^{-1} respectivement) sont associées au carbone désorganisé, bien que les

micrographies MET ne montrent pas de carbone désorganisé à la surface des NTC. Le rapport entre les intensités des bandes D et G est de 0,35 ± 0,03 indiquant une bonne qualité structurale de ces NTC. En effet, ce rapport est généralement faible comparativement au rapport obtenu pour les NTC synthétisés par CVD avec pré dépôt du catalyseur, pour lesquels le rapport I_D/I_G varie entre 0,6 et 0,8 [12][13].

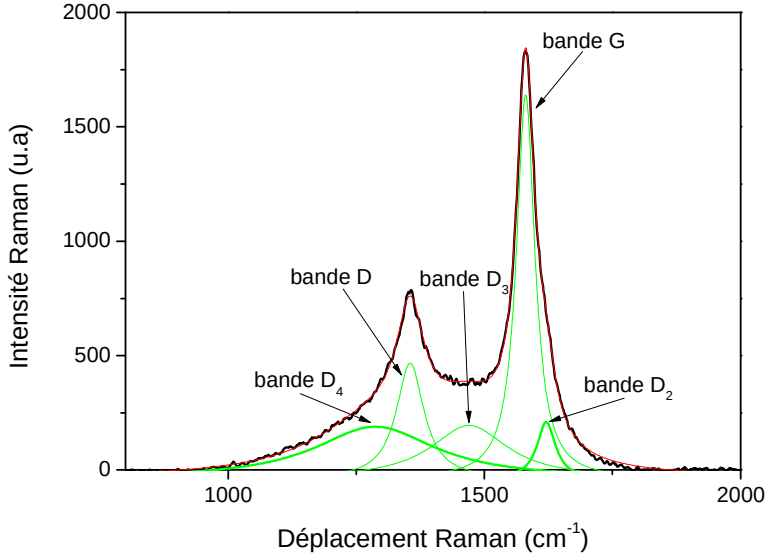


Figure 27. Spectre Raman d'un tapis de NTC de diamètre externe moyen 40 nm.

Au regard de ces résultats, les NTC collectés en zone 2 sont retenus pour la préparation de suspensions et plusieurs synthèses ont été réalisées afin de disposer d'une quantité suffisante de NTC. De façon générale, sur l'ensemble de ces lots, les NTC synthétisés et retenus pour la réalisation de suspensions présentent une longueur initiale comprise entre 405 et 480 µm, un diamètre externe centré sur 40 nm et un rapport I_D/I_G variant de 0,34 à 0,48.

3.3.2 Synthèse de NTC présentant un diamètre externe moyen de 25 nm

Les synthèses présentées ci-dessous ont pour objectif l'obtention de NTC avec un diamètre externe centré sur 25 nm, afin d'étudier l'effet de cette caractéristique sur les propriétés finales des fibres, mais également d'avoir un lot de NTC ayant un diamètre externe le plus proche possible des NTC commerciaux (10 nm) utilisés pour comparaison dans les fibres par coagulation. La réduction du diamètre externe des NTC selon le procédé de synthèse par CVD d'aérosols est possible en ajoutant de l'hydrogène dans le gaz porteur [2]. Plusieurs lots de NTC de diamètre externe moyen 25 nm présentant des longueurs de 250, 500 et 1000 µm ont été synthétisés. Au cours de cette thèse, afin d'aboutir à un meilleur contrôle du procédé, les débitmètres à billes (rotamètres) ont été remplacés par des débitmètres massiques ce qui a eu un effet sur les caractéristiques des tapis de NTC synthétisés.

3.3.2.1 Paramètres de synthèse

Les conditions de synthèse ont déjà été en partie optimisées par *C.Castro et al.* [2]. Dans la présente étude, en mettant en œuvre ces conditions avec un four grande zone isotherme, seulement 1 ou 2 zones ont présenté des caractéristiques similaires notamment en termes d'épaisseur (environ 500 µm) mais avec la présence d'une forte proportion de particules à base de fer sur la surface de NTC. Ceci provient probablement de la très forte densité en particules catalytiques favorisée par l'abaissement de la température de décomposition (200-539 °C) du ferrocène en raison de la présence d'hydrogène. Cette grande densité en particules peut engendrer leur coalescence et leur collision contre les parois du réacteur conduisant à une zone de croissance limitée à la zone en début de réacteur et à des tapis recouverts de particules à base de fer. Afin d'étendre la croissance de NTC aux caractéristiques comparables sur une plus grande zone dans le réacteur et d'obtenir une plus grande quantité de NTC, la teneur en ferrocène a été abaissée à 1,25 %m pour diminuer la densité en particules catalytiques dans la phase gazeuse et éviter leur coalescence. La température de croissance a également été abaissée à 800 °C pour rapprocher la zone de germination homogène à la zone isotherme du four [2]. Comme précédemment, la durée de synthèse permet de contrôler l'épaisseur du tapis, c'est à dire la longueur des NTC. C'est pourquoi, trois durées ont été retenues : 23, 45 et 90 min pour obtenir trois longueurs de NTC différentes : 250, 500 et 1000 µm respectivement. Les conditions de synthèses utilisées sont reportées dans le *Tableau 8*.

Tableau 8. Conditions opératoires pour les synthèses réalisées sous Ar/H_2.

Concentration en ferrocène	1,25 %m
Débit d'injection	0,6 g/min
Durée d'injection	23, 45 et 90 min
Température évaporateur	250°C
Température four	800°C
Gaz porteur	70 % Ar / 30 % H_2
Débit total	1 L/min ou 1 nL/min

Comme précédemment (*§ 3.3.1.1*), la collecte est réalisée par zone (cf *Figure 23*) et une attention particulière est portée à la détermination du nombre de zones conduisant à des NTC aux caractéristiques comparables.

3.3.2.2 Caractéristiques des tapis synthétisés avec les rotamètres

Historiquement, les installations de CVD du laboratoire sont dotées de rotamètres (débitmètres à billes) et le débit total d'argon et d'hydrogène est de 1 l/min à 20 °C et 1 bar. Les premières synthèses ont été réalisées avec ce système de contrôle de débit de gaz.

La *Figure 28a* représente l'évolution de l'épaisseur du tapis en fonction de la zone dans le réacteur pour une durée de synthèse de 45 min. Tout d'abord,

comparativement aux synthèses sous argon seul, l'ajout d'hydrogène et l'abaissement de la teneur en ferrocène conduisent à étendre la zone de croissance jusqu'en zone 6. Les tapis se situant dans les zones 2, 3, 4 et 5 ont une épaisseur quasi similaire d'environ 470 µm pour une vitesse de croissance d'environ 10 µm/min [2], bien que la zone 5 présente une plus grande distribution en épaisseur. Les tapis formés en zone 1 et 6 ont des épaisseurs d'environ 300 µm. Concernant la teneur en fer, elle diminue progressivement pour se stabiliser entre 4 et 5 %m dans les zones 2, 3, 4 et 5 (*Figure 28b*). La masse collectée par zone (*Figure 28b*) montre une quantité similaire pour les zones 1, 2 et 3 soit environ 270 mg pour ensuite diminuer en zone 4 et 5 à 130 mg et enfin à 50 mg en zone 6. La masse totale collectée est de 1145 mg.

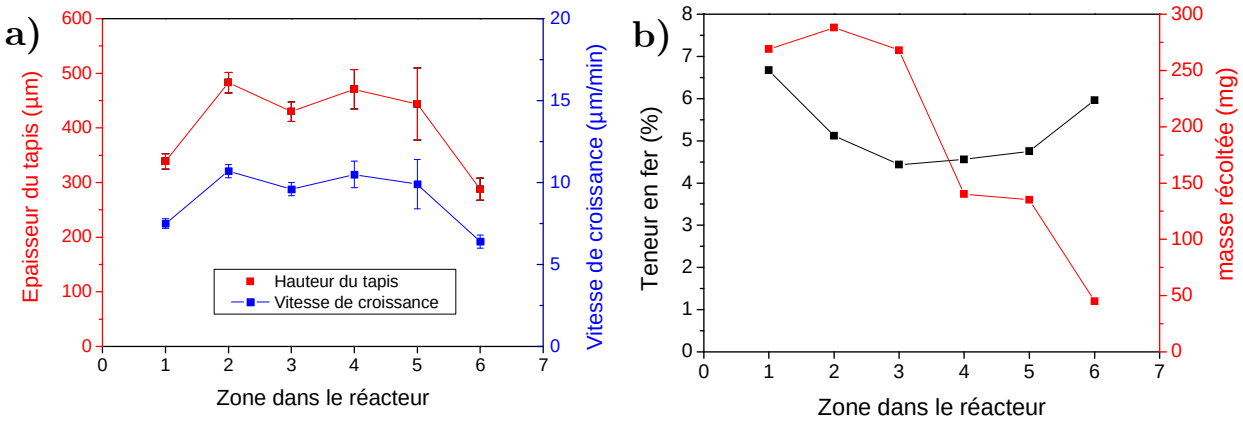


Figure 28. Evolution de a) l'épaisseur du tapis et de la vitesse de croissance .b) Evolution de la teneur en fer et de la masse collectée en fonction de la zone dans le réacteur et pour une durée de synthèse de 45 min.

Les micrographies MEB montrent un bon alignement des NTC dans les zones 2 à 5 (*Figure 29a et d*). A l'échelle du grandissement du MEB, la surface des NTC est très propre ce qui suggère la quasi absence de carbone amorphe sur la surface des NTC et très peu de particules à base de fer peuvent être visualisées, contrairement aux synthèses précédentes réalisées sous argon seul.

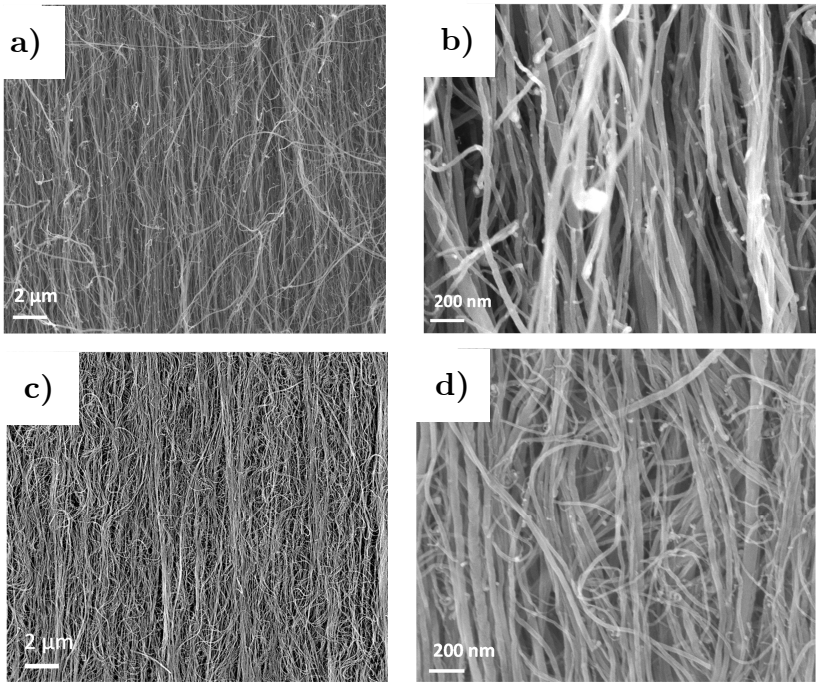


Figure 29. Micrographies MEB réalisées au centre d'un tapis situé en zone 2 (a-b) et en zone 5 (c-d) pour une durée de synthèse de 45 min.

Le diamètre externe moyen des NTC situés en zone 2 est de 26 ± 12 nm et celui des NTC situés en zone 5 est de 22 ± 11 nm (*Figure 30a-b*) montrant une légère diminution du diamètre le long du réacteur [4]. Ces valeurs de diamètres sont plus faibles que celles obtenues pour des NTC synthétisés sous argon seul (40 nm) et sont comparables à celles obtenues précédemment en utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur [4], même si dans la présente étude l'étendue de la zone de croissance dans laquelle les NTC présentent une épaisseur comparable est plus importante que dans l'étude précédente.

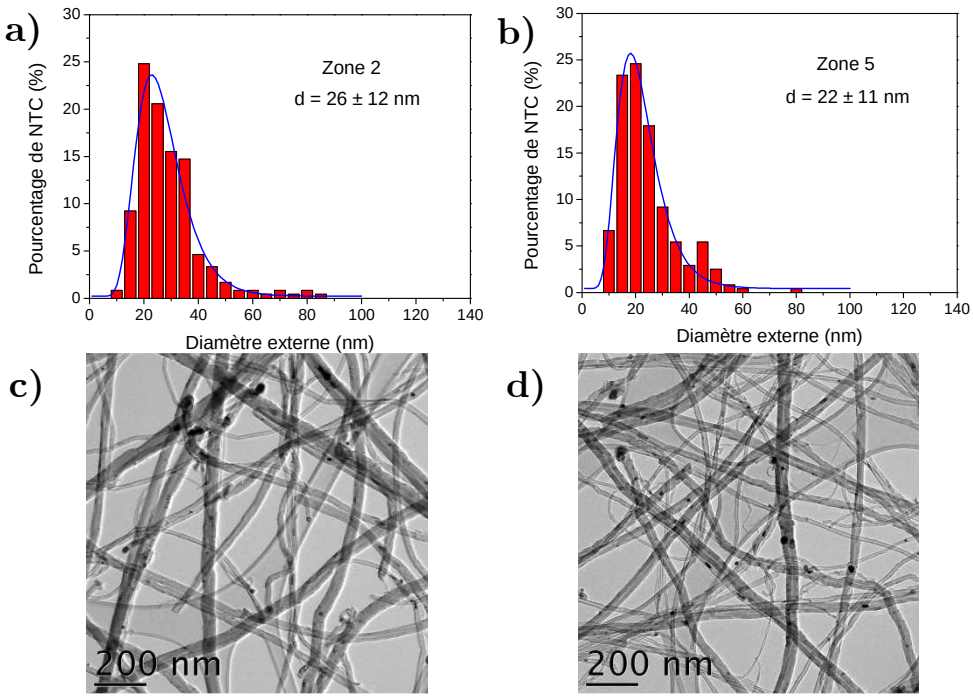


Figure 30. Distribution en diamètre externe des NTC situés a) en zone 2 et b) en zone 5. Micrographies MET de NTC situés c) en zone 2 et d) en zone 5 et synthétisés pendant 45 min.

La *Figure 31* représente un spectre Raman typique de NTC situés dans les zones 2, 3, 4 et 5. La bande D (1346 cm^{-1}) et la bande G (1577 cm^{-1}) sont caractéristiques respectivement des défauts et d'une organisation « graphitique ». Les bandes D_4 (1220 cm^{-1}) et D_3 (1458 cm^{-1}) sont associées au carbone désorganisé, bien que les micrographies MET (*Figure 30c-d*) ne montrent pas de carbone désorganisé à la surface des NTC. Cependant, l'intensité de ces bandes est plus faible que celle des NTC de diamètre externe 40 nm. La valeur du rapport des intensités des bandes I_D/I_G est de 0,35 ± 0,01, soit le même que pour les NTC de diamètre 40 nm, suggérant que ces deux types de NTC présentent une structure cristalline similaire.

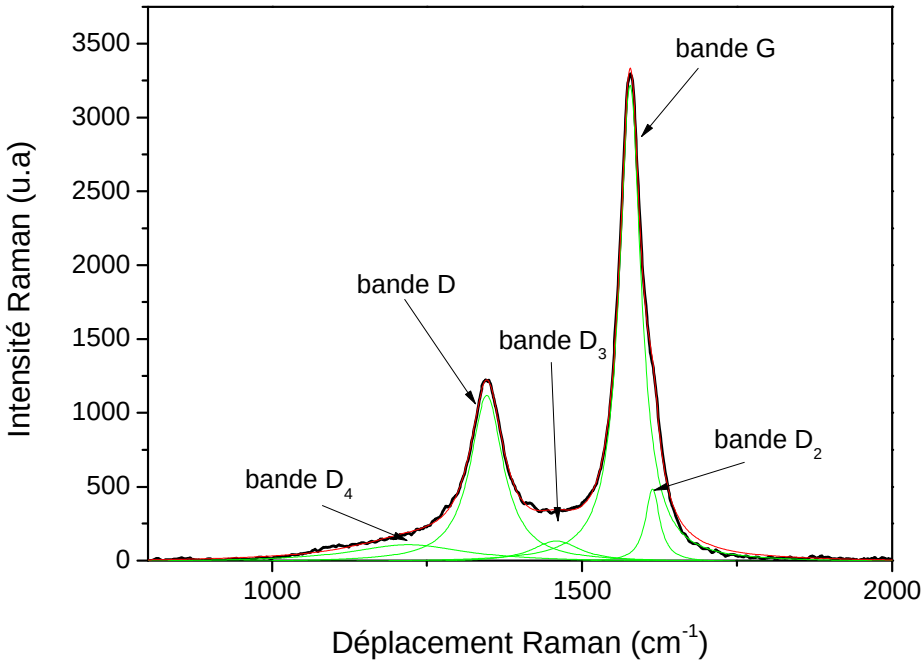


Figure 31. Spectre Raman d'un tapis de NTC de diamètre externe moyen 25 nm synthétisé pendant 45 min.

L'augmentation de la zone de croissance des NTC aux caractéristiques similaires est attribuée à l'abaissement de la température de croissance et à la réduction de la teneur en ferrocène. En effet, pour une température de 800 °C, la décomposition du ferrocène et donc la germination homogène n'a plus lieu directement à l'entrée du réacteur mais est décalée à une distance comprise entre 5 et 10 cm, relativement proche du début de la zone isotherme. En abaissant la teneur en ferrocène, la densité de particules catalytiques formées en phase gazeuse est plus faible. De ce fait, la coalescence est diminuée tout comme la collision des particules contre les parois du réacteur. L'hydrogène étant un gaz léger, il contribue également à diminuer la coalescence des particules [4]. Il en résulte un dépôt de particules catalytiques plus loin dans le réacteur permettant d'alimenter la croissance des NTC sur une plus grande zone. En contre parti, l'ajout d'hydrogène va consommer une partie du carbone présent en phase gazeuse ou sur les NTC en formation [4], conduisant ainsi à la diminution de la vitesse de croissance comparativement aux synthèses réalisées sous argon seul.

L'objectif de cette étude était d'étendre la zone de croissance des NTC. Les résultats ont montré que les zones 2, 3, 4 et 5 présentent des NTC aux caractéristiques comparables. Cependant, la zone 5 montre une dispersion en épaisseur plus importante que les autres zones, c'est pourquoi elle n'est pas retenue pour l'étape ultérieure de préparation des suspensions. Plusieurs synthèses avec une durée d'injection de 45 min ont été réalisées (*Annexe 1*). Les NTC collectés et utilisés par la suite pour la préparation de suspensions ont une longueur moyenne allant de 415 à 569 µm, une teneur en fer variant de 4,6 à 6,1 %, un diamètre externe moyen

compris entre 23,7 à 29,9 nm et un rapport moyen I_D/I_G compris entre 0,32 et 0,37. La masse moyenne de NTC collectée par synthèse est de 784 ±80 mg.

Concernant les synthèses réalisées pendant 23 et 90 min, une seule de chaque a été effectuée, car la quantité de NTC récoltée était suffisante pour la réalisation des suspensions qui seront présentées au chapitre 4. Les caractéristiques des NTC synthétisés dans ces conditions et collectés dans les zones 2, 3 et 4 sont reportées dans le *Tableau 9*.

Tableau 9. Caractéristiques de tapis de NTC synthétisés pendant 23 et 90 min.

Durée d'injection	Epaisseur (µm)	Diamètre externe (nm)	Teneur en fer (%)	I_D/I_G	Masse récoltée (mg)
23 min	305 ± 36	27 ± 11	3,5	0,33 ± 0,03	616
90 min	1100 ± 50	24 ± 14	4,6	0,40 ± 0,03	1486

Les caractéristiques des NTC sont similaires à l'exception de leur longueur qui est proportionnelle à la durée d'injection comme le montre la *Figure 32*. La vitesse de croissance, dans les conditions de synthèse utilisées, est de 12 µm/min.

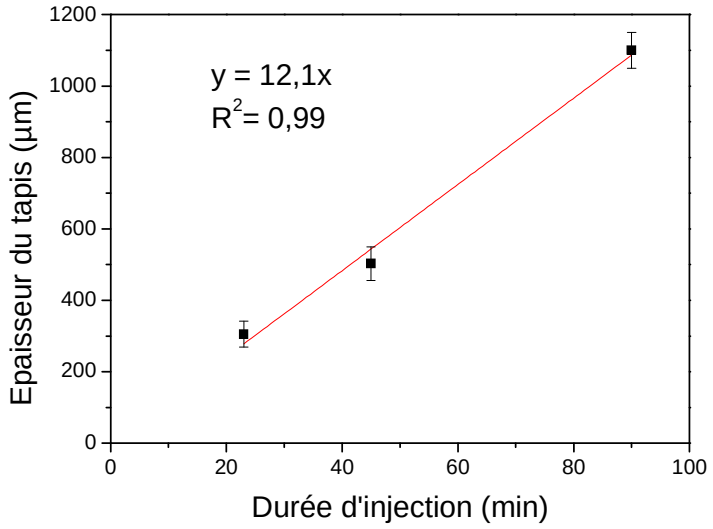


Figure 32. Evolution de l'épaisseur du tapis en fonction de la durée d'injection.

3.3.2.3 Caractéristiques de tapis réalisés avec des débitmètres massiques

Suite à des problèmes de reproductibilité probablement liés au contrôle du débit de gaz généré par un éventuel vieillissement et une fréquente utilisation des rotamètres, ces derniers ont été remplacés par des débitmètres massiques qui permettent une meilleure précision dans la régulation du débit de gaz porteur. Ces débitmètres massiques, contrairement aux rotamètres, affichent une valeur de débit normalisé (en nl/min), c'est-à-dire, que le débit est ramené à 1 bar et 0 °C. Avec une consigne de 0,7 nl/min d'argon, le débit volumique mesuré est de 0,800 l/min à 22,5 °C et avec une consigne de 0,300 nl/min d'H_2, le débit volumique est de 0,339 l/min à

21,2 °C. Le débit d'argon et d'hydrogène a été fixé à 0,7 et 0,3 nl/min respectivement et les autres conditions de synthèse sont identiques à celles utilisées avec les rotamètres.

Pour une durée de synthèse de 45 min, l'épaisseur moyenne des tapis collectés sur les zones 2, 3 et 4 avoisine les 800 µm soit une vitesse de croissance de 18 µm/min. A la suite de cette observation, la durée de synthèse a été réduite à 30 min et les NTC ont de nouveau été collectés et analysés par zone. La *Figure 33a,* qui représente l'évolution de l'épaisseur du tapis en fonction de la zone de collecte, montre un décalage de la zone de croissance homogène des NTC vers les zones 3, 4 et 5 avec une épaisseur de 580 µm, accompagné d'une augmentation de la vitesse de croissance (20 µm/min) lorsque les débitmètres massiques sont utilisés. Toutefois, cette épaisseur n'est pas très éloignée des 500 µm souhaités. De plus, la teneur en fer diminue progressivement pour se stabiliser vers 3 %, soit une teneur inférieure à celle obtenue avec les rotamètres (4-5 %). La masse collectée par zone (*Figure 33b*) est également plus importante à l'exception de la zone 1, avec un maximum en zone 2.

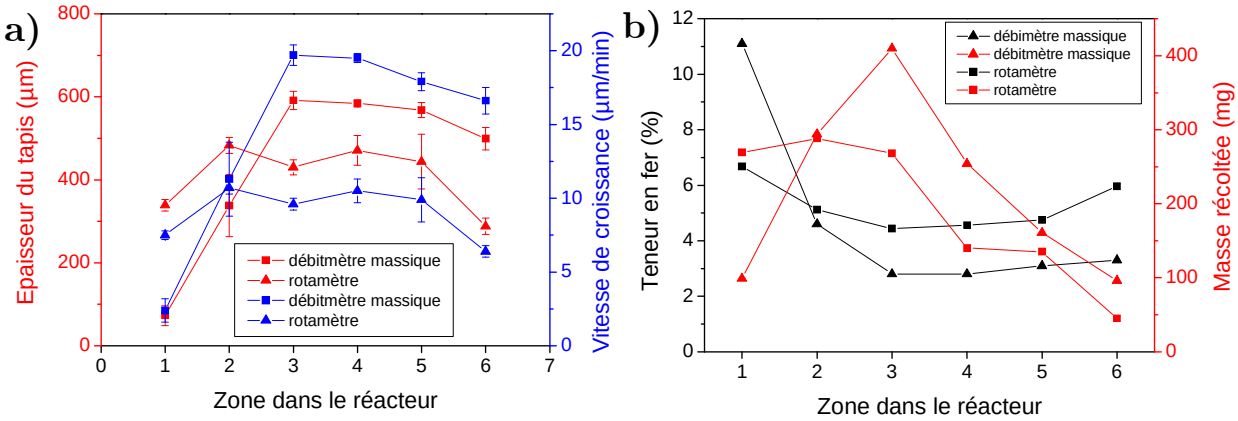


Figure 33. a) Evolution de l'épaisseur du tapis et de la vitesse de croissance en fonction de la zone de collecte et b) évolution de la teneur en fer et de la masse collectée en fonction de la zone dans le réacteur pour des NTC synthétisés avec les rotamètres pendant 45 min et les débitmètres massiques pendant 30 min.

L'alignement des NTC est très satisfaisant dans les zones 3, 4 et 5 comme le montrent les micrographies MEB en *Figure 34*. Par ailleurs, au grandissement du MEB, très peu de particules à base de fer sont visibles à la surface des NTC, indiquant une bonne propreté. Ces caractéristiques sont similaires à celles des tapis synthétisés avec les rotamètres (*Figure 29*).

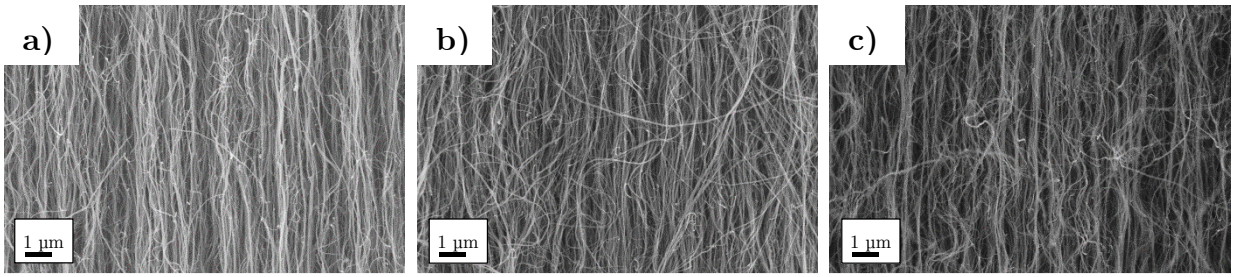


Figure 34. Micrographies MEB montrant l'alignement et la surface des NTC a) en zone 3, b) en zone 4 et c) en zone 5 pour une durée de synthèse de 30 min.

Une hypothèse pour expliquer cette augmentation de la vitesse de croissance est l'obtention d'un flux de gaz plus constant et probablement plus laminaire avec les débitmètres massiques. En effet, ces débitmètres permettent une meilleure régulation et donc moins de variations dans le débit conduisant à un abaissement des perturbations dans le flux de gaz porteur. Ceci va donc diminuer les collisions entre les particules catalytiques et les parois du réacteur, permettant aux particules d'alimenter la croissance des NTC plus loin dans le réacteur et de ce fait augmenter la vitesse de croissance.

Concernant le diamètre externe, il est quasi similaire pour les NTC formés dans la zone 3 (*Figure 35a*) et dans la zone 5 (*Figure 35b*). La valeur moyenne du diamètre est de 27 ± 12 nm et 29 ± 12 nm respectivement.

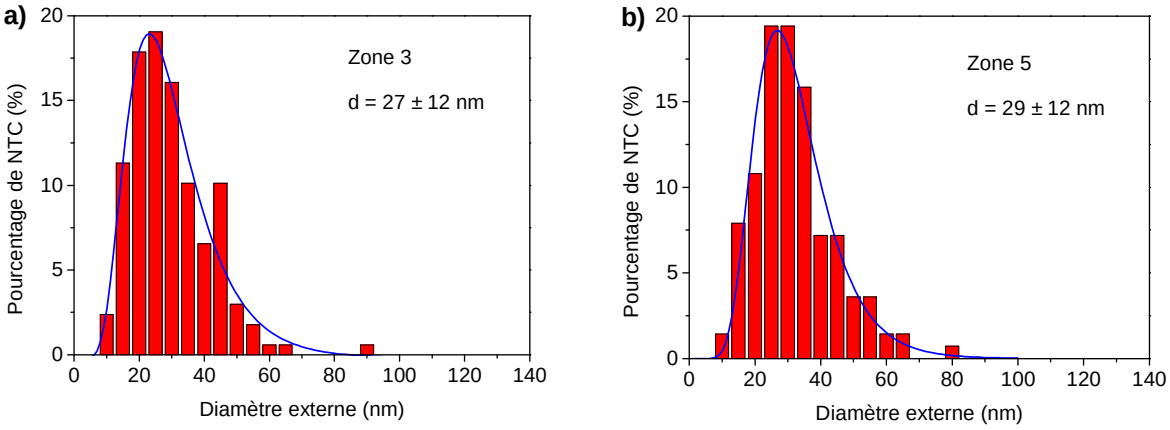


Figure 35. Distribution en diamètre externe des NTC a) en zone 3 et b) en zone 5 pour des NTC synthétisés pendant de 30 min avec les débitmètres massiques.

Les analyses Raman montrent une allure de spectre des NTC collectés dans la zone de croissance homogène (zones 3, 4 et 5) identique à celui des NTC synthétisés avec les rotamètres (*Figure 31*). La *Figure 36a* représente l'évolution du rapport des intensités I_D/I_G en fonction de la zone dans le réacteur. Ce rapport varie de 0,3 à 0,35 pour les NTC situés en zone 2, 3, 4, 5 et 6, alors qu'il est légèrement supérieur (0,4) en zone 1. Ceci peut être expliqué par le fait que les NTC de la zone 1 (*Figure 36b*) sont légèrement plus sales en surface (présence de particules à base de fer encapsulées) du fait de la germination homogène explosive dans cette zone conduisant à une forte teneur en fer par rapport aux autres zones (voir *Figure 33 b*).

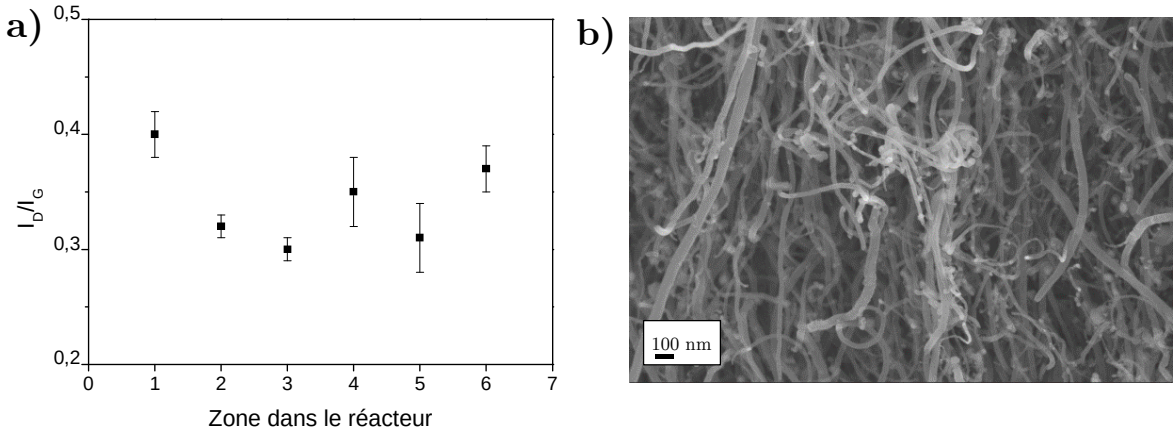


Figure 36. a) Evolution du rapport I_D/I_G en fonction de la zone de collecte pour des NTC synthétisés pendant 30 min avec les débitmètres massiques et b) micrographie MEB d'un tapis situé en zone 1.

En conclusion, l'ajout d'hydrogène dans le gaz porteur, la réduction de la quantité de ferrocène à 1,25 %m et l'abaissement de la température à 800 °C, ont permis de diminuer le diamètre externe des NTC et d'augmenter la zone de croissance dans laquelle les NTC présentent des caractéristiques similaires. De plus, le remplacement des rotamètres par des débitmètres massiques a engendré un décalage de la zone de croissance homogène vers la sortie du réacteur tout en augmentant la vitesse de croissance des NTC. Ce phénomène est relié à la constance du débit de gaz qui engendre un flux plus laminaire dans le réacteur.

3.3.3 Amélioration de la structure des NTC par recuit thermique

Le recuit à haute température a deux objectifs : l'élimination par sublimation des impuretés à base de fer présentes à la surface et à l'intérieur des NTC, ainsi que l'amélioration de la structure cristalline des feuillets de graphène constituant le NTC [14]. Pour cela, les NTC sont recuits dans un four, de la marque Pyrox, à 2000 °C sous flux d'argon pendant 2 h. La teneur en fer est mesurée par ATG sous air et la structure cristalline est estimée par Raman en calculant le rapport I_D/I_G.

Le recuit a permis d'éliminer la quasi-totalité des impuretés à base de fer présentes au sein des tapis de NTC de diamètre externe 25 et 40 nm. En effet, comme le montre la *Figure 37a*, après recuit d'un échantillon de NTC brut de diamètre 25 nm contenant 5,1 % de fer, le taux de fer est inférieur à 0,005 % (masse résiduelle inférieure à la limite de détection de l'appareil d'ATG : 0,001 mg). Pour un échantillon de NTC de diamètre 40 nm (*Figure 37b*), le taux de fer passe de 4,9 % à 0,1 %. Bien que celui-ci soit plus important que pour les NTC de diamètre 25 nm, il reste relativement faible. De plus, la stabilité des NTC face à l'oxydation a été augmentée pour les deux lots de NTC recuits, puisque le début de la perte de masse

se produit à une température supérieure (670 °C) comparativement aux NTC bruts (430-460 °C).

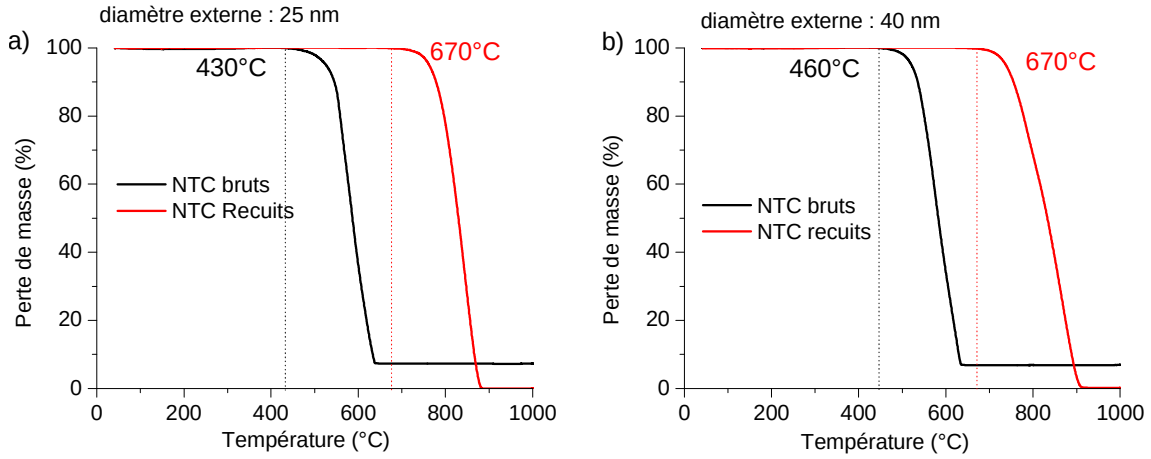


Figure 37. Thermogramme sous air de NTC bruts et recuits a) de diamètre externe 25 nm et b) de diamètre externe 40 nm.

Les spectres Raman en *Figure 38a et b* montrent que la bande D (1350 cm^{-1}), caractéristique des défauts, a diminué après recuit des NTC. Le rapport des intensités I_D/I_G a diminué de 0,35 ± 0,01 à 0,23 ± 0,02 pour les NTC de diamètre 25 nm et de 0,35 ± 0,03 à 0,28 ± 0,03 pour les 40 nm. De plus, la contribution de la bande D_3 vers 1500 cm^{-1} représentée par les flèches noires sur les spectres en *Figure 38,* a considérablement diminué après recuit pour des NTC de 25 et 40 nm de diamètre. Ces résultats permettent de dire qu'il y a eu une amélioration de la structure des plans de graphène. Le diamètre externe n'est pas modifié après recuit comme l'a montré *M.Pinault* dans sa thèse [15].

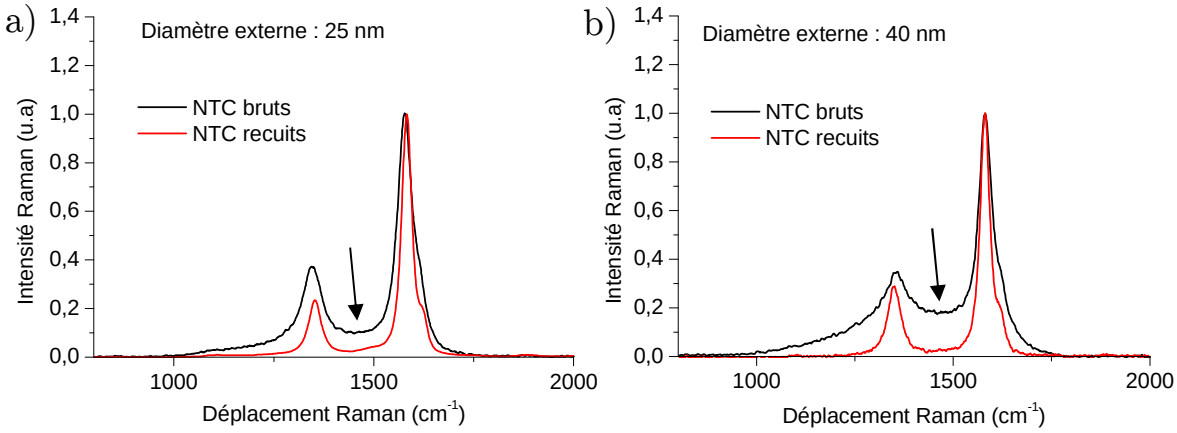


Figure 38. Spectres Raman de NTC bruts et recuits a) de diamètre externe 25 nm et b) de diamètre externe 40 nm.

3.3.4 Conclusion

Deux lots de NTC ont été synthétisés présentant un diamètre externe moyen de 25 et 40 nm avec une longueur moyenne d'environ 500 µm. Concernant les NTC

de diamètre 25 nm, deux autres longueurs de NTC ont été obtenues : 305 et 1100 µm. Le traitement thermique des NTC a permis d'obtenir de nouveaux lots de NTC présentant une faible quantité d'impuretés catalytiques et une amélioration de la structure cristalline. De plus, le remplacement des rotamètres par des débitmètres massiques a eu pour effet d'augmenter la vitesse de croissance des NTC, ce qui est attribuable à un flux de gaz porteur moins perturbé et donc plus laminaire.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, des tapis de NTC alignés ont été synthétisés par CVD d'aérosol en une seule étape, puis ont été caractérisés sur le plan morphologique et structural. L'objectif était d'obtenir des tapis présentant des caractéristiques variables pour d'une part, tester leur aptitude à l'étirage (1ère partie du chapitre) et d'autre part, pour préparer des suspensions puis des fibres par coagulation (2ème partie du chapitre).

Concernant la synthèse des tapis de NTC pour les essais d'étirage, en jouant sur la nature du précurseur, le nombre de couches de NTC et la taille du réacteur de synthèse, il a été possible d'obtenir des tapis dont le facteur de tortuosité des NTC et leur distribution en diamètre externe variaient. Parmi l'ensemble des tapis de NTC obtenus, aucun d'entre eux n'a conduit au filage continu de fibres. Toutefois, quelle que soit la distribution en diamètre des NTC, les essais d'étirage semblent montrer un lien entre la tortuosité des NTC et la formation d'assemblées de NTC présentant un aspect cotonneux ressemblant fortement aux morphologies observées pour des fibres obtenues par étirage du tapis. Cependant, le facteur de tortuosité n'est probablement pas le seul critère conduisant au filage. Les résultats obtenus à partir des tapis issus du cyclohexane ou des tapis bicouches sont encourageants et une caractérisation complémentaire en termes de densité et de structure serait nécessaire pour la poursuite des essais.

Concernant la synthèse des tapis de NTC utilisés pour la réalisation de suspensions, les études menées sur la synthèse en présence d'hydrogène montrent qu'une diminution de la concentration en ferrocène et de la température conduisent à une extension de la zone de croissance permettant d'obtenir des NTC aux caractéristiques comparables. De plus, la fluidique joue un rôle important dans la vitesse de croissance et dans l'étendue de la zone où les caractéristiques des NTC sont homogènes. En ce sens, l'utilisation de débitmètres massiques permet un contrôle plus précis du débit de gaz porteur diminuant les perturbations et générant un flux laminaire bénéfique pour la croissance. A l'issue de cette 2ème partie, des lots de NTC dont le diamètre est soit de 40 nm, soit de 25 nm présentant des longueurs et une structure différentes, sont disponibles en suffisamment grande quantité pour l'étude suivante de dispersion et de réalisation de fibres par coagulation.

3.5 Références

[1] D. W. Jung, K. H. Lee, J. H. Kim, D. Burk, L. J. Overzet, G. S. Lee, and S. H. Kong, "Optimizing control of Fe catalysts for carbon nanotube growth.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 7, pp. 5663–8, Jul. 2012.

[2] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 61, pp. 585–594, Sep. 2013.

[3] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers.," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2394–8, Dec. 2005.

[4] C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 48, no. 13, pp. 3807–3816, Nov. 2010.

[5] Q. Zhang, D.-G. Wang, J.-Q. Huang, W.-P. Zhou, G.-H. Luo, W.-Z. Qian, and F. Wei, "Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nanotube arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method," *Carbon*, vol. 48, no. 10, pp. 2855–2861, Aug. 2010.

[6] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan, "Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 12, pp. 1505–1510, Jun. 2006.

[7] C. Zhu, C. Cheng, Y. H. He, L. Wang, T. L. Wong, K. K. Fung, and N. Wang, "A self-entanglement mechanism for continuous pulling of carbon nanotube yarns," *Carbon*, vol. 49, no. 15, pp. 4996–5001, Dec. 2011.

[8] C. P. Huynh and S. C. Hawkins, "Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 4, pp. 1105–1115, Apr. 2010.

[9] T. Iijima, H. Oshima, Y. Hayashi, U. B. Suryavanshi, a. Hayashi, and M. Tanemura, "Morphology control of a rapidly grown vertically aligned carbon-nanotube forest for fiber spinning," *Phys. Status Solidi*, vol. 208, no. 10, pp. 2332–2334, Oct. 2011.

[10] T. Iijima, H. Oshima, Y. Hayashi, U. B. Suryavanshi, A. Hayashi, and M. Tanemura, "In-situ observation of carbon nanotube fiber spinning from vertically aligned carbon nanotube forest," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 24, pp. 158–160, Apr. 2012.

[11] M. Zhang and R. Baughman, *Assembly of Carbon Nanotube Sheets*, no. Cvd. InTech, 2011.

[12] C. P. Huynh, S. C. Hawkins, M. Redrado, S. Barnes, D. Lau, W. Humphries, and G. P. Simon, "Evolution of directly-spinnable carbon nanotube growth by recycling analysis," *Carbon*, vol. 49, no. 6, pp. 1989–1997, May 2011.

[13] H. Choo, Y. Jung, Y. Jeong, H. C. Kim, and B.-C. Ku, "Fabrication and Applications of Carbon Nanotube Fibers," *Carbon Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 191–204, Oct. 2012.

[14] M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J. N. Rouzaud, and C. Clinard, "Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 4–8, pp. 1266–1269, Apr. 2004.

[15] M. Pinault, "Synthèse des nanotubes de carbone alignés par CVD d'aérosols: mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques," Paris 11, 2005.

Chapitre 4 : Préparation de suspensions contenant des NTC de longueurs variables

Sommaire

4.1 Introduction et motivations 143

4.2 Méthodologie de contrôle de l'évolution de l'état de dispersion.....143

4.3 Préparation de suspensions contenant des NTC courts 145

4.3.1 Etude de l'influence du diamètre des NTC sur l'état de dispersion 145

4.3.2 Etude de l'influence de la structure des NTC sur l'état de dispersion .. 151

4.3.3 Effet de la concentration en NTC sur la dispersion 157

4.3.4 Conclusion 159

4.4 Préparation de suspensions contenant des NTC longs 160

4.4.1 Phase de pré-dispersion par cycles de gel/dégel..... 161

4.4.2 Evaluation de l'efficacité de la pré-dispersion par cycles de gel/dégel sur la dispersion par ultrasons..... 167

4.4.3 Effet de la nature du tensio-actif sur la dispersion des NTC 171

4.4.4 Effet de la longueur et de l'organisation initiale des NTC sur la dispersion 178

4.5 Conclusion 184

4.6 Références 185

4.1 Introduction et motivations

La phase de mise en suspension des NTC est une étape cruciale dans le procédé de filage par coagulation, puisqu'il est nécessaire que les NTC en suspension soient individualisés, ne formant donc pas d'agglomérats pouvant empêcher l'élaboration en continu de la fibre ou diminuer les propriétés mécaniques et électriques des fibres. L'un des objectifs de ma thèse étant d'étudier l'effet des caractéristiques des NTC sur les propriétés finales des fibres, la mise au point de suspensions contenant des NTC aux caractéristiques variables et le contrôle de leur état de dispersion constituent le fil directeur de ce chapitre. En particulier, le développement d'une méthode de dispersion permettant de limiter la rupture des nanotubes et ainsi d'obtenir des suspensions concentrées et stables de NTC dont la longueur est supérieure à celle couramment reportée dans la littérature (environ 1 µm) s'est avéré indispensable, puisque ce paramètre semble limiter, à l'heure actuelle, certaines propriétés des fibres composites.

Dans ce contexte, la première partie de ce chapitre traite de la réalisation de suspensions aqueuses contenant des NTC courts (inférieur au µm) avec différentes structures (bruts/recuits), diamètres externes (25/40nm) et concentrations (1 et 2 %m). L'évolution de l'état de dispersion et la cinétique de rupture des NTC au cours de la sonification sont investiguées.

La seconde partie de ce chapitre est centrée sur l'obtention de suspensions contenant des NTC longs (> 1 µm) et notamment sur le développement d'une nouvelle méthode de dispersion permettant de limiter la rupture des NTC, tout en réduisant au maximum la quantité d'agglomérats de NTC présents en suspension. L'état de dispersion des nouvelles suspensions ainsi obtenues est également caractérisé.

4.2 Méthodologie de contrôle de l'évolution de l'état de dispersion

Les suspensions présentées dans ce chapitre sont caractérisées à l'issue de chacune des différentes étapes de dispersion. Le contrôle de l'évolution de l'état de dispersion est réalisé à l'aide de deux techniques analytiques : la microscopie optique et la spectroscopie d'absorption UV-visible. La microscopie optique, comme décrite dans le chapitre 2 (*§ 2.5.1*), permet de visualiser la présence des agglomérats de NTC dans la suspension. Au cours des études rapportées dans ce chapitre, trois cas de figure se distinguent : un état de dispersion présentant de gros agglomérats dont la taille est supérieure à 200 µm (*Figure 1a*), un état de dispersion considéré comme correct, affichant uniquement de petits agglomérats en petite quantité et ayant une taille inférieure à 50 µm (*Figure 1b*) et enfin, un état de dispersion très satisfaisant

sans agglomérats visibles en optique (taille < 10 µm) comme représenté sur la *Figure 1c*.

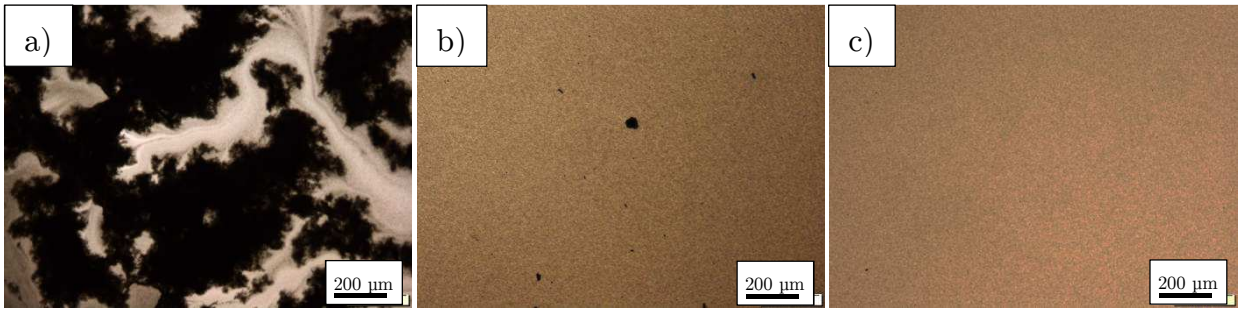


Figure 1. Micrographies de microscopie optique obtenues sur des suspensions de NTC présentant différents états de dispersion : a) avec de gros agglomérats (> 200µm), b) avec de petits agglomérats (<50 µm) et c) sans agglomérats visibles (< 10 µm).

Par ailleurs, les micrographies de microscopie optique sont prises à faible grossissement (50x), car les NTC étant en mouvement dans le liquide, les images à fort grossissement sont floues. Cependant, les observations en continu à l'aide de la camera montrent clairement la présence de NTC individuels dans le liquide.

Le contrôle de l'évolution de l'état de dispersion est également mené par spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet, comme vu au chapitre 2 (*§ 2.5.5*), les NTC absorbent dans l'UV-visible et la concentration en NTC est proportionnelle à l'absorbance selon la loi de Beer-Lambert. En traçant les spectres d'absorbance obtenus sur des suspensions de NTC réalisées suivant différentes durées d'ultrasons comme sur la *Figure 2a*, il est constaté que l'absorbance augmente avec la durée de sonification. D'après *Z.F.Li et al.* [1], la forme d'un spectre d'absorbance est un indicateur de la présence d'un grand nombre d'agglomérats. Dans le cas où les agglomérats ont une taille supérieure à la longueur d'onde du rayonnement UV-visible, ils ne participent pas à l'absorbance de la suspension et le pic situé à 260 nm, correspondant au maximum d'absorption, est grandement diminué. Ainsi la différence d'absorbance entre deux spectres à 260 et 750 nm n'est pas la même selon qu'il y a présence ou non de gros agglomérats. En traçant l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons à 260 et 750 nm il est possible d'observer une différence entre les deux courbes.

Sur la *Figure 2b* qui représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons d'une suspension de cette étude, les deux courbes ne présentent pas de différence significative. Ceci permet de dire que dans l'étude ici présente, l'absorbance est reliée directement à la quantité de NTC individuels et/ou à de très petits agglomérats (< 1 µm) en suspension.

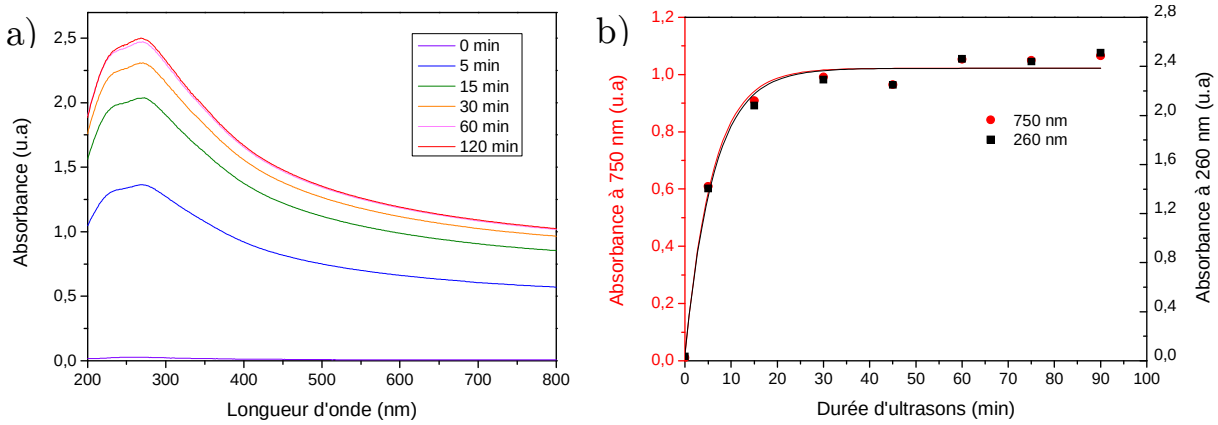


Figure 2. a) Spectres d'absorbance d'une suspension de NTC pour différentes durées d'ultrasons allant de 0 à 120 min. b) Evolution de l'absorbance à 260 et 750 nm fonction de la durée d'ultrasons.

4.3 Préparation de suspensions contenant des NTC courts

Ces suspensions ont été préparées avec des lots de NTC alignés présentés au chapitre 3, ayant une longueur moyenne de 500 µm pour deux diamètres différents (25 et 40 nm) ainsi que deux structures graphitiques différentes (brut et recuit). La longueur souhaitée de NTC en suspension est inférieure à 1 µm, afin de se rapprocher des longueurs reportées dans la littérature et plus particulièrement de celles obtenues au CRPP après dispersion de MWNT commerciaux dont la longueur moyenne reportée en suspension est d'environ 300 nm [2]. Dans cette optique, les NTC ont été dispersés par application d'ultrasons en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2 (*§ 2.3.2*). Dans ce paragraphe la concentration en NTC est fixée à 1 ou 2 %m pour une quantité de tensio-actif (Brij®S20) de 1,2 ou 2,4 %m respectivement.

4.3.1 Etude de l'influence du diamètre des NTC sur l'état de dispersion

Deux suspensions ont été préparées avec des NTC d'un diamètre externe moyen de 25 nm et 40 nm respectivement, pour une concentration en NTC de 1 %m et une concentration en tensio-actif (Brij®S20) de 1,2 %m. L'état de dispersion est suivi par spectroscopie UV-visible et microscopie optique et la longueur des NTC en suspension est mesurée à partir de l'analyse d'images MEB.

4.3.1.1 Evolution de l'état de dispersion

Les observations réalisées par microscopie optique en *Figure 3* montrent une diminution de la taille des agglomérats en fonction de la durée d'ultrasons pour les suspensions contenant des NTC quel que soit leur diamètre. En effet, après 5 min d'ultrasons les deux suspensions présentent un grand nombre d'agglomérats supérieurs à 200 µm alors qu'après 1h de traitement, la quantité d'agglomérats a

considérablement diminué et ces derniers ont une taille comprise entre 100 et 200 µm. A partir de 2 h d'ultrasons, les suspensions atteignent un état de dispersion satisfaisant. Cependant, avec des NTC de diamètre 25 nm une faible quantité d'agglomérats, d'une taille inférieure à 50 µm, est toujours présente. A partir de 4h les deux suspensions ne présentent plus d'agglomérats. Par la suite, l'état de dispersion n'évolue plus et reste le même pour les deux suspensions. L'application d'ultrasons sur une durée de 4h, correspondant à une énergie dissipée de 5400 kJ, permet donc d'obtenir des suspensions ayant un état de dispersion très satisfaisant sans la présence d'agglomérats visibles.

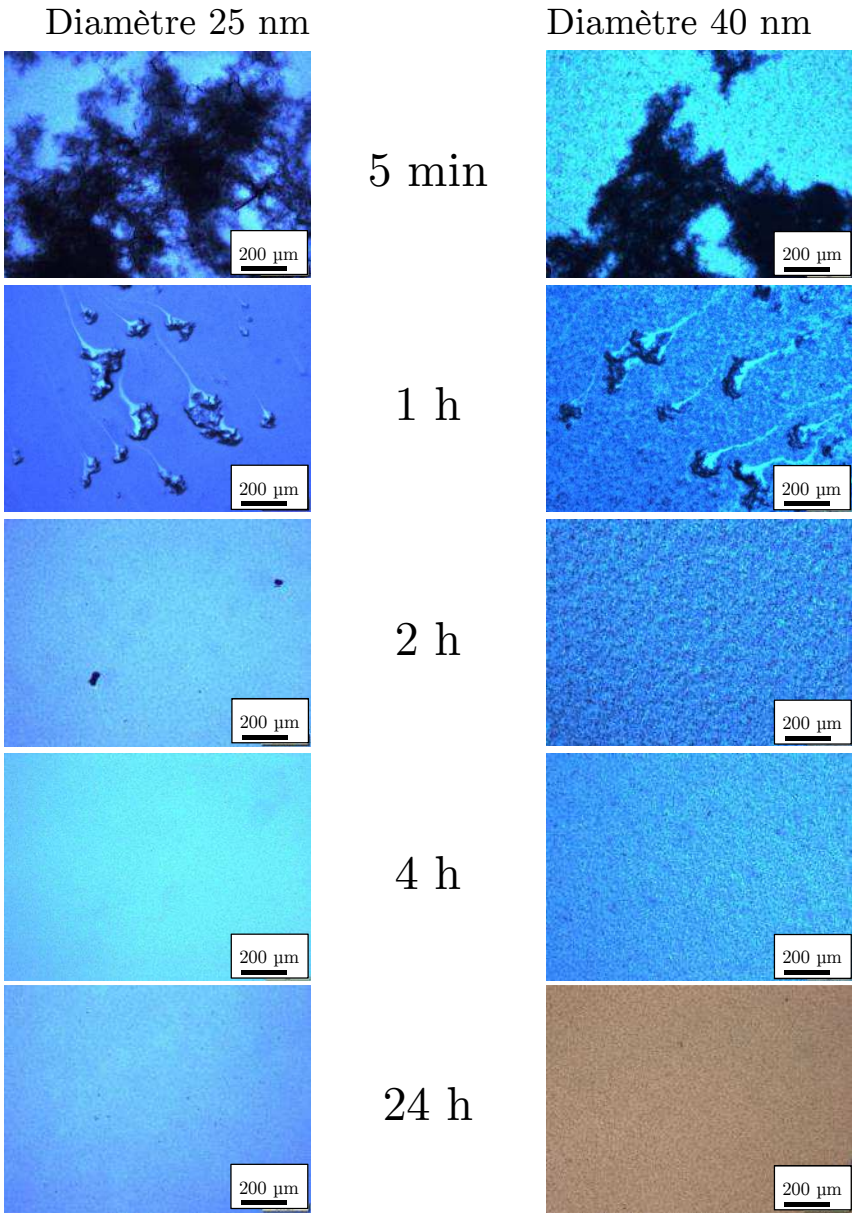


Figure 3. Micrographies de microscopie optique montrant l'évolution de l'état de dispersion en fonction de la durée d'ultrasons pour des suspensions contenant des NTC de diamètre externe 25 et 40 nm.

L'évolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons pour les deux suspensions est représentée sur la *Figure 4a.* L'absorbance augmente rapidement entre 0 et 120 min (2 h ou 2700 kJ) pour ensuite se stabiliser vers une valeur finale aux alentours de 1. Ces courbes traduisent un passage rapide de NTC en suspension durant les deux premières heures puis une stabilisation de la concentration de NTC en suspension. Cette augmentation de l'absorbance se produit au même moment que la réduction de la taille et du nombre d'agglomérats dans la suspension (*Figure 3*). De plus, cette évolution de l'absorbance a déjà été observée par une équipe de l'Université de Eindhoven [3][4] avec une suspension aqueuse contenant des MWNT commerciaux enchevêtrés et du SDS, mais également avec une suspension aqueuse de SWNT/SDS. Ceci semble montrer que l'augmentation rapide de l'absorbance jusqu'à ce qu'elle atteigne une asymptote est indépendante du diamètre des NTC utilisés. Sur la *Figure 4b*, une légère différence est constatée dans l'évolution des deux courbes, ce qui semble montrer une cinétique de passage des NTC en suspension plus rapide pour des NTC de diamètre externe 25 nm (courbe bleue). Ce phénomène a été observé par *M.Clark et al.* [5] en dispersant des MWNT commerciaux ayant un diamètre externe de 20 et 75 nm en milieu aqueux. Les auteurs ont observé que les NTC de fort diamètre (75 nm) possèdent une très faible capacité à être dispersés, comparés à leur homologue de 20 nm. Dans le cas ici présent, le diamètre étant assez proche (25 et 40 nm), il est fort probable que ce phénomène soit minimisé.

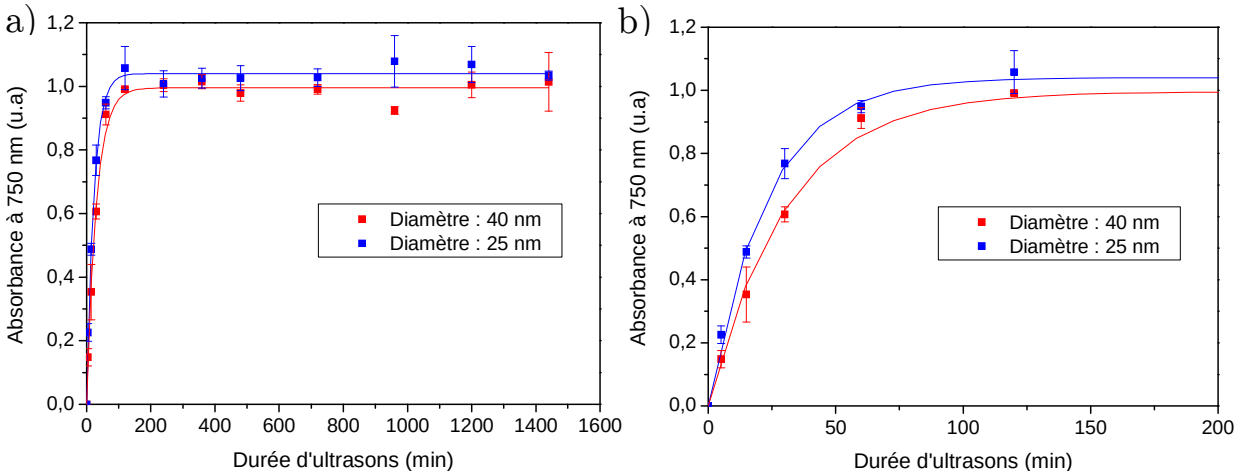


Figure 4. a) Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons pour des suspensions contenant des NTC de diamètre 25 et 40 nm et b) zoom sur la zone située entre 0 et 120 min.

L'évolution de l'absorbance est donc très rapide durant les deux premières heures pour ensuite atteindre une asymptote. Cette évolution se modélise aisément à l'aide d'une fonction de type exponentielle :

$$A = A_{max}(1 - e^{-\frac{t_{US}}{\tau}}) \quad (1)$$

Avec A_{max} l'absorbance maximale, τ la constante de temps et t_{us} la durée d'ultrasons.

Les paramètres de modélisation de la fonction exponentielle sont donnés dans le *Tableau 1.*

Tableau 1. Paramètres de modélisation des courbes d'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons pour des suspensions de NTC de 25 et 40 nm.

Diamètre NTC	A_{max} (u.a)	τ (min)	r^2
25 nm	1,040 ± 0,008	23 ± 1	0,996
40 nm	0,996 ± 0,011	31 ± 2	0,992

Le paramètre A_{max} définit la valeur d'absorbance maximale de la suspension après une certaine durée d'ultrasons (dans le cas présent 2h). La modélisation donne des valeurs de A_{max} très proches pour les suspensions contenant des NTC de diamètre 25 et 40 nm montrant que ces suspensions atteignent une concentration de NTC en suspension similaire. Le paramètre τ est défini mathématiquement comme le temps nécessaire pour atteindre 63 % de la valeur A_{max}. En d'autres termes, τ définit la cinétique de passage des NTC en suspension. Avec des NTC de diamètre 25 nm, cette valeur est de 22 min, alors qu'avec des NTC de 40 nm cette valeur est plus importante soit 31 min. Ceci montre qu'une absorbance représentant 63 % de A_{max} est atteinte plus vite avec des NTC de 25 nm de diamètre.

Il est important de noter que les observations optiques montrent un état de dispersion très satisfaisant au bout de 4 h (240 min) de traitement, alors qu'en spectroscopie UV-visible l'asymptote est atteinte au bout de 200 min. Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité de NTC encore présente sous forme d'agglomérats après 200 min est très faible, cette quantité est probablement inférieure à l'erreur liée au protocole de préparation des cuves.

Pour résumer, la suspension contenant des NTC de 25 nm de diamètre semble montrer une individualisation des NTC sensiblement plus rapide que celle contenant des NTC de diamètre 40 nm. En revanche, après 4 h d'ultrasons les deux suspensions ne présentent plus d'agglomérats et leur état de dispersion est équivalent.

4.3.1.2 Evolution de la longueur des NTC en suspension

Parallèlement à l'étude de l'évolution de l'état de dispersion durant la sonification, le suivi de l'évolution de la longueur des NTC a également été investigué à partir de mesures réalisées sur des micrographies MEB comme représentées sur la *Figure 5.* Cependant, la distribution de la longueur des NTC à des durées courtes d'ultrasons (typiquement dans les premières dizaines de minutes) est légèrement biaisée. En effet, les très longs NTC se retrouvent la plupart du temps sous forme enchevêtrée après séchage de la goutte de suspension diluée sur le substrat (*Figure 5a*) et de ce fait, certains longs NTC ne peuvent être mesurés. Toutefois, après plusieurs heures d'ultrasons, les NTC ont moins tendance à s'enchevêtrer après

séchage du fait de leur longueur plus courte (*Figure 5b*) et la mesure est alors bien plus représentative de la réalité.

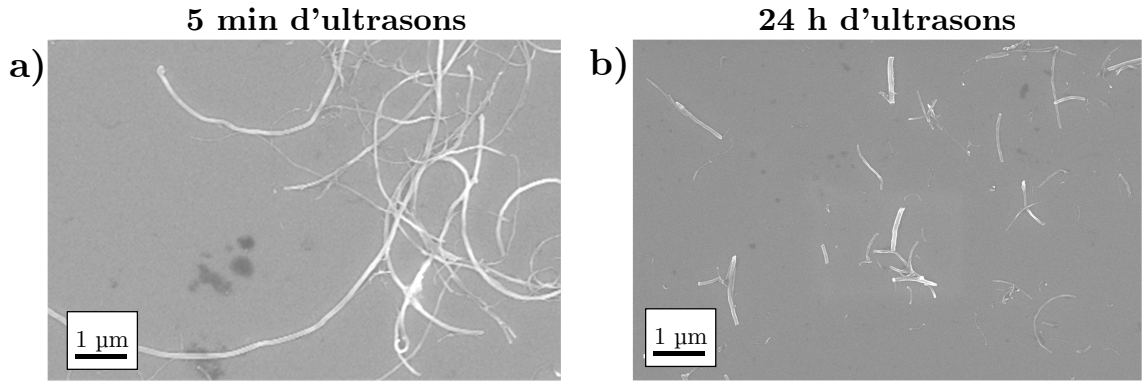


Figure 5. Micrographies MEB de NTC de diamètre externe moyen 40 nm après, a) 5 min et b) 24 h d'ultrasons.

L'évolution de la longueur des NTC en suspension en fonction de la durée d'ultrasons est représentée en *Figure 6a*. Une diminution drastique de la longueur des NTC en suspension est observée entre 0 et 5 min, puisque celle-ci passe de 500 µm à une dizaine de µm. Cette diminution rapide de la longueur s'atténue au bout de 40 min d'ultrasons puis se stabilise lentement par la suite pour atteindre, au bout de 24 h d'ultrasons, une longueur moyenne de 0,69 ± 0,38 µm et 0,76 ± 0,42 µm pour des NTC de diamètre 25 et 40 nm respectivement. Il y a donc deux régimes dans la cinétique de rupture des NTC marquée par un point d'inflexion situé vers 40 min.

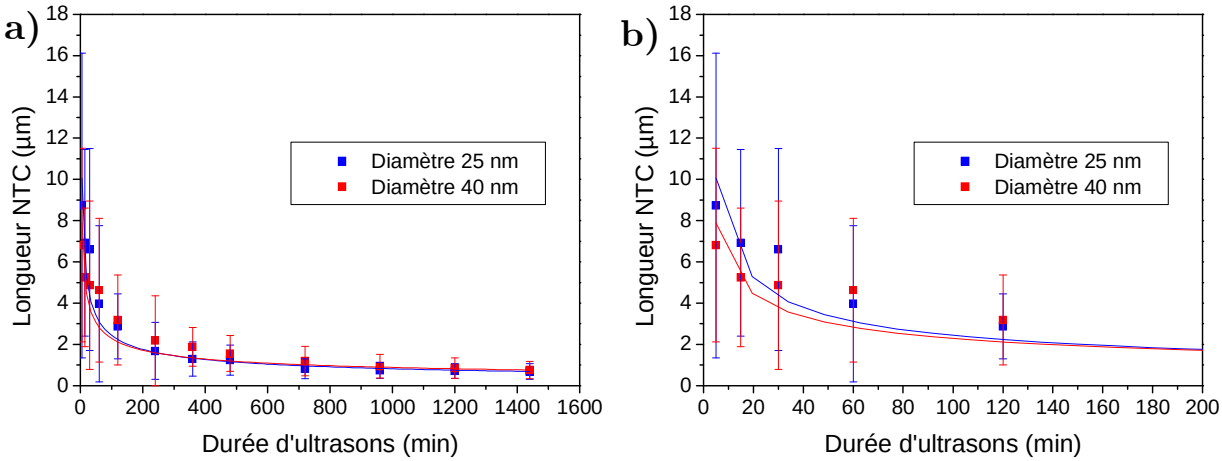


Figure 6. a) Evolution de la longueur moyenne des NTC en suspension en fonction de la durée d'ultrasons pour des diamètres de 25 et 40 nm et b), zoom sur la zone située entre 5 et 200 min d'ultrasons.

L'évolution représentée en *Figure 6a* a déjà été mise en évidence dans la littérature [6][7][8][9], avec une diminution rapide de la longueur durant les premières minutes d'ultrasons puis une diminution lente pour des durées plus importantes. La fonction proposée dans la littérature pour modéliser ce comportement est une loi en puissance de la forme :

$$L = A \cdot t_{US}^{-\alpha} \quad (2)$$

Avec L la longueur des NTC, A un coefficient d'ajustement, t_{us} la durée d'ultrasons et a l'exposant de la loi.

La rupture du NTC est due aux forces de cisaillement radial produites lors de l'implosion de la bulle de cavitation à proximité du NTC [7]. Le modèle de scission proposé pour les NTC est basé sur la scission des polymères qui suit également une loi en puissance [10]. Dans le cas des polymères, la rupture de la chaine a lieu au centre de celle-ci où la force d'élongation due au cisaillement du liquide est maximale. Une étude sur la scission des SWNT par ultrasons [6] met également en avant la rupture des NTC au niveau de leur centre, bien que les auteurs précisent que les défauts structuraux sont des sites préférentiels pour la rupture des NTC.

Concernant la modélisation des valeurs expérimentales de cette étude, une contrainte a dû être ajoutée. En effet, comme précisé précédemment, la mesure de la longueur des NTC pour de longues durées d'ultrasons est plus représentative que celle obtenue pour de faibles durées d'ultrasons. C'est pourquoi, la longueur moyenne modélisée au bout de 1440 min de traitement a été imposée égale à la valeur expérimentale. Les valeurs de l'exposant α dans cette étude sont alors de 0,47 et 0,41 pour des NTC de diamètre 25 et 40 nm respectivement. Les paramètres de modélisation sont donnés dans le *Tableau 2.*

Tableau 2. Paramètres de modélisation de la loi en puissance obtenus pour la cinétique de rupture de NTC.

Diamètre NTC	A	α	r^2
25 nm	21,6	0,47	0,95
40 nm	15,3	0,41	0,94

A.Lucas et al. [7] ont calculé un exposant de 0,21 en utilisant des MWNT commerciaux enchevêtrés de diamètre externe 10 nm. *B.Ruan and Jacobi* [9] ont également calculé un exposant de 0,248 avec des MWNT commerciaux enchevêtrés de diamètre compris entre 10 et 30 nm. Par ailleurs, *F.Hennrich et al.* [6] ont obtenu un exposant de 0,5 en utilisant des SWNT HiPCo avec un diamètre d'environ 1 nm. *G.Pagani et al.* [11], à travers une étude de modélisation, ont essayé d'apporter des réponses concernant le mécanisme de scission des NTC. Les auteurs ont mis en avant deux mécanismes qui dépendent de la longueur des NTC. Durant la croissance de la bulle de cavitation, les NTC sont tangents à celle-ci. En revanche, lors de l'implosion les NTC longs (3 µm) restent tangents et vont se courber jusqu'à rupture, alors que les NTC courts (< 1 µm) vont se positionner radialement et se rompre par élongation. Ainsi la longueur des NTC décroit avec une loi en puissance mais l'exposant α vaut 0,205-0,25 pour des NTC longs et 0,41-0,5 pour des NTC courts, bien que les deux mécanismes puissent coexister. Dans le cas de l'étude ici présente, l'exposant α est proche de 0,5 ce qui semble signifier que les NTC suivent un modèle

de scission correspondant aux NTC courts. En modélisant la cinétique de rupture sans imposer de contrainte, α vaut 0,3, soit plus proche de 0,25, mais le modèle ne passe pas correctement par les points expérimentaux obtenus pour de faibles durées d'ultrasons. Cette observation semble montrer que l'exposant α dépend effectivement bien de la longueur des NTC.

Compte tenu du grand écart-type des points expérimentaux et des valeurs assez proches de l'exposant α, il n'y a pas de différence significative dans l'évolution de la longueur pour des NTC de 25 et 40 nm de diamètre.

4.3.1.3 Conclusion

Les suspensions réalisées par dispersion aux ultrasons de NTC de diamètre 25 et 40 nm suivent la même cinétique de dispersion avec un état de dispersion très satisfaisant atteint au bout de 4 h d'ultrasons, correspondant à une énergie totale de 5400 kJ. Toutefois, la modélisation de l'évolution de l'absorbance au cours de la sonification a montré une cinétique d'incorporation des NTC en suspension légèrement plus rapide pour des NTC de diamètre 25 nm que pour des NTC de diamètre 40 nm. La rupture des NTC au cours de la sonification suit une loi en puissance avec une évolution similaire pour les NTC de diamètre 25 et 40 nm. Il est important de noter que la rupture des NTC est très rapide durant les 40 premières minutes de dispersion. Il en va de même avec la cinétique d'incorporation des NTC en suspension qui est également très rapide au cours de la première heure. Ces observations semblent montrer que ces deux phénomènes (rupture des NTC et incorporation des NTC en suspension) se produisent simultanément. Il n'est cependant pas possible de déterminer si le NTC passe en suspension avant d'être rompu ou si c'est la rupture du NTC dans le tapis qui permet son individualisation et son incorporation dans le milieu liquide. En résumé, l'objectif final était d'obtenir des longueurs de NTC en suspension les plus proches de celles reportées dans l'état de l'art (soit environ 1 µm). Après 24 h d'ultrasons il a donc été possible d'obtenir des longueurs de NTC en suspension de 0,69 ± 0,38 µm et 0,76 ± 0,42 µm pour des NTC de diamètre de 25 et 40 nm respectivement.

4.3.2 Etude de l'influence de la structure des NTC sur l'état de dispersion

Cette partie traitera de l'effet de la structure des NTC sur l'évolution de l'état de dispersion ainsi que sur la cinétique de rupture des NTC, pour des diamètres de 25 et 40 nm. Deux types de tapis de NTC ont été utilisés : des tapis bruts de synthèse et des tapis ayant subi un post traitement de recuit thermique haute température sous Ar à 2000 °C (*cf chapitre 3 § 3.3.3*).

4.3.2.1 Evolution de l'état de dispersion

NTC avec un diamètre de 25 nm

La *Figure 7* représente l'état de dispersion à différentes durées d'ultrasons pour des NTC bruts et recuits d'un diamètre externe de 25 nm. Comme vu précédemment, la taille des agglomérats de NTC et leur nombre diminuent durant la sonification. Après 2 h d'ultrasons, l'état de dispersion est correct pour les deux suspensions mais présente encore des agglomérats d'une taille d'environ 50 µm. A partir de 4h d'ultrasons, l'état de dispersion est très satisfaisant et aucun agglomérat d'une taille supérieure à 10 µm n'est observé. A l'issue de durées d'ultrasons plus importantes (> 4 h), l'état de dispersion reste inchangé pour les deux suspensions. Ces observations montrent un état de dispersion satisfaisant au bout de 4 h d'ultrasons (5400 kJ) pour les suspensions contenant des NTC bruts et recuits de diamètre 25 nm.

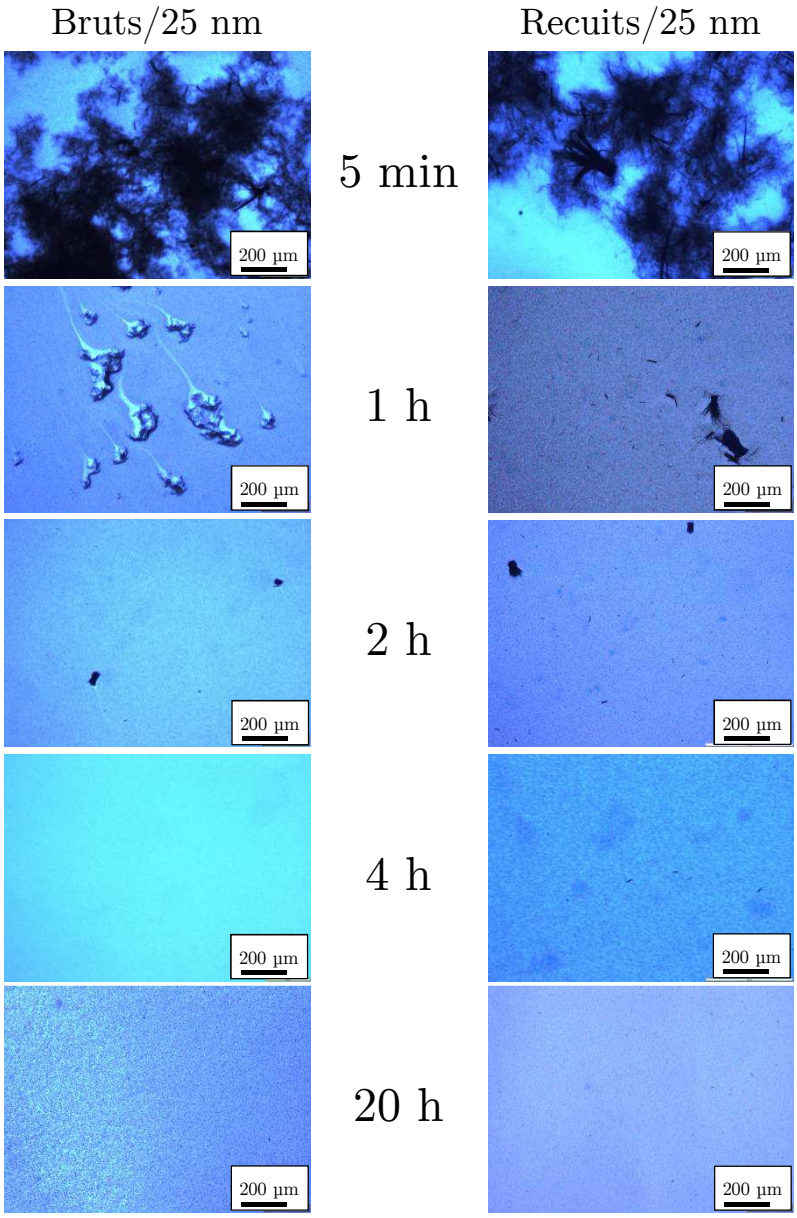


Figure 7. Micrographies de microscopie optique montrant l'évolution de l'état de dispersion en fonction de la durée d'ultrasons pour des suspensions contenant des NTC bruts et recuits de diamètre 25 nm.

Concernant les analyses par spectroscopie UV-visible, l'évolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons est représentée en *Figure 8a*. L'absorbance augmente rapidement durant les deux premières heures d'ultrasons pour ensuite se stabiliser vers une asymptote au bout de 200 min de traitement.

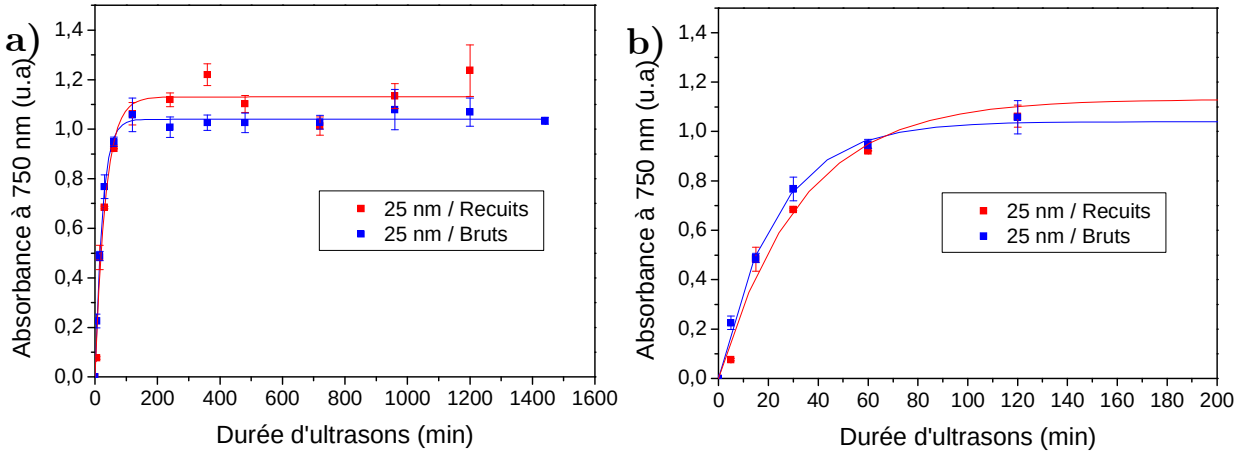


Figure 8. a) Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons pour des suspensions préparées avec des NTC bruts et recuits de diamètre 25 nm. b) Zoom de la zone située entre 0 et 200 min.

Comme précédemment, l'évolution de l'absorbance est modélisée à partir de l'équation (1) et les paramètres de modélisation déterminés sont reportés dans le *Tableau 3*.

Tableau 3. Paramètres de modélisation de l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons.

Structure NTC	A_{max} (u.a)	τ (min)	r^2
bruts	1,040 ± 0,008	23 ± 1	0,996
recuits	1,13 ± 0,02	33 ± 4	0,97

La valeur de l'asymptote modélisée n'est pas égale pour les deux suspensions. En effet, pour la suspension contenant des NTC bruts l'ensemble des points expérimentaux est très proche de l'asymptote modélisée, alors que pour la suspension contenant des NTC recuits, les points sont bien plus éloignés du modèle expliquant le plus faible coefficient de régression (0,97). Au vu des observations par microscopie optique qui ne montrent pas une différence significative dans l'état de dispersion, il est fort probable que ces erreurs proviennent soit du protocole d'échantillonnage, soit du prélèvement de la suspension, soit de la préparation des cuves d'absorbance UV-visible.

Concernant la cinétique de passage des NTC en suspension, la modélisation donne une constante de temps légèrement plus importante pour la suspension contenant des NTC recuits, ce qui semble signifier que les NTC bruts se dispersent légèrement plus facilement que les recuits. Cependant, la différence entre les deux courbes est très faible (*Figure 8b*).

NTC avec un diamètre de 40 nm

La *Figure 9* représente l'évolution de l'état de dispersion en fonction de la durée d'ultrasons. Après 2 h de sonification, la suspension contenant des NTC bruts présente un état de dispersion correct alors que pour la suspension contenant des NTC recuits, il reste encore beaucoup d'agglomérats dont la taille peut atteindre plus de 100 µm. A partir de 4 h d'ultrasons la suspension contenant des NTC bruts présente un état de dispersion très satisfaisant, alors que la suspension contenant des NTC recuits montre la persistance d'un grand nombre d'agglomérats en suspension. Ces agglomérats ont pu être observés par MEB à partir d'une goutte diluée de suspension après 8 h d'ultrasons et sont représentés sur la *Figure 9.* Il s'agit de morceaux de tapis de NTC alignés d'une trentaine de µm de long, bien qu'il en existe probablement des plus grands au vu des clichés de microscopie optique. Le fait d'avoir pu les observer après dilution montre qu'ils sont présents en très grand nombre dans la suspension initiale, car aucun agglomérat n'a pu être observé après dilution pour les suspensions contenant des NTC bruts.

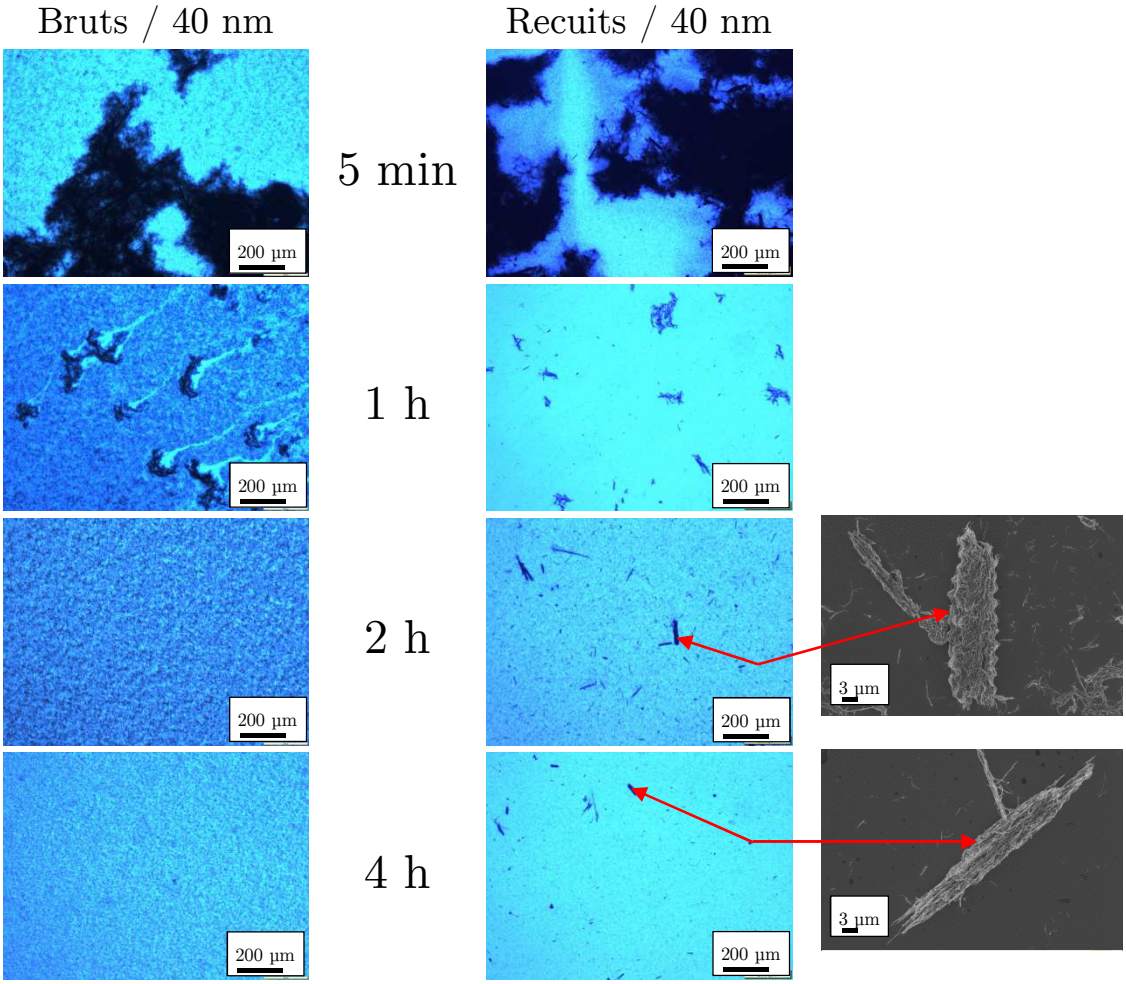


Figure 9. Micrographies de microscopie optique montrant l'évolution de l'état de dispersion en fonction de la durée d'ultrasons de suspensions préparées avec des NTC bruts et recuits de diamètre 40 nm. Micrographies MEB montrant des agglomérats de NTC encore alignés dans la suspension contenant des NTC recuits de diamètre 40 nm.

Le suivi de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons, représenté en *Figure 10*, montre clairement une différence significative dans la cinétique de passage des NTC en suspension.

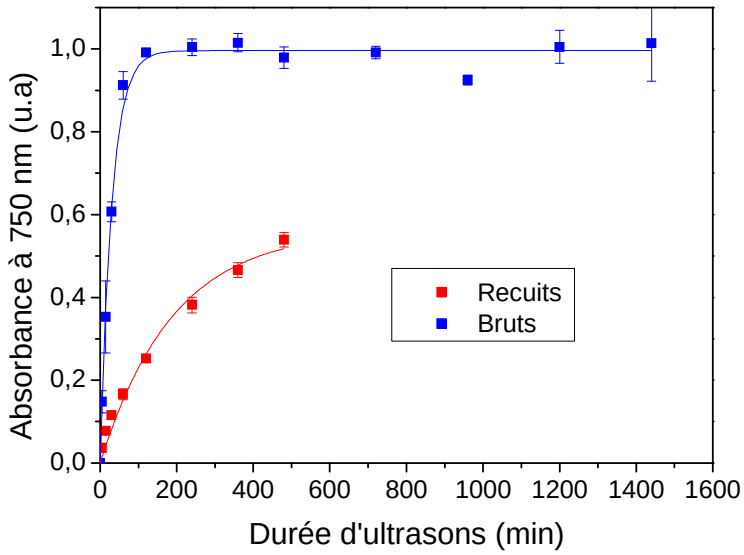


Figure 10. Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons pour des suspensions préparées avec des NTC bruts et recuits de diamètre 40 nm.

En effet, après modélisation, la constante de temps pour la suspension contenant des NTC recuits est de 191 min (*Tableau 4*), soit six fois supérieure à celle de son homologue contenant des NTC bruts. Concernant l'asymptote, après 8 h d'ultrasons, sa valeur est d'environ 1 pour la suspension contenant des NTC bruts alors qu'avec la suspension contenant des NTC recuits l'absorbance n'est que de 0,56, soit presque deux fois moins importante et le plateau ne semble toujours pas atteint au bout de 8 h de traitement. Cela signifie que la moitié des NTC est encore sous forme d'agglomérats comme observé sur les micrographies MEB de la *Figure 9*.

Tableau 4. Paramètres de modélisation de l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons pour des NTC bruts et recuits de diamètre 40 nm.

Structure des NTC	A_{max} (u.a)	τ (min)	r^2
Bruts	0,996 ± 0,011	31 ± 2	0,992
Recuits	0,56 ± 0,04	191 ± 30	0,98

J.H.Kim et al. ont étudié la dispersion de SWNT recuits à 2300 °C. Les auteurs ont reporté que les SWNT bruts se dispersent mieux que les SWNT recuits dans une solution aqueuse d'ADN. Ils ont également procédé à un calcul théorique de l'énergie de liaison entre l'ADN et le SWNT. Il en ressort que l'énergie de liaison est la plus importante dans le cas de SWNT défectueux. Il y a donc une modification de la chimie de surface des NTC et donc des interactions avec la molécule. Par ailleurs, *Strano et al.* [12] ont proposé un modèle de séparation des NTC durant la dispersion

basé sur l'effeuillage de ces derniers par progression du tensio-actif entre deux NTC jusqu'à leur individualisation. Si l'interaction entre le tensio-actif et le NTC recuit est moins importante il est possible que le tensio-actif progresse plus difficilement entre deux NTC. Cette explication pourrait justifier la présence des petits ensembles de NTC alignés observée par MEB sur la *Figure 9.* Cependant, les suspensions contenant des NTC bruts et recuits de diamètre 25 nm ont une évolution de l'état de dispersion très similaire. Il y a donc un autre effet conduisant à cette mauvaise dispersion. L'hypothèse proposée est associée à la différence de propreté de surface des NTC présentant un diamètre de 40 nm comparativement aux NTC présentant un diamètre de 25 nm (*cf chapitre 3, § 3.3.1*). En effet, la présence d'un plus grand nombre de particules métalliques encapsulées par du carbone à la surface des NTC bruts de diamètre 40 nm, pourrait induire pendant le recuit une cohésion entre NTC plus importante liée à une meilleure structuration des particules encapsulées, limitant ainsi pendant la dispersion l'individualisation des NTC qui reste sous forme de faisceaux de NTC alignés.

4.3.2.2 Evolution de la longueur des NTC en suspension

NTC avec un diamètre de 25 nm

L'évolution de la longueur des NTC bruts et recuits de diamètre 25 nm en suspension suivant la durée de traitement US est représentée sur la *Figure 11.* La diminution de la longueur des NTC est similaire pour les deux suspensions, conduisant à une longueur de 0,69 ±0,38 µm, après 24h d'ultrasons, pour des NTC bruts et une longueur de 0,68 ± 0,34 µm, après 20h d'ultrasons, pour des NTC recuits. Il existe cependant un faible écart de longueur aux faibles durées d'ultrasons, qui disparait après 60 min. Dans le cas de NTC bruts et recuits l'exposant α vaut 0,47 et 0,53 respectivement.

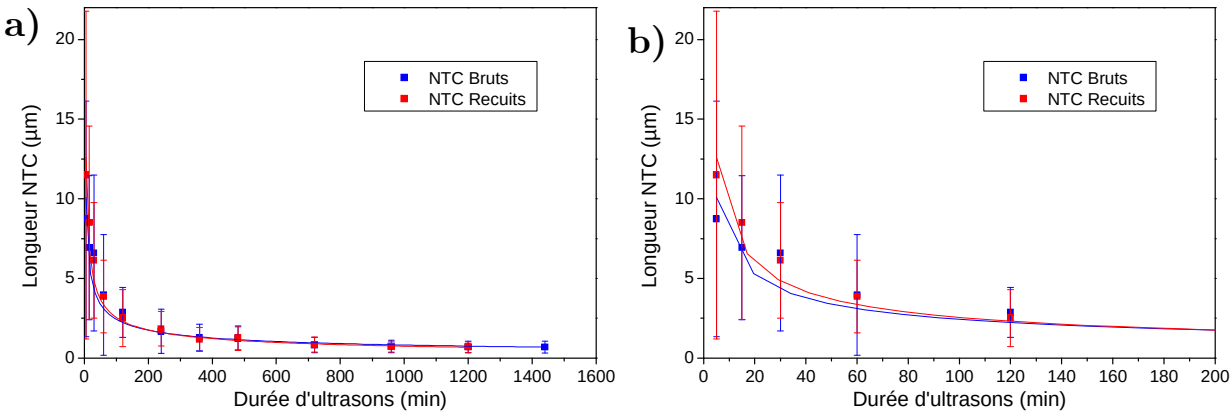


Figure 11. a) Evolution de la longueur en fonction de la durée d'ultrasons pour des NTC bruts et recuits avec un diamètre de 25 nm et b) zoom sur la zone située entre 5 et 200 min d'ultrasons.

L'évolution de la longueur a été modélisée de la même façon que précédemment à partir de l'équation (2). Les paramètres de modélisation sont donnés

dans le *Tableau 5*. Dans le cas de NTC bruts et recuits l'exposant α vaut 0,47 et 0,53 respectivement.

Tableau 5. Paramètres de modélisation de l'évolution de la longueur des NTC en fonction de la durée d'ultrasons pour des NTC de 25 nm de diamètre.

Structure des NTC	*A*	α	r^2
Bruts	21,6	0,47	0,95
Recuits	29,6	0,53	0,98

Le comportement durant la scission des NTC semble similaire pour les deux suspensions, bien qu'il soit fort probable qu'une réelle différence subsiste en ces deux types de NTC. En effet, la force de dislocation des NTC est définie par l'équation suivante [7] : $F = \sigma\pi\frac{d^2}{4}$, avec σ la contrainte à la rupture du NTC et d son diamètre. Un NTC recuit présente une contrainte à la rupture plus importante [13] et de ce fait une force de dislocation plus importante. Cependant, il semble que la force de cisaillement générée par la cavitation soit bien supérieure à la force de dislocation des NTC bruts et recuits masquant l'observation de cette différence.

NTC avec un diamètre de 40 nm

La cinétique de rupture n'a pas été suivie pour la suspension contenant des NTC recuits, du fait des observations par microscopie optique et spectroscopie UV-visible qui ont montré une très mauvaise dispersion de ces NTC. Cependant, la longueur moyenne à 8 h d'ultrasons a été mesurée et est égale à 1,73 ± 1,09 µm. Cette valeur semble légèrement plus importante que pour des NTC bruts (1,56 ± 0,89 µm). Cette légère différence peut être expliquée, comme précédemment, par le fait que les propriétés mécaniques des NTC recuits sont légèrement supérieures à celles des NTC bruts [13].

4.3.3 Effet de la concentration en NTC sur la dispersion

Afin de disposer de fibres contenant une forte concentration en NTC nécessaire à l'emploi de ces suspensions pour le procédé de coulage/coagulation, il peut être nécessaire de préparer des suspensions contenant une concentration supérieure à 1 %m de NTC. C'est pourquoi, cette partie traite de la préparation de suspensions contenant 2 %m de NTC.

La *Figure 12* représente l'évolution de l'état de dispersion en fonction de la durée d'ultrasons pour deux concentrations de NTC. Il semble que 8 h d'ultrasons soient nécessaires pour avoir un état de dispersion très satisfaisant avec la suspension contenant 2 %m de NTC alors qu'avec 1 %m la durée nécessaire à l'obtention d'un très bon état de dispersion est réduite à 4 h, comme vu précédemment. La durée

d'ultrasons semble avoir été doublée, ce qui montre une proportionnalité entre l'énergie nécessaire à l'individualisation des NTC et leur concentration initiale.

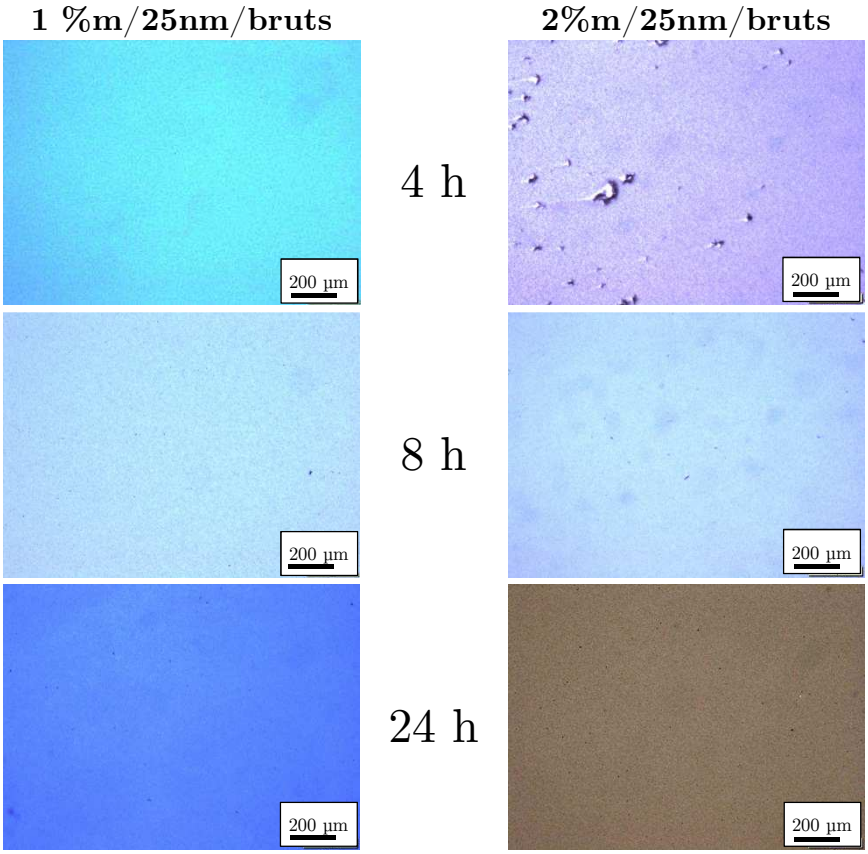


Figure 12. Micrographies de microscopie optique montrant l'état de dispersion en fonction de la durée d'ultrasons pour des suspensions contenant 1 et 2 %m de NTC.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons est représentée en *Figure 13*. L'augmentation de l'absorbance jusqu'à l'asymptote est moins rapide avec la suspension contenant 2 %m de NTC. La durée nécessaire pour atteindre l'asymptote est de 200 min et 800 min pour des suspensions contenant 1 %m et 2 %m respectivement. Les observations par microscopie optique montrent un état de dispersion très satisfaisant en 8 h (480 min) alors que les analyses par spectroscopie UV-visible montrent une concentration maximale atteinte en 800 min (environ 13 h), ce qui signifie qu'en 8 h d'ultrasons des agglomérats sont encore présents. En revanche, aucun agglomérat n'a été observé par microscopie optique pour des durées comprises entre 10 et 24 h.

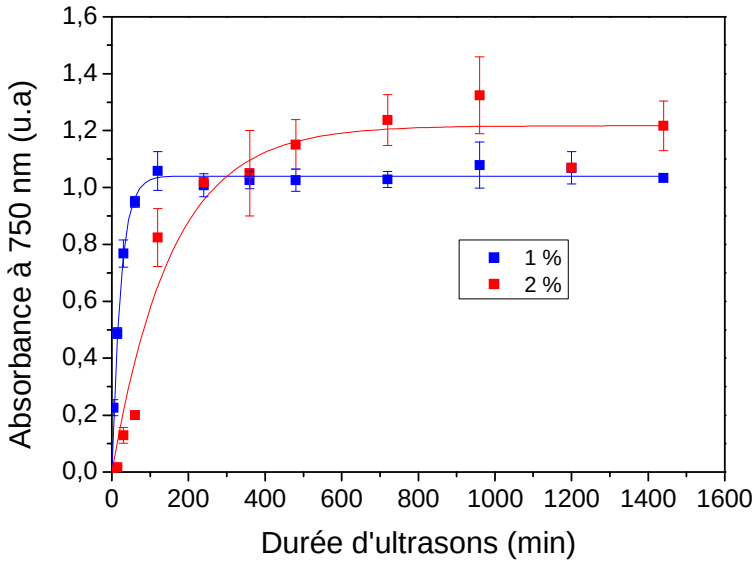


Figure 13. Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons pour des suspensions contenant 1 et 2 %m de NTC bruts de diamètre 25 nm.

La valeur de l'absorbance maximale semble également différente. Cependant, pour la suspension contenant 1 %m de NTC cette valeur reste relativement stable une fois atteinte. Par ailleurs, la suspension contenant 2 %m de NTC montre une grande disparité des points probablement liée à des prélèvements non homogènes dans la suspension.

Concernant la longueur moyenne des NTC en suspension, elle n'a pas été mesurée pour tous les prélèvements mais uniquement à partir de 12 h. La longueur est de 1,10 ± 0,66 µm et 0,73 ± 0,45 µm pour des durées de traitement d'ultrasons de 12 et 24 h respectivement.

D'autres suspensions contenant 2 %m de NTC ont également été préparées, mais avec des NTC bruts de diamètre 40 nm et des NTC recuits de diamètre 25 nm. Leur comportement lors de la dispersion est similaire à la suspension présentée ici, avec une durée d'ultrasons nécessaire à l'obtention d'un état de dispersion sans agglomérat de 8 h. Les longueurs moyennes de l'ensemble des suspensions à 2 %m sont d'environ 0,7 µm après 24 h d'ultrasons.

4.3.4 Conclusion

L'objectif de cette partie était de préparer des suspensions très bien dispersées contenant des NTC courts, mais également d'étudier l'effet du diamètre et de la structure des NTC sur leur capacité à être dispersés. Il a été montré que la diminution de la présence d'agglomérats de NTC au cours de la sonification était reliée directement à l'augmentation de l'absorbance UV-visible de la suspension, qui suit une loi exponentielle. Il est possible de caractériser une suspension par une constante de temps τ et une absorbance A_{max} décrivant une cinétique de passage des NTC en suspension jusqu'à une concentration finale limite. Le diamètre semble

légèrement influencer la dispersion, puisque la cinétique de passage des NTC de diamètre 25 nm en suspension est légèrement plus importante que celle de NTC de diamètre 40 nm. Les NTC bruts de diamètre 25 nm présentent également une cinétique de passage en suspension sensiblement plus marquée que leurs homologues recuits. Il a été observé que les NTC recuits de diamètre 40 nm se dispersent moins facilement que des NTC bruts. Ceci pourrait provenir de plus fortes interactions entre NTC dans un tapis recuit conduisant à des forces cohésives intertubes plus importantes. Concernant la cinétique de rupture des NTC, elle suit une loi en puissance et est sensiblement similaire pour l'ensemble des suspensions, quels que soient la structure et le diamètre des NTC. Ceci peut s'expliquer par le fait que les forces de cisaillement dues à la cavitation sont bien supérieures aux forces de dislocation des NTC, qui peuvent néanmoins être différentes selon les caractéristiques des NTC mais restent toujours inférieures aux forces de cisaillement induites par la cavitation. Finalement, plusieurs suspensions contenant 1 et 2 %m de NTC d'une longueur moyenne d'environ 0,7 µm ont été préparées. Les caractéristiques de ces suspensions qui seront utilisées pour l'élaboration des fibres par voie humide (voir chapitre 5) sont données dans le *Tableau 6.* Les histogrammes de distribution en longueur sont présentés en *Annexe 2.*

Tableau 6. Récapitulatif des caractéristiques des suspensions contenant des NTC courts.

	Disp 1	Disp 2	Disp 3	Disp 4	Disp 5	Disp 6
Diamètre	25 nm	25 nm	40 nm	40 nm	25 nm	25 nm
Structure	Brut	Recuit	Brut	Brut	Brut	Recuit
Concentration NTC	1 %m	1 %m	1 %m	2 %m	2 %m	2 %m
Longueur (µm)	0,69 ± 0,38	0,68 ± 0,34	0,76 ± 0,42	0,71 ± 0,50	0,73 ± 0,45	0,74 ±0,34

4.4 Préparation de suspensions contenant des NTC longs

La réalisation de suspensions contenant des NTC courts est relativement facile de mise en œuvre, puisqu'elle consiste à appliquer des ultrasons, sans limitation de durée, jusqu'à obtention d'un état de dispersion très satisfaisant et d'une longueur de NTC inférieure à 1 µm. Cependant, pour conserver une longueur de NTC la plus importante possible et tirer parti de l'arrangement verticalement alignés des NTC, il faut considérablement réduire la durée d'ultrasons ou agir en amont de la phase de dispersion par les ultrasons sur les tapis de NTC eux-mêmes tout en conservant un état de dispersion correct. L'ajout d'une phase de pré-dispersion dans le but de réduire la taille des agglomérats de NTC, et donc de faciliter la dispersion de ces derniers, a déjà été reporté avec succès dans la littérature [14] à l'aide de moyens mécaniques, tel que le broyage. Cependant, comme mentionné au chapitre 1 le

broyage génère beaucoup de défauts structuraux sur les NTC ainsi que leur rupture [15]. Par ailleurs, les NTC les plus couramment utilisés pour les études relatives à leur dispersion sont initialement présents sous forme enchevêtrée et présentent souvent une plus grande quantité de défauts. Il est donc intéressant d'utiliser les NTC verticalement alignés puisqu'ils présentent une meilleure qualité structurale et une morphologie plus à même de faciliter leur dispersion dans différents milieux [1]. Il est donc nécessaire de développer un nouveau procédé de pré-dispersion qui n'utilise pas de moyen mécanique déstructurant comme le broyage et qui tire parti de l'alignement initial des NTC pour obtenir à l'issue de la phase de dispersion finale des suspensions stables contenant des NTC dont la longueur est bien supérieure au micron, dans des concentrations compatibles avec les procédés d'élaboration de matériaux composites pour lesquelles elles sont préparées.

4.4.1 Phase de pré-dispersion par cycles de gel/dégel

Afin de tirer parti de l'alignement initial des NTC et plus particulièrement de l'espace intertubes, compris entre 80-100 nm, l'approche novatrice envisagée consiste à remplir cet espace par de l'eau et à la geler pour augmenter son volume dans le but d'éloigner les NTC les uns des autres en profitant des propriétés remarquables d'expansion volumique de l'eau gelée (paradoxe de l'eau). La phase de pré-dispersion va donc consister à faire pénétrer de l'eau dans l'espace intertubes du tapis et à réaliser des cycles de gel/dégel afin d'étudier leur influence sur l'évolution de l'état de dispersion des tapis de NTC.

Dans un premier temps, 1 %m de sel de bile est mis en solution dans de l'eau ultra pure, puis celle-ci est agitée avec un barreau aimanté pour bien homogénéiser le tensio-actif dans l'eau. Dans un second temps, 0,5 %m de morceaux de tapis de NTC (Ø : 25 nm, $L_{initiale}$: 500 µm) est mis en suspension dans le mélange eau/tensio-actif. Ensuite, la suspension est placée sous une cloche en verre et un vide primaire est réalisé (environ 50 mbar) afin de dégazer les morceaux de tapis de NTC, mais surtout de permettre à l'eau de pénétrer dans les espaces intertubes du tapis. L'arrêt du pompage est réalisé lorsque les bulles macroscopiques ont arrêté de s'échapper du tapis. La suspension est ensuite plongée dans l'azote liquide (-196 °C) jusqu'à solidification complète de l'eau (environ 2 min pour un volume de 50 ml). Cette étape constitue une phase de gel de la suspension.

Le flacon contenant la suspension est ensuite rapidement plongé dans de l'eau à température ambiante pendant 15 s, puis placé dans une étuve chauffée à 100 °C pour accélérer le processus de retour à l'état liquide. L'ensemble de ces étapes représente un cycle de gel/dégel. De plus, tous les trois cycles de gel/dégel un nouveau pompage sous vide est effectué pour retirer les éventuelles bulles d'air encore emprisonnées dans le tapis.

La coloration du surnageant et le volume occupé par les morceaux de tapis au fond du flacon contenant de la suspension sont observés au cours des cycles et le résultat est représenté en *Figure 14*. Un noircissement progressif de la suspension est observé entre 0 et 16 cycles ce qui indique un passage en suspension d'une fraction des NTC. De plus, la flèche rouge sur la *Figure 14* montre une augmentation du volume occupé par les morceaux de tapis de NTC au fond du récipient au cours des cycles. Cela laisse supposer que l'enchaînement des cycles gel/dégel entraine une augmentation de l'espace disponible entre les NTC au sein des tapis de NTC.

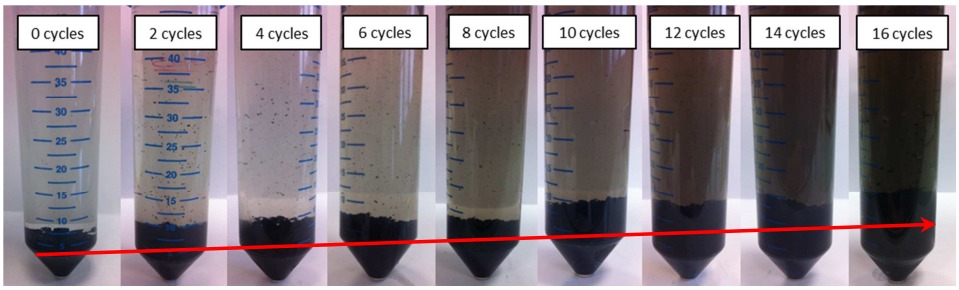


Figure 14. Photos de l'évolution la suspension contenant les NTC, réalisées de 0 à 16 cycles (tous les 2 cycles).

Dans un premier temps le surnagent va être caractérisé afin d'avoir une information sur la quantité et la morphologie des NTC en suspension. *La Figure 15a* représente l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre de cycles de gel/dégel.

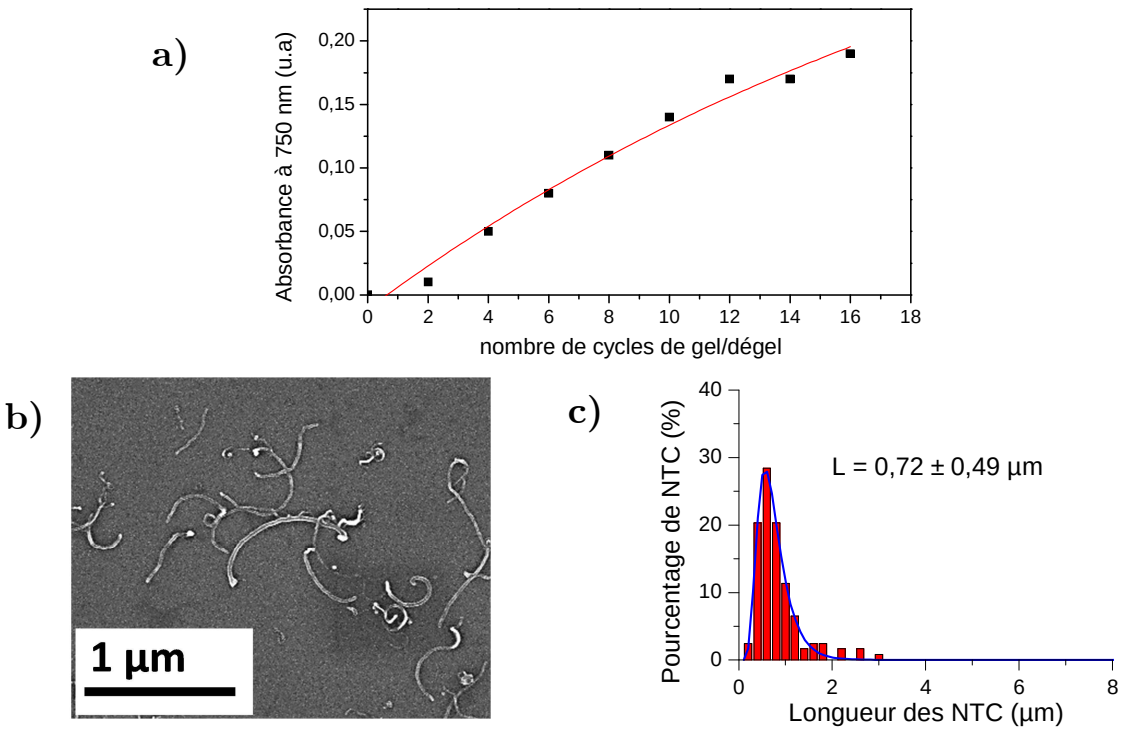


Figure 15 a) Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction du nombre de cycles de gel/dégel du surnagent dilué 15 fois, b) micrographie MEB des NTC issus d'une goutte diluée de surnagent séchée sur un substrat de Si et c) distribution en longueur des NTC présents dans le surnagent au bout de 16 cycles.

Cette absorbance augmente entre 2 et 16 cycles traduisant un passage des NTC en suspension. La micrographie MEB en *Figure 15b* montre des NTC individuels sans la présence d'agglomérats après 16 cycles. En traçant la distribution en longueur de ces NTC (*Figure 15c*), la longueur moyenne en suspension est de 0,72 ± 0,49 µm. Ces résultats montrent que les NTC en suspension sont individualisés et que leur longueur est inférieure à 1 µm. Cependant, en comparant la valeur de l'absorbance d'une suspension totalement dispersée et celle du surnagent après 16 cycles, tout en tenant compte du facteur de dilution utilisé, la quantité du NTC en suspension représente au final moins de 1 % de la quantité totale. Ceci veut dire que la quantité de NTC rompus à l'issue de ces cycles de gel/dégel est négligeable mais tout de même présente.

L'évolution de la taille des morceaux de tapis au cours des cycles de gel/dégel a également été analysée par observation en microscopie optique. Les résultats sont représentés en *Figure 16,* et montrent une réduction de la taille des morceaux de tapis entre 8 et 16 cycles.

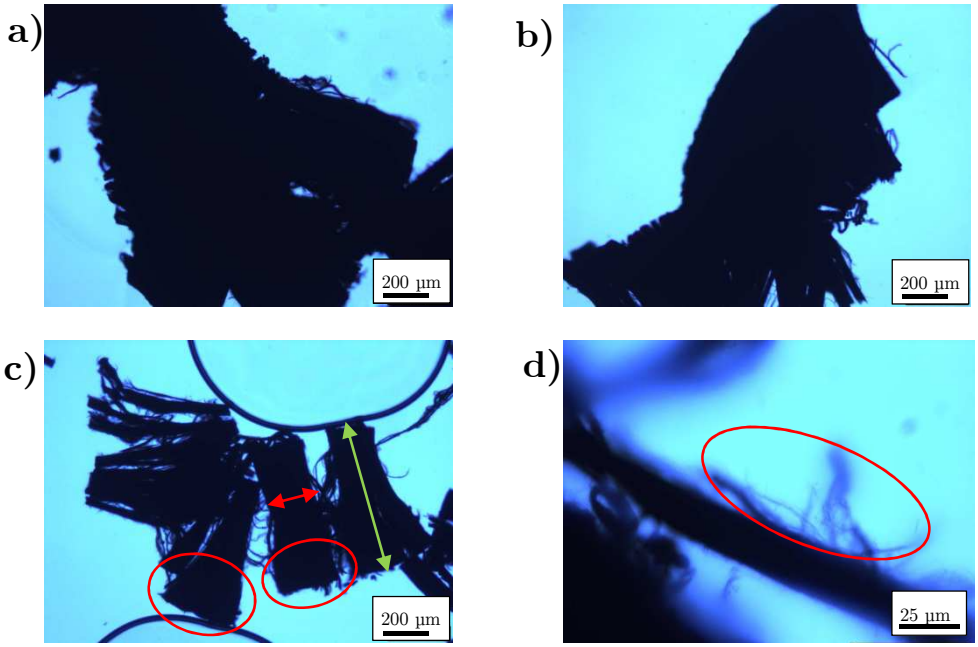


Figure 16. Micrographies de microscopie optique de morceaux de tapis, a) et b) après 8 cycles et c-d) après 16 cycles.

En effet, après 8 cycles ces morceaux (initialement de quelques mm à 1 cm) possèdent une taille de plusieurs centaines de µm (*Figure 16a et b*) alors qu'après 16 cycles, les morceaux de tapis présentent une largeur de l'ordre de 200 µm, définie par la flèche rouge sur la *Figure 16c*. Par ailleurs, les observations par microscopie optique n'ont pas montré d'évolution significative de la taille des morceaux entre 14 et 16 cycles. A cette réduction de la taille des morceaux de tapis, s'ajoute également une augmentation du volume d'une partie des extrémités de tapis de NTC représentée par les cercles rouges sur la *Figure 16c*. Un « effeuillage » latéral des

tapis de NTC est également visible et représenté par le cercle rouge sur la *Figure 16d.* L'épaisseur des morceaux de tapis, définie par la flèche verte sur la *Figure 16c*, est d'environ 500 µm, ce qui laisse supposer que les morceaux de tapis n'ont pas subi de rupture selon la longueur de NTC après 16 cycles.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la morphologie exacte de ces morceaux de tapis après plusieurs cycles de gel/dégel, des observations par MEB ont été réalisées. La micrographie MEB réalisée sur des morceaux de tapis séchés après 16 cycles représentée en *Figure 17a* correspond à des morceaux de tapis dont la morphologie est similaire à ceux observés par optique en *Figure 16c.* Tout d'abord, une partie du tapis de NTC reste sous forme alignée représentée par les flèches vertes sur la *Figure 17a.* La partie opposée des tapis semble être constituée de NTC ayant perdu leur alignement, ce qui est confirmé par la micrographie MEB en *Figure 17b,* qui met en évidence des NTC enchevêtrés sans axe d'alignement privilégié. De plus, la *Figure 17c* montre une séparation nette entre deux morceaux de tapis restés alignés représentée par le cercle rouge. Par ailleurs, quelques morceaux de tapis dont la longueur n'excède pas plusieurs dizaines de µm ont été observés, mais restent très minoritaires (*Figure 17d*).

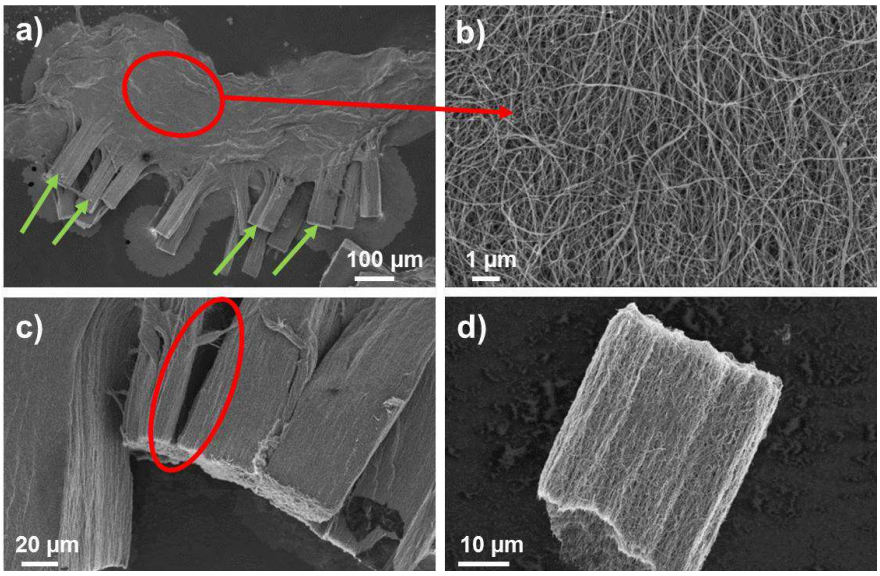


Figure 17. Micrographies MEB : a) de morceaux de tapis après 16 cycles de gel/dégel, b) d'un zoom de la zone en rouge de l'image (a), c) de la séparation microscopique entre deux morceaux de tapis et d) d'un fragment d'un tapis.

Ces observations par MEB montrent clairement deux morphologies présentent sur le même morceau de tapis :

- La première où une partie du tapis contient toujours des NTC sous forme alignés ;
- La seconde où le tapis a perdu son alignement initial pour laisser place à un ensemble de NTC enchevêtrés.

« L'effeuillage » des NTC a déjà été reporté dans la littérature pour la dispersion de SWNT par ultrasons en milieu aqueux en présence d'un tensio-actif [12][16]. En effet, comme représenté sur la *Figure 18a-c*, durant la phase de dispersion les ultrasons peuvent entrainer la création d'un espace entre deux SWNT. Le tensio-actif va pouvoir se déposer à la surface des SWNT pour prévenir toute ré-agglomération. Le mouvement brownien des SWNT en cours de séparation permet au tensio-actif de progresser le long du SWNT jusqu'à son individualisation complète. Le schéma représenté en *Figure 18a* montre un ensemble de SWNT dont une partie est alignée et l'autre sous forme de « chou-fleur », très similaire à la morphologie des morceaux de tapis observée dans cette étude après plusieurs cycles de gel/dégel. Ceci semble signifier qu'une partie du tapis est constitué de NTC partiellement individualisés et recouverts de tensio-actif, pouvant expliquer le désalignement observé en *Figure 17b*. Concernant les espaces créés au sein d'un tapis de NTC alignés représentés en *Figure 17c*, aucune similitude n'a été reportée dans la littérature.

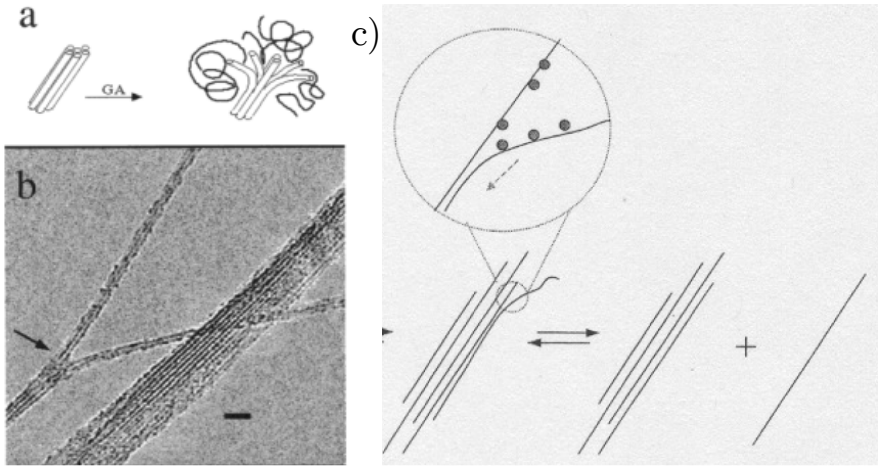


Figure 18. a) Schéma du mécanisme de séparation d'un ensemble de SWNT proposé par R.Bandyopadhyaya et al. [16], b) micrographie MET de la séparation de SWNT [16] et c) mécanisme « d'effeuillage » d'un ensemble de SWNT proposé par M.S.Strano et al. [12].

Sur la base des observations optiques et MEB, ainsi que des données reportées dans la littérature, deux mécanismes sont proposés pour expliquer la réduction de la taille des morceaux de tapis et l'individualisation partielle des NTC. Le mécanisme 1 représenté en *Figure 19a* est basé sur l'expansion volumique de l'eau gelée.

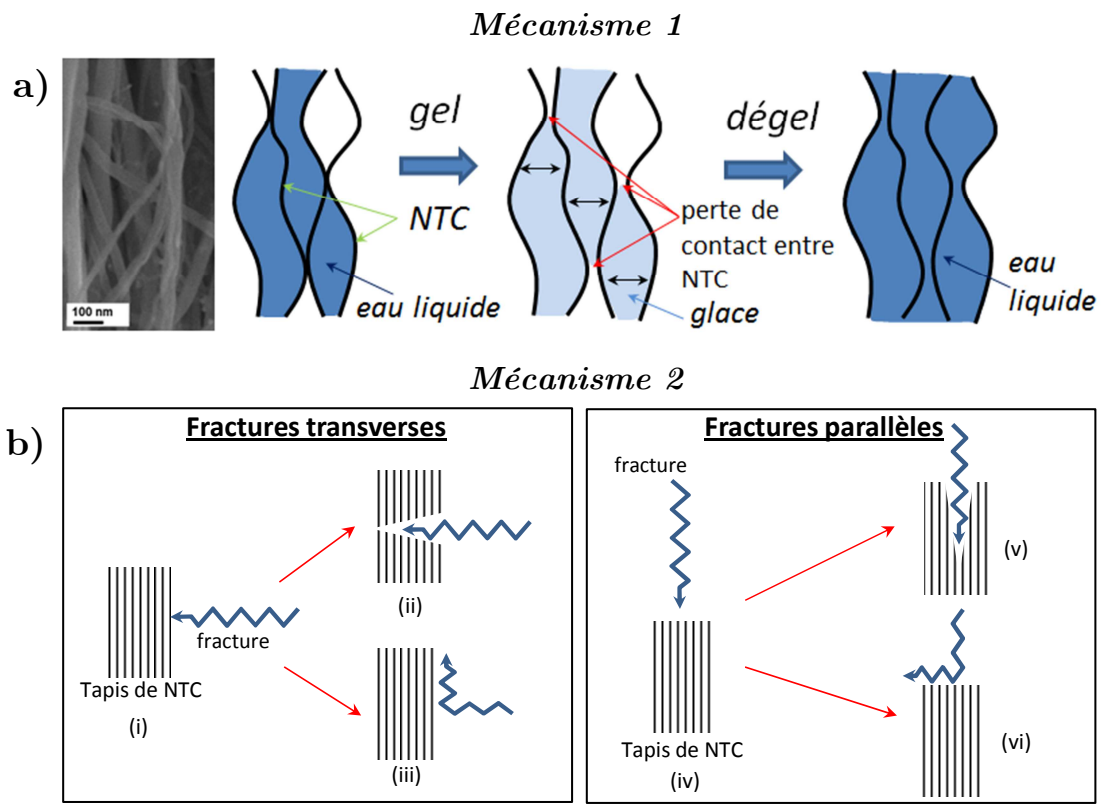


Figure 19. a) Mécanisme basé sur l'expansion de l'eau gelée et b) mécanisme basé sur la propagation de fissures dans la glace.

Les NTC constituant un tapis ne sont pas parfaitement rectilignes mais présentent une légère ondulation créant des contacts entre NTC à différents endroits du tapis. Après le pompage sous vide de la suspension NTC/eau/tensio-actif, une partie des espaces intertubes accessibles du tapis sont remplis par de l'eau/tensio-actif, alors que d'autres porosités restent inaccessibles du fait des contacts entre NTC ou du caractère hydrophobe des NTC. En gelant la suspension, l'eau présente dans le tapis va se transformer en glace augmentant ainsi le volume intertubes d'environ 10 %. Il est fort probable que durant l'expansion volumique certains contacts entre NTC soient perdus du fait de leur éloignement de quelques nm. En effet, à ces distances les forces attractives de Van der Waals sont nulles [17] et n'agissent donc plus sur la cohésion des NTC entre eux. Lors du retour à l'état liquide, l'eau peut donc s'infiltrer dans cet espace créé par l'expansion de l'eau et recouvrir le NTC de tensio-actif pour prévenir sa ré-agglomération. Ce processus est répété durant les cycles de gel/dégel permettant une progression de l'eau et du tensio-actif dans le tapis conduisant à une individualisation progressive des NTC comme observé sur les *Figure 17a et b*. Ce mécanisme pourrait également être à l'origine de la séparation de morceaux de tapis de NTC alignés comme observé sur la *Figure 17c*, puisque les forces attractives de VdW ne sont plus efficaces une fois l'éloignement des NTC les uns des autres amorcé.

Le mécanisme 2 représenté en *Figure 19b* est basé sur l'initiation et la propagation de fissures dans la glace. En effet, durant le choc thermique entre la suspension ayant une température bien inférieure à 0 °C et l'eau à température

ambiante, des fissures macroscopiques sont créées. Il est fort probable que de plus petites fissures existent également dans la glace. Après initiation, ces fissures vont se propager dans la glace et vont probablement rencontrer un morceau de tapis de NTC selon deux cas de figure :

- Le premier cas de figure (i) correspond à la rencontre entre une fissure arrivant perpendiculairement à l'axe des NTC et le tapis. Dans ce cas, la fissure peut couper le tapis en deux entités selon l'axe des NTC (ii) et donc ne pas être déviée. Ce cas de figure existe puisque de petits morceaux de tapis ont été observés (*Figure 17d*), même s'il doit rester très minoritaire. Ceci semble montrer que la majorité des fissures sont déviées (iii) ce qui peut être comparé au cas de matrices polymères pour lesquelles les NTC sont connus dans la littérature pour améliorer la ténacité d'un composite et donc limiter la propagation de fissure [18].
- Le second cas de figure (iv) correspond à la rencontre entre une fissure arrivant parallèlement à l'axe de NTC du tapis et celui-ci. Lors de la rencontre il est fort probable que la fissure pénètre dans le tapis (v) puisque les NTC ne gênent pas sa propagation. Cependant, il est nécessaire que l'espace intertubes soit rempli de glace pour que la fissure puisse se propager. La création des espaces microscopiques entre deux morceaux de tapis observés sur la *Figure 17c* peut donc trouver son origine dans une combinaison des deux mécanismes présentés. Le cas (vi) où la fissure est déviée doit également être pris en compte, même si ce phénomène n'est probablement pas majoritaire.

Les cycles de gel et dégel ont permis, dans un premier temps, de réduire la taille initiale des morceaux de tapis de quelques mm à environ 200 µm. Dans un second temps, une individualisation partielle des NTC a été obtenue. L'étape suivante va consister à étudier l'effet de cette pré-dispersion sur la dispersion par ultrasons, mais également à la comparer à une méthode de pré-dispersion par broyage et à une méthode sans étape de pré-dispersion (ultrasons seuls).

4.4.2 Evaluation de l'efficacité de la pré-dispersion par cycles de gel/dégel sur la dispersion par ultrasons

Il est important d'évaluer l'efficacité de la phase de pré-dispersion par cycles de gel/dégel, nommée *CRYO* dans la suite de cette étude, sur la dispersion par ultrasons. Pour cela, la méthode *CRYO* sera comparée à une autre méthode de pré-dispersion employant le broyage nommée *BR*. Ces deux méthodes de pré-dispersion seront comparées à la méthode de référence n'employant que des ultrasons pour disperser les NTC, nommée *US*.

Pour la méthode BR, 300 mg de NTC ont été broyés manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon pendant environ 10 min. La *Figure 20a* montre la taille des morceaux de tapis de NTC avant broyage, qui ont une dimension allant de

quelques mm à presque 1 cm. Après broyage (*Figure 20b*), ces morceaux de tapis ont une taille de quelques centaines de µm, mais les tapis sont complètement aplatis du fait de la pression exercée par le pilon sur le mortier. La *Figure 20c* montre la présence d'un grand nombre de NTC mesurant quelques µm à la surface d'un morceau de tapis broyé (flèches rouges), ainsi qu'une compaction des tapis puisque l'espace intertubes a été sensiblement réduit. Ceci confirme les dommages générés par le broyage sur les NTC et la probable difficulté à individualiser les NTC lors de la phase de dispersion qui suivra. Ensuite, 0,5 %m de NTC broyés sont mis en suspension dans l'eau contenant 1 %m de sel de bile.

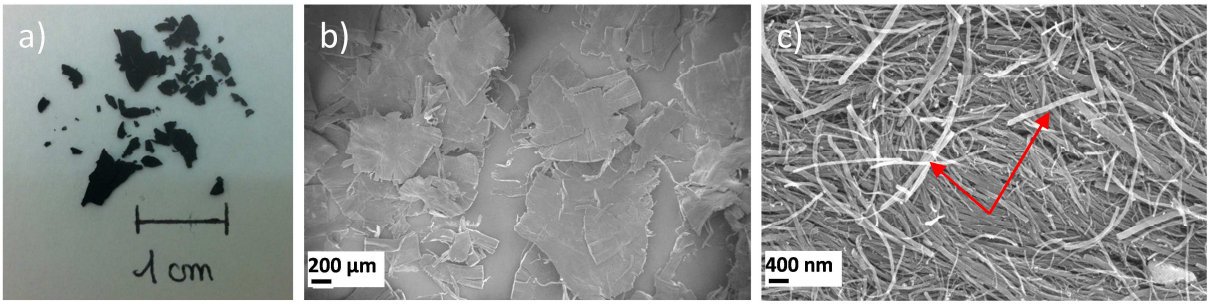


Figure 20. a) Photos des morceaux de tapis avant broyage, b) micrographie MEB des morceaux broyés utilisés et c) micrographie MEB à fort grossissement de la surface d'un morceau broyé.

Les 2 suspensions préparées avec les différentes méthodes de pré-dispersion (*CRYO* et *BR*) ainsi qu'une suspension n'ayant pas subi de traitement de pré dispersion (*US*) sont soumises aux ultrasons durant 2 h. Sur cette période, plusieurs prélèvements réguliers vont être réalisés et analysés par microscopie optique et spectroscopie UV-visible. La *Figure 21* représente l'evolution de l'état de dispersion en fonction de la durée d'ultrasons. A partir de 5 min, les suspensions présentent un grand nombre d'agglomérats résiduels pour l'ensemble des trois méthodes. A partir de 30 min, il semble que la suspension issue de la méthode *CRYO* présente un état de dispersion ayant moins d'agglomérats. En revanche, à partir d'une heure d'ultrasons, soit 1350 kJ, il apparait une différence significative dans l'état de dispersion des différentes suspensions. En effet, avec la méthode *CRYO* la suspension présente un état de dispersion très satisfaisant sans présence d'agglomérats, alors que pour les suspensions des méthodes *BR* et *US* les agglomérats sont encore présents. Un état de dispersion très satisfaissant n'est obtenu qu'après 1 h 15-1 h 30 d'utrasons (1680-2025 kJ) avec la méthode *BR* contre 2 h (2700 kJ) pour la méthode *US*.

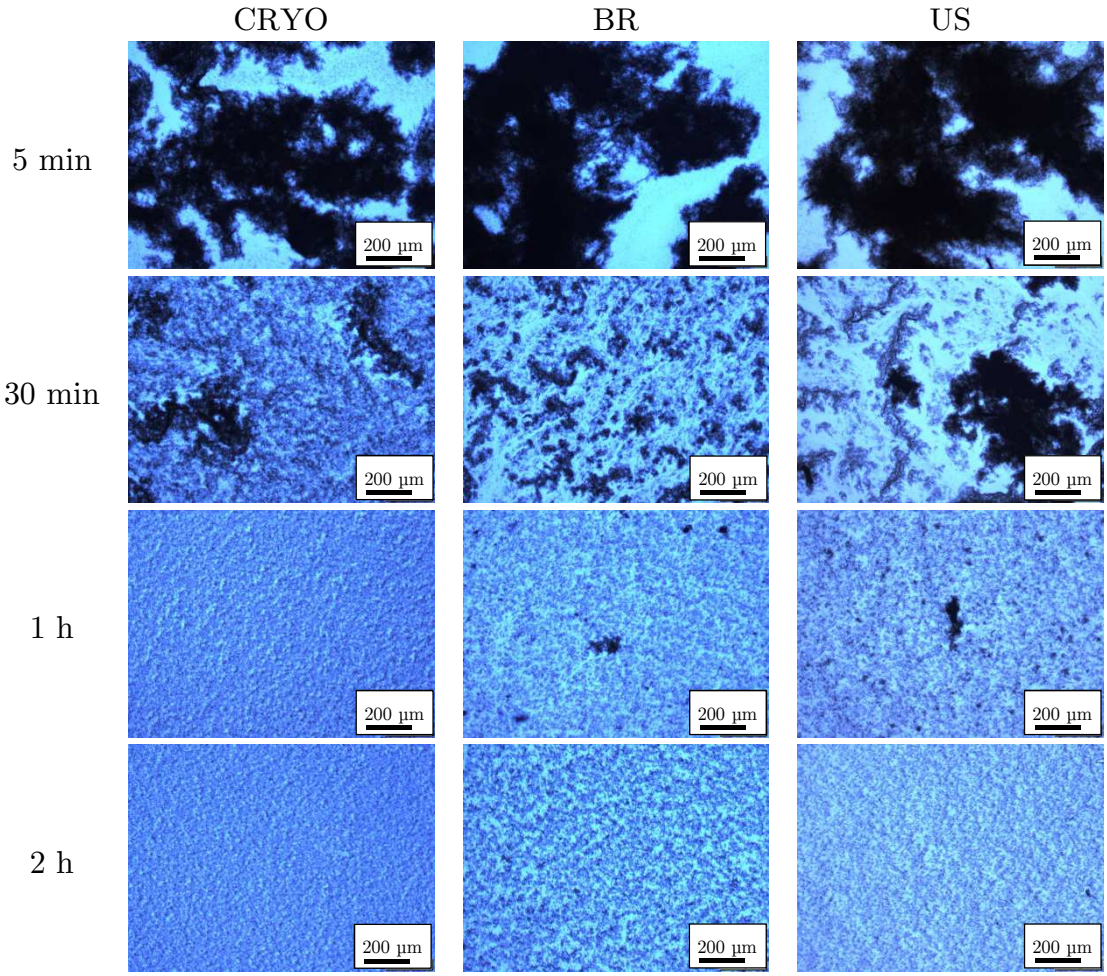


Figure 21. Micrographies de microscopie optique montrant l'évolution de l'état de dispersion au cours de la sonification avec les méthodes CRYO, BR et US.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons pour les trois méthodes est représentée en *Figure 22.* L'absorbance mesurée sur chacune des trois suspensions augmente rapidement durant les premières minutes d'ultrasons, pour ensuite se stabiliser vers une asymptote. Cependant, la cinétique d'augmentation de l'absorbance n'est pas la même pour toutes les méthodes. En effet, la suspension traitée avec la méthode *US* montre une augmentation de l'absorbance moins rapide que les deux autres et correspondant à une valeur de constante de temps de 11,8 min (*Tableau 7).* Avec la pré-dispersion par broyage (*BR*) la suspension présente une augmentation de l'absorbance plus rapide avec un τ de 5,9 min. Avec la méthode *CRYO* cette augmentation est encore plus rapide conduisant à une valeur de τ de 3,9 min. L'asymptote est atteinte en 25, 40 et 80 min pour les méthodes *CRYO*, *BR* et *US* respectivement.

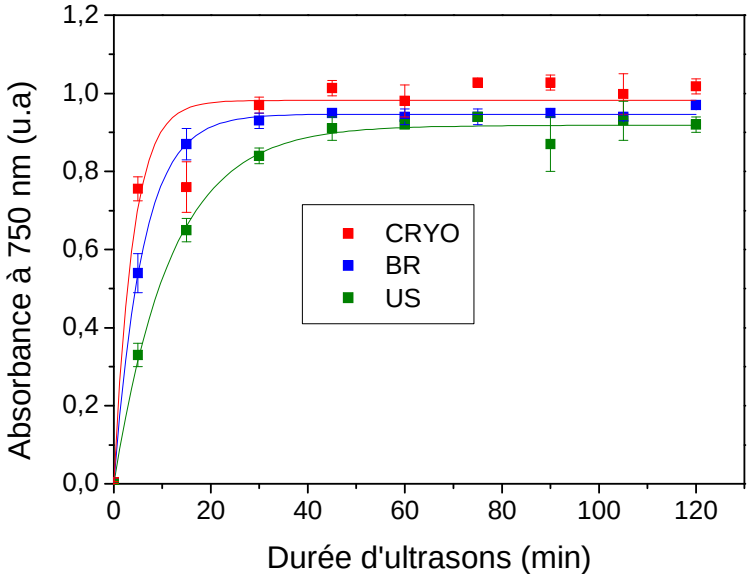


Figure 22. Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons pour les méthodes CRYO, BR et US.

Concernant les valeurs de l'asymptote (A_{max}), bien qu'elles présentent une très légère différence, elles peuvent être considérées comme étant confondues au vu des observations par microscopie optique qui ne montrent plus la présence d'agglomérats. Cependant, comme observé précédemment, la durée nécessaire pour atteindre l'asymptote est plus faible que le temps nécessaire à la disparition des agglomérats en microscopie optique. Cela provient du fait que la quantité d'agglomérats présents au moment où l'absorbance atteint l'asymptote est très faible et correspond à une quantité de NTC comprise dans la barre d'erreur du protocole d'analyse UV-visible.

Tableau 7. Paramètres de modélisation de l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons pour les méthodes CRYO, BR et US.

Méthode	A_{max} (u.a)	τ (min)	r^2
CRYO	0,982± 0,028	3,9 ± 0,9	0,938
BR	0,947 ± 0,004	5,9 ± 0,2	0,998
US	0,918 ± 0,009	11,8 ± 0,6	0,996

Concernant la longueur finale des NTC en suspension, l'objectif de cette approche innovante était de réduire la durée d'ultrasons à l'aide de la phase de pré-dispersion par cycles de gel/dégel afin de conserver une longueur de NTC en suspension la plus importante possible. La *Figure 23* représente les distributions en longueur des NTC en suspension pour chaque méthode de dispersion. Il apparait clairement que l'emploi de la méthode *CRYO* en phase de pré-dispersion a permis de réduire la durée d'ultrasons nécessaire à l'obtention d'un état de dispersion très satisfaisant à 1 h. Cette durée de traitement conduit à une longueur moyenne de NTC en suspension de 6,3 ± 3,5 µm contre 4,6 ± 2,2 µm avec la méthode de référence *US*, soit un gain de longueur de presque 40 %.

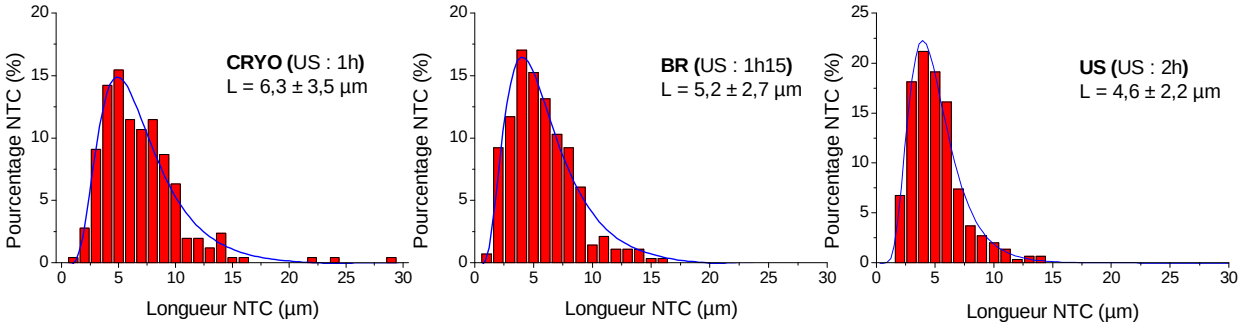


Figure 23. Distribution en longueur des NTC en suspension pour chaque méthode de dispersion.

Les résultats obtenus par microscopie optique et spectroscopie d'absorption UV-visible, montrent tout d'abord l'efficacité de l'ajout d'une phase de pré-dispersion pour réduire la durée d'ultrasons nécessaire à l'obtention d'un état de dispersion très satisfaisant. En effet, avec la méthode *CRYO* la durée a pu être réduite à 1 h alors que 2 h sont nécessaires avec la méthode *US*. Du point de vue de la durée de traitement aux ultrasons nécessaire, les méthodes peuvent donc être classées comme suit :

$$\mathbf{US < BR < CRYO} \xrightarrow[\textbf{Efficacité de dispersion}]{}$$

Cette efficacité est attribuée à la taille plus petite des morceaux de tapis obtenus à l'issue de la phase de pré-dispersion, mais également à la présence de NTC partiellement individualisés dans le tapis permettant de réduire l'énergie globale nécessaire pour les séparer. Cette réduction de la durée d'ultrasons a permis d'obtenir une suspension ayant un état de dispersion très satisfaisant et contenant des NTC d'une longueur moyenne de 6,3 µm. L'obtention, grâce à l'emploi de la méthode *CRYO* en phase de pré-dispersion, de ces suspensions contenant des NTC longs dans des concentrations compatibles avec les procédés d'élaboration de matériaux composites pour lesquelles elles sont préparées ont par ailleurs fait l'objet d'un dépôt de brevet.

4.4.3 Effet de la nature du tensio-actif sur la dispersion des NTC

L'objectif de cette étude est d'observer l'évolution de l'état de dispersion en fonction de la durée d'ultrasons pour une suspension pré-dispersée par la méthode *CRYO* pour plusieurs tensio-actifs. Les tensio-actifs sélectionnés pour cette étude sont reportés dans la littérature pour disperser les NTC efficacement: le SDS [3][19], le sel de bile, le cholate de sodium (SC) [6], le désoxycholate de sodium (SDC), ainsi que le Brij®S20 [20]. Les caractéristiques de ces tensio-actifs sont reportées dans le tableau 8. Pour cette étude, les suspensions sont réalisées avec 0,5 %m en NTC et 1 %m en tensio-actif. Quelle que soit la nature du tensio-actif employé, sa quantité en

suspension dans l'eau est supérieure à la CMC pour pouvoir avoir une bonne efficacité de dispersion (*cf chapitre 1 § 1.3.2.2*).

Tableau 8 Caractéristiques des tensio-actifs utilisés dans cette étude.

Tensio-actif	Masse molaire (g/mol)	CMC (g/L)	Concentration dans la suspension (g/L)	Formule
SDS	289	2,03-2,89	5,08	
SC	431	3,88-6,40	5,10	
SDC	415	0,83-2,49	5,08	
Brij®S20	1151	0,052	5,06	

La *Figure 24* montre l'évolution visuelle des suspensions au cours des cycles de gel/dégel. Les suspensions contenant du sel de bile, du SC et du SDC ont une évolution quasi identique. Les suspensions noircissent progressivement au cours des cycles, mais il est toujours possible de distinguer les morceaux de tapis au fond du récipient. La suspension contenant du Brij®S20 devient totalement noire après seulement 4 cycles, ne permettant plus de distinguer les morceaux de NTC au fond du récipient. La suspension contenant du SDS, quant à elle, reste limpide même après les 16 cycles. Par ailleurs, l'ensemble des suspensions présente une augmentation du volume occupé par les morceaux de tapis au fond du récipient comme observé précédemment.

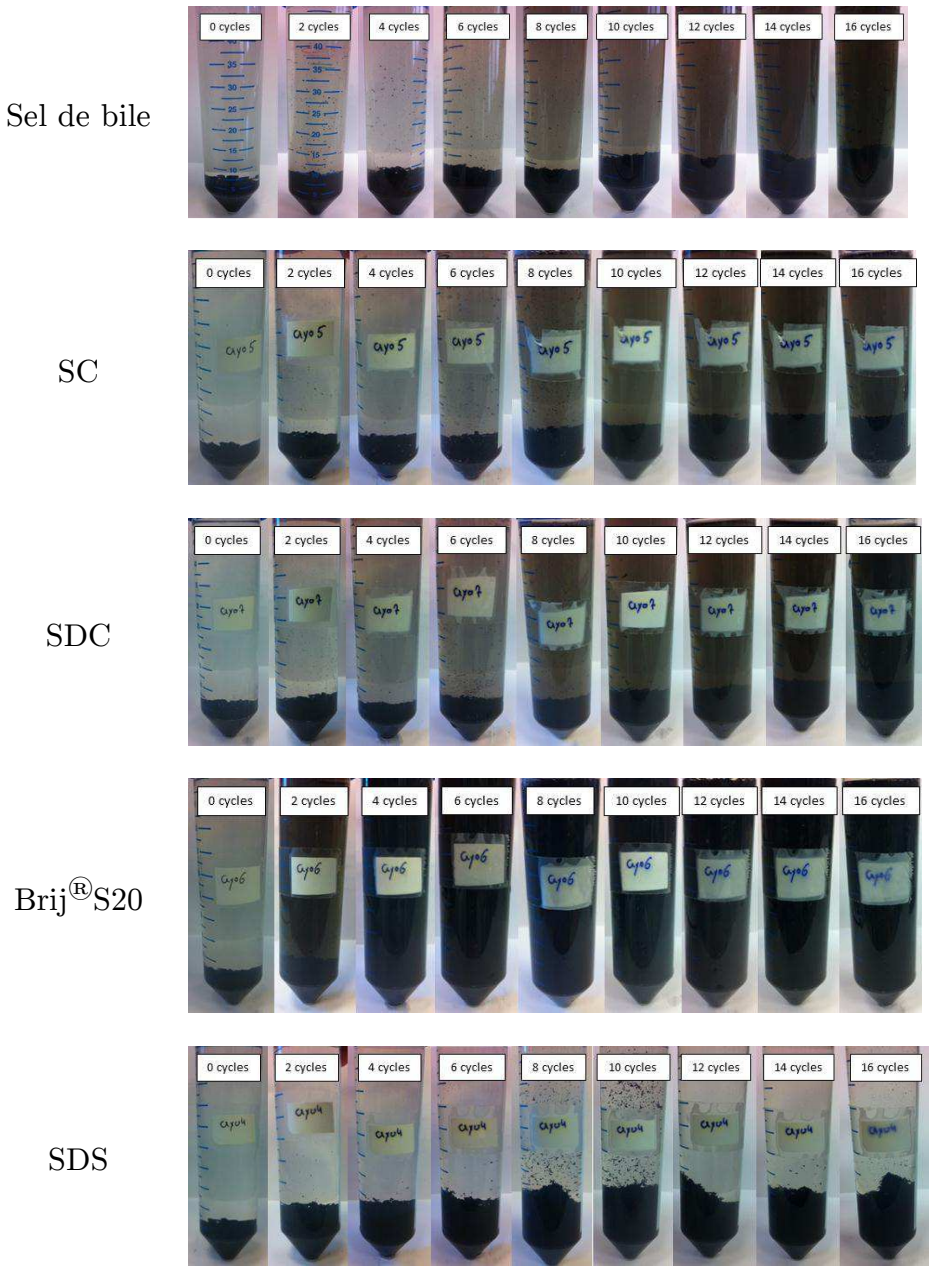


Figure 24. Photos des suspensions contenant des NTC réalisées tous les 2 cycles jusqu'à 16 cycles en fonction des différentes natures de tensio-actifs utilisés.

L'analyse du surnagent réalisée précédemment (*§ 4.4.1*), a montré des NTC individuels en suspension mais avec une longueur inférieure à 1 µm. Les observations présentées en *Figure 24* semblent montrer un passage en suspension des NTC plus important avec le Brij®S20. Cependant, l'analyse UV-visible du surnagent montre que la quantité de NTC en suspension est toujours inférieure à 1 % de la quantité totale.

Concernant la taille des morceaux de tapis après 16 cycles, les observations par microscopie optique représentées en *Figure 25* semblent montrer une taille de tapis aux alentours de 200 µm pour l'ensemble des suspensions.

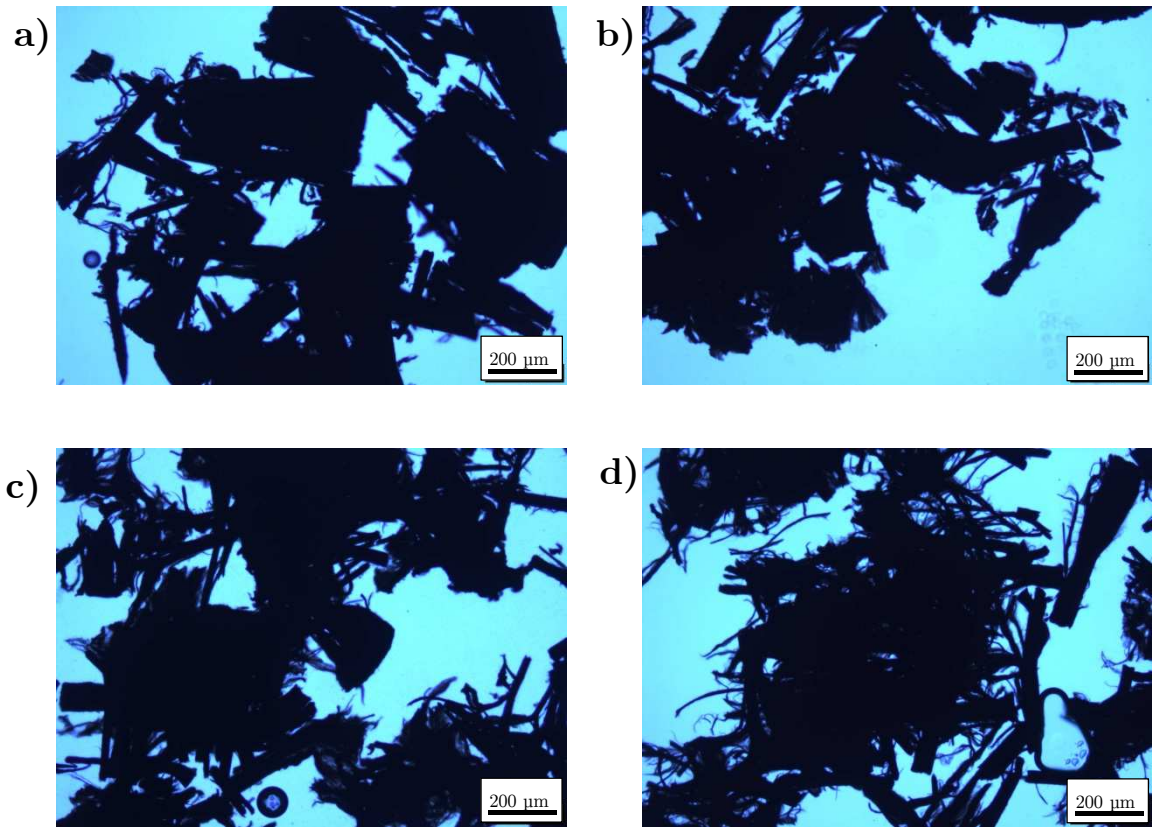


Figure 25. Micrographies de microscopie optique d'une suspension contenant a) du SC, b) du SDC, c) du Brij®S20 et d) du SDS après 16 cycles

A l'issue des 16 cycles de gel/dégel, chaque suspension est soumise aux ultrasons pendant 2 h. La *Figure 26* représente un état de dispersion très satisfaisant pour les suspensions contenant différents tensio-actifs. Pour le Brij®S20, cet état de dispersion est atteint en 45 min contre 1 h pour le sel de bile, le SC et le SDC. Pour le SDS cet état de dispersion est atteint en 2 h d'ultrasons.

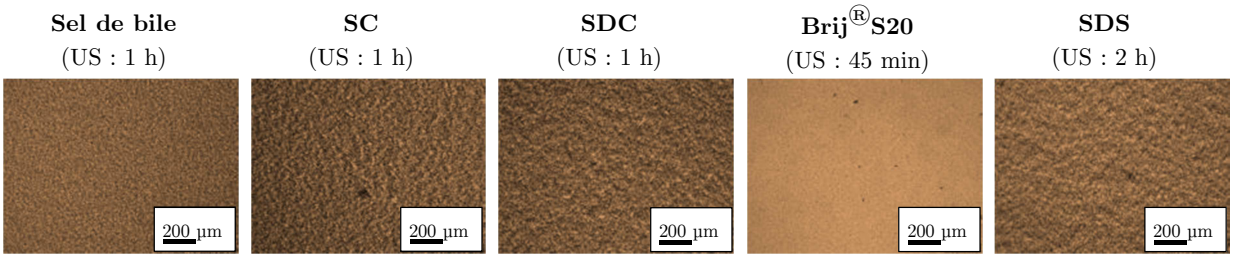


Figure 26. Clichés de microscopie optique montrant un état de dispersion similaire obtenu à l'issue de durées différentes en fonction de la nature du tensio-actif utilisé.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons représentée en *Figure 27*, montre une évolution similaire pour les suspensions contenant du sel de bile, du SC et du Brij®S20. Pour la suspension contenant du SDC l'augmentation est légèrement plus lente qu'avec les tensio-actifs précédemment cités. Enfin, la suspension contenant du SDS présente une augmentation de l'absorbance bien plus

lente que les 4 autres tensio-actifs. L'asymptote est atteinte en 40 min pour le Brij®S20, le SC et le sel de bile, en 70 min pour le SDC et en 90 min pour le SDS.

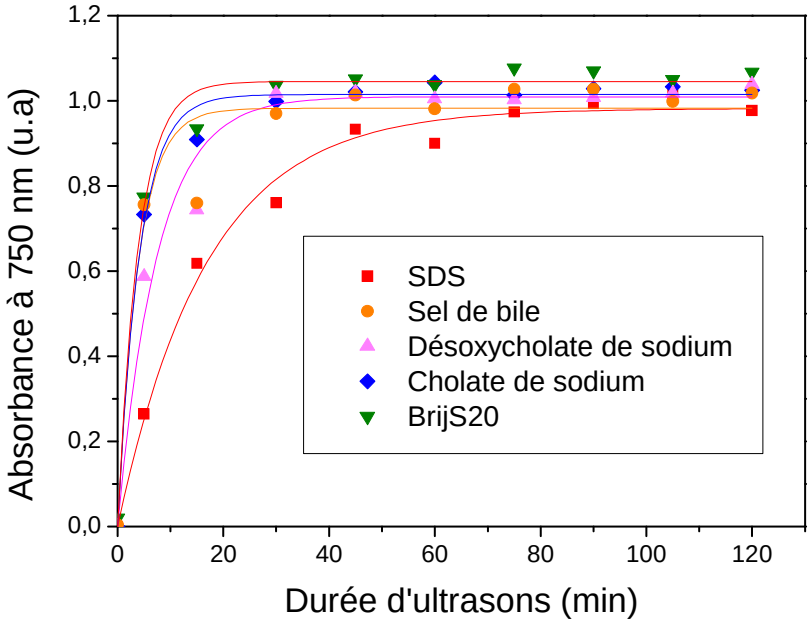


Figure 27. Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons pour différents tensio-actifs.

La modélisation de l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons donne une constante de temps de τ (*Tableau 9*) équivalente pour le Brij®S20, le sel de bile et le SC. Pour le SDC et le SDS cette valeur est plus élevée. Ces résultats montrent qu'en présence de Brij®S20, de sel de bile ou de SC les NTC ont une cinétique de passage en suspension plus rapide que lorsque du SDC ou du SDS sont employés.

Tableau 9. Paramètres de modélisation de l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons pour différents tensio-actifs.

Tensio-actif	A_{max} (u.a)	τ (min)	r^2
Brij®S20	1,045 ± 0,013	3,9 ± 0,4	0,987
Sel de bile	0,982 ± 0,028	3,9 ± 0,9	0,938
SC	1,014 ± 0,012	4,1 ± 0,4	0,990
SDC	1,009 ± 0,023	7,5 ± 1,1	0,969
SDS	0,982 ± 0,017	16,9 ± 1,3	0,990

Avant d'expliquer les différents comportements observés avec les tensio-actifs, il est important de rappeler que les NTC sont mis en suspension dans une solution dans laquelle le tensio-actif est présent sous forme micellaire ($C_{tensio\text{-}actif} > CMC$). En effet, plusieurs papiers reportent la formation d'hémi-micelles de SDS [21] ou de CTAB [22] à la surface des NTC ou du graphite respectivement, pour une

concentration de tensio-actif supérieure à la CMC. De plus, un tensio-actif présent en quantité supérieure à la CMC permet de mieux disperser les NTC du fait de la configuration hémi-micellaire qu'il adopte à la surface des NTC, configuration introduisant plus d'effet stérique entre les NTC [23][24][25]. Dans le cas ici présent, le SDS est le moins efficace pour disperser les NTC, comparé aux autres tensio-actifs. Il est probable que cela provienne de la taille des molécules et surtout de la taille des éventuelles hémi-micelles créées à la surface des NTC. En effet, le SDS forme probablement de plus petits hémi-micelles créant ainsi une plus faible gêne stérique lors de la pénétration de ce tensio-actif entre deux NTC [12]. Par ailleurs, le SDS possède également une charge négative créant donc une répulsion électrostatique en plus de la répulsion stérique, alors que le Bij®S20 ne créé qu'une répulsion stérique. Ceci semble montrer que la gêne stérique prédomine sur la gêne électrostatique. L'efficacité du SDS pour disperser est donc inférieure aux autres tensio-actifs. Cette tendance à déjà été observée par *P.Kumar et al.* [26] qui rapportent que le SDS était le tensio-actif le moins efficace pour disperser les NTC face à de gros tensio-actifs anioniques comme le Tween®80.

Concernant la longueur des NTC dans les différentes suspensions réalisées, elles ont toutes une valeur moyenne aux alentours de 6 µm sauf dans le cas du SDS, où la longueur moyenne des NTC est de 5 µm. Le *Tableau 10* récapitule les longueurs des NTC mesurées au sein des suspensions réalisées avec différentes natures de tensio-actif. Ces résultats sont en accord avec les observations obtenues par microscopie optique et spectroscopie UV-visible, qui montrent qu'il est nécessaire d'appliquer une durée de sonification plus importante avec le SDS pour obtenir un état de dispersion satisfaisant, conduisant donc à une rupture des NTC plus importante.

Tableau 10. Longueur des NTC en suspension en fonction de la nature du tensio-actif employé.

	Sel de bile	SC	SDC	Brij®S20	SDS
Durée d'US	1 h	1 h	1 h	45 min	2 h
Longueur (µm)	6,3 ± 3,5	6,1 ± 3,2	6,7 ± 3,5	6,7 ± 3,5	5,1 ± 3,0

Un autre paramètre important à déterminer est la stabilité dans le temps de la suspension. Pour cela, des prélèvements quotidiens de la suspension laissée au repos ont été effectués dans le liquide en prélevant à 1 cm sous la surface, puis l'absorbance a été mesurée par spectroscopie UV-visible. La *Figure 28a* représente l'évolution de l'absorbance en fonction du temps de repos de la suspension. Tout d'abord, l'absorbance de la suspension contenant du Brij®S20 reste stable sur une période de 15 jours avant de diminuer progressivement. Concernant le SDS, SC et SDC, la *Figure 28b* montre une diminution de l'absorbance durant les 48 premières heures de

repos avant qu'elle ne se stabilise vers une valeur voisine de 0,2. Ces résultats montrent que la quantité de NTC en suspension reste stable durant 15 jours en présence de Brij®S20, alors qu'avec du SDS, SC et SDC environ 80 % des NTC ont sédimenté et ne sont donc plus présents en suspension. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces résultats. Tout d'abord il est possible que le Brij®S20, de par sa taille importante, recouvre une plus grande surface du NTC que les autres tensio-actifs et donc limite une éventuelle ré-agglomération des NTC par les parties non recouvertes par le tensio-actif. De plus, le Brij®S20 peut entrainer également une gêne stérique potentiellement plus grande entre les NTC individuels qui en sont recouverts. Dans ce cas, la distance entre NTC est plus grande et donc les éventuelles forces d'interactions attractives entre NTC sont limitées. Le dernier paramètre à prendre en compte est une éventuelle cinétique de désorption du tensio-actif à la surface des NTC plus lente pour le Brij®S20. Il serait intéressant de calculer les énergies de liaisons entre le NTC et les différents tensio-actifs, afin de savoir si le Brij®S20 présente bien la plus forte interaction pouvant expliquer une plus faible désorption.

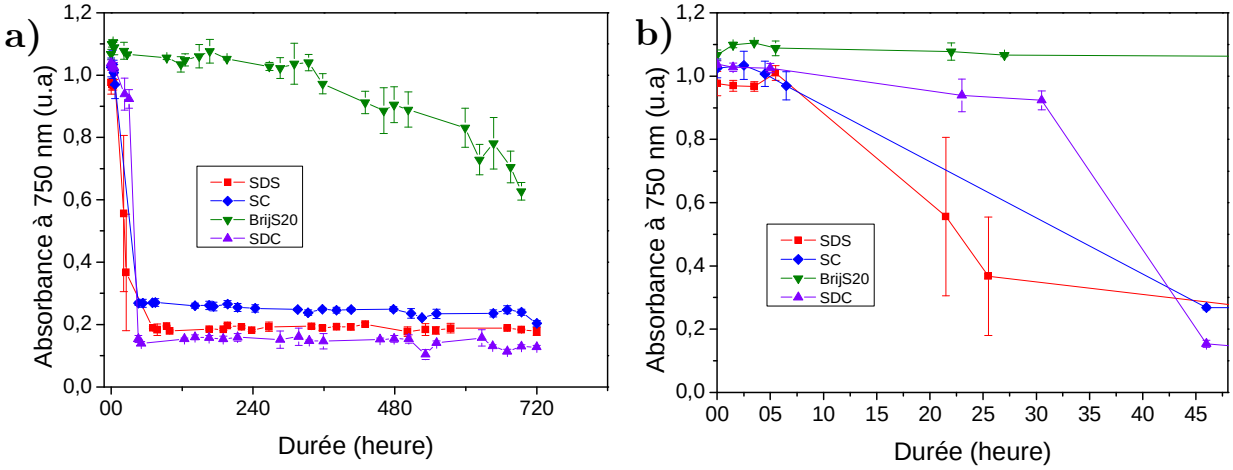


Figure 28. a) Evolution de l'absorbance du surnagent de la suspension sur une période de 30 jours en fonction du tensio-actif et b) zoom sur la zone entre 0 et 48 h.

Par ailleurs, il est important de préciser que l'ensemble des suspensions reste totalement noir à l'œil nu même après 30 jours de repos. C'est pourquoi, pour évaluer la stabilité dans le temps d'une suspension, il est nécessaire d'utiliser une technique analytique comme la spectroscopie d'absorption UV-visible.

Cette étude a permis de montrer que le Brij®S20 possède le meilleur pouvoir dispersant et permet de mieux stabiliser les NTC en suspension aqueuse. Cette propriété est attribuée à une gêne stérique probablement plus grande que celle des autres tensio-actifs conduisant à une individualisation plus rapide et efficace des NTC. Il est donc possible de classer l'efficacité des tensio-actifs à disperser les tapis de NTC alignés en milieu aqueux comme suit :

SDS < Sel de bile < BrijS20
Pouvoir dispersant →

4.4.4 Effet de la longueur et de l'organisation initiale des NTC sur la dispersion

Dans l'optique de conserver une longueur de NTC la plus importante possible en suspension, une des approches envisageables consisterait à utiliser des NTC dont la longueur initiale est la plus grande possible pouvant conduire à une longueur en suspension plus importante. Il est donc intéressant d'étudier l'effet de la longueur initiale des NTC sur la dispersion et sur leur longueur en suspension, mais également de les comparer à des NTC commerciaux initialement enchevêtrés. Pour cela, trois longueurs de NTC initialement alignés ont été utilisées: 300, 500 et 1000 µm, ainsi que des NTC commerciaux initialement enchevêtrés et plus défectueux. Cet enchevêtrement confère aux NTC une morphologie tortueuse. Les caractéristiques de chaque type de NTC sont reportées dans le *Tableau 11*. Les suspensions ont été préparées avec 1 %m de NTC et 1,2 %m de Brij®S20 et ont subi 46 cycles de gel/dégel avec la méthode *CRYO*.

Tableau 11. Caractéristiques des NTC utilisés pour la réalisation des suspensions.

NTC	Longueur (µm)	Diamètre (nm)	I_D/I_G	Taux de fer (%)
L1000	1005 ± 100	23 ± 11	0,42 ± 0,01	5,4
L500	500 ± 28	24 ± 11	0,34 ± 0,01	5,8
L300	305 ± 36	27 ± 11	0,33 ± 0,03	3,5
commerciaux	/	10 ± 3	0,97 ± 0,05	4,8

Les observations par microscopie optique des morceaux de tapis après plusieurs cycles de gel/dégel sont représentées en *Figure 29*. Tout d'abord, une diminution dans la taille des morceaux entre 16 et 46 cycles semble être visible pour des NTC alignés. Dans le cas de NTC commerciaux, il est plus difficile d'observer une diminution significative de la taille des agglomérats. Par ailleurs, après 46 cycles de petits morceaux de tapis dont la dimension est inférieure à la hauteur initiale du tapis sont observés. Cela laisse supposer une rupture du tapis par d'éventuelles fractures perpendiculaires à l'axe des NTC.

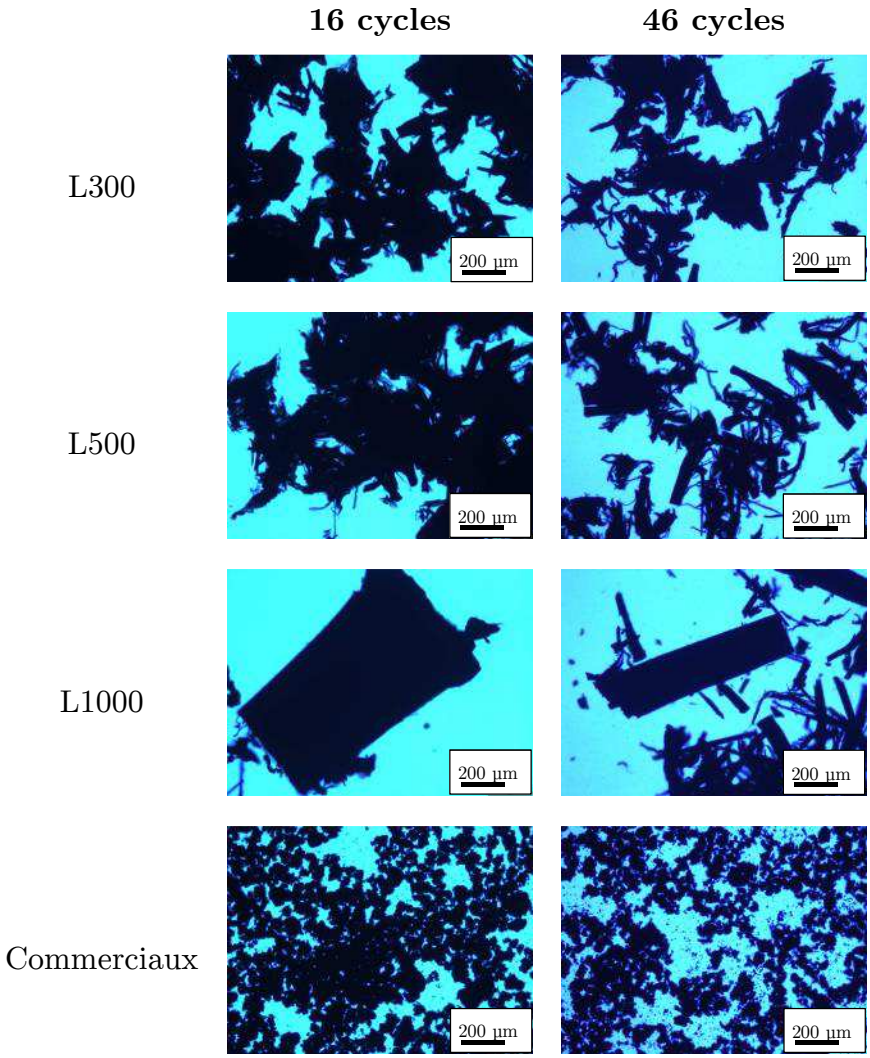


Figure 29. Micrographies de microscopie optique de suspensions après 16 et 46 cycles cryogéniques pour différents type de NTC.

L'évolution de l'absorbance du surnagent en fonction du nombre de cycles est représentée en *Figure 30*. L'ensemble des suspensions montre une augmentation de l'absorbance jusqu'à un maximum atteint vers 40 cycles. L'absorbance maximale est d'environ 0,7 ; 0,3 ; 0,18 et 0,21 pour les suspensions contenant respectivement des NTC de longueur initiale 300, 500 et 1000 µm et des NTC commerciaux. Cela signifie que la quantité de NTC en suspension après 46 cycles est la plus importante avec des NTC de longueur initiale 300 µm. De plus, à partir du facteur de dilution et de la valeur d'absorbance il est possible d'estimer une quantité de NTC en suspension. Pour la suspension contenant des NTC L300, cette quantité est environ égale à 2,5 % de la quantité initiale de NTC. Pour les suspensions contenant des NTC L500, L1000 et commerciaux cette quantité est de 1,2 %, 0,7 % et 0,8 % respectivement. La quantité de NTC en suspension reste donc faible par rapport à la quantité initiale de NTC.

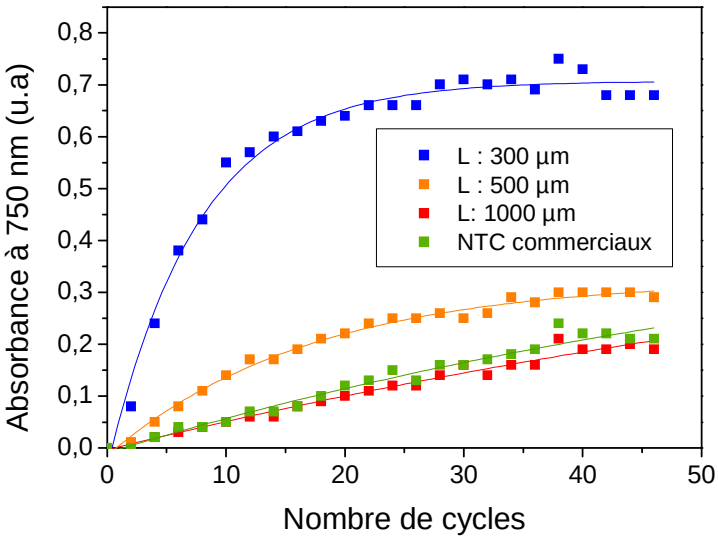


Figure 30. Evolution de l'absorbance à 750 nm du surnagent en fonction du nombre de cycles pour différentes longueurs et organisations initiales de NTC (facteur de dilution : 15).

Concernant la longueur moyenne des NTC dans le surnagent, la *Figure 31* représente la distribution en longueur de ces NTC, pour les suspensions préparées à partir de NTC de 300 et 500 µm de long après 46 cycles. La longueur moyenne des NTC est de 0,67 ± 0,46 µm et 0,51 ± 0,36 µm pour des longueurs initiales de 300 µm et 500 µm respectivement. Par ailleurs, dans la partie présentant la méthode de pré-dispersion par cycles de gel/dégel, la longueur des NTC dans le surnagent après 16 cycles était de 0,72 ± 0,49 µm pour une longueur initiale de 500 µm. Ces résultats semblent montrer que le nombre de cycles n'agit pas sur la longueur des NTC en suspension mais uniquement sur leur quantité. De plus, la longueur des NTC dans le surnagent semble également indépendante de leur longueur initiale.

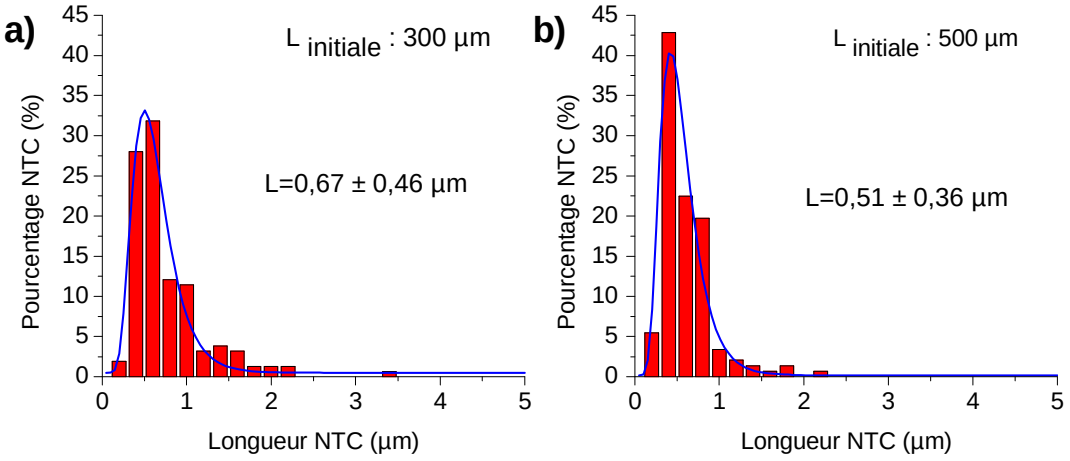


Figure 31. Distribution en longueur des NTC présents dans le surnagent après 46 cycles pour des longueurs initiales en NTC de a) 300 µm et b) 500 µm.

Les quatre suspensions pré-dispersées vont être ensuite soumises aux ultrasons. La *Figure 32* représente l'évolution de l'état de dispersion pour les 4 suspensions en

fonction de la durée d'ultrasons. La suspension contenant des NTC d'une longueur initiale de 300 µm atteint un état de dispersion très satisfaisant sans agglomérats visibles à partir d'une heure d'ultrasons (1350 kJ). La suspension contenant des NTC d'une longueur initiale de 500 µm présente encore des agglomérats après 1 h de sonification. La quantité de ces agglomérats diminue jusqu'à 1 h 30 (2025 kJ) puis semble ne plus évoluer comme le montre la micrographie à 3 h. Concernant la suspension contenant des NTC d'une longueur initiale de 1000 µm, la réduction des agglomérats est bien plus lente. En effet, après 1 h 30 d'ultrasons il reste encore beaucoup d'agglomérats d'une taille supérieure à 200 µm. Après 3h d'ultrasons cette taille diminue pour atteindre 50 µm, mais leur nombre reste toujours important. Pour la suspension contenant des NTC commerciaux, à partir d'une heure d'ultrasons les agglomérats de NTC ont une taille comprise entre 10 et 50 µm, mais leur nombre est très important. La taille des agglomérats continue de diminuer avec la durée de sonification pour atteindre une taille inférieure à 10 µm à partir de 3 h. Cependant leur nombre reste toujours important puisque les analyses MEB de cette suspension diluée ont permis d'observer ces agglomérats (*Figure 33*).

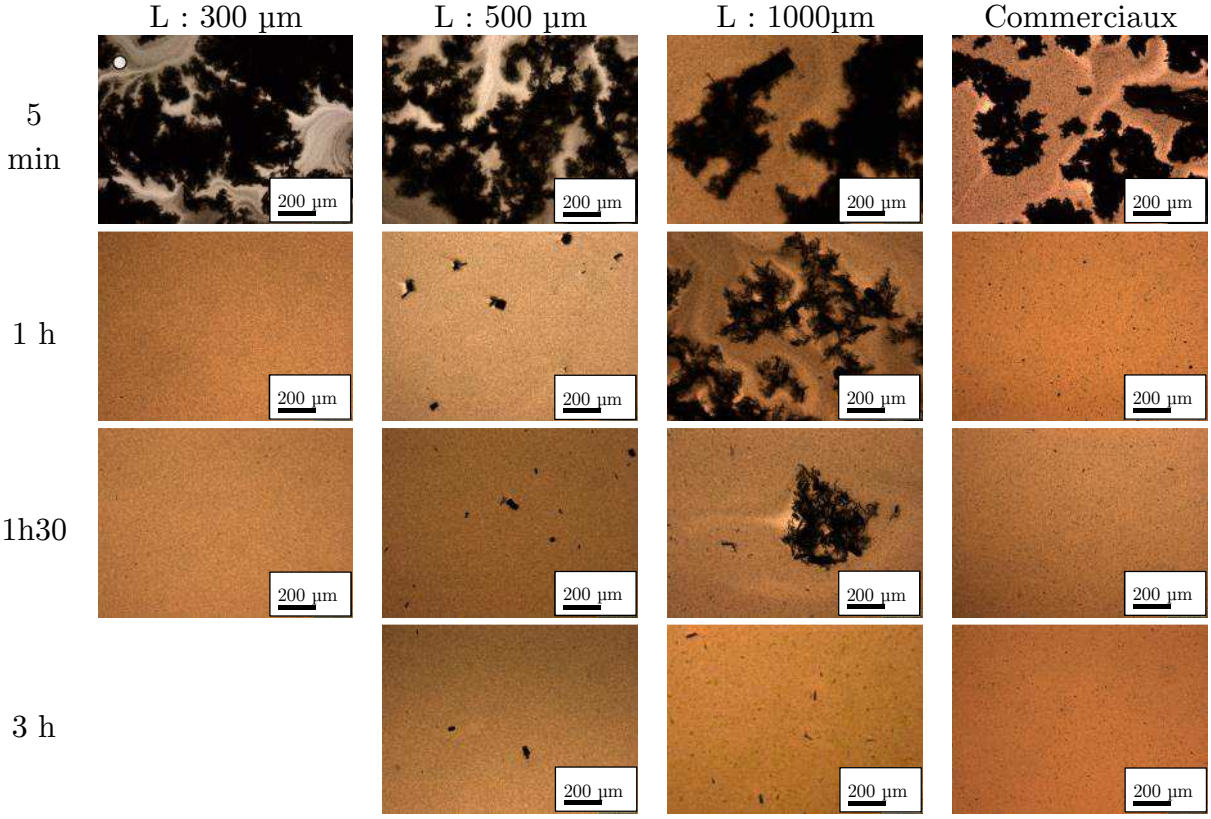


Figure 32. Micrographies de microscopie optique montrant l'évolution de l'état de dispersion de suspensions pour différentes longueurs et organisations initiales de NTC.

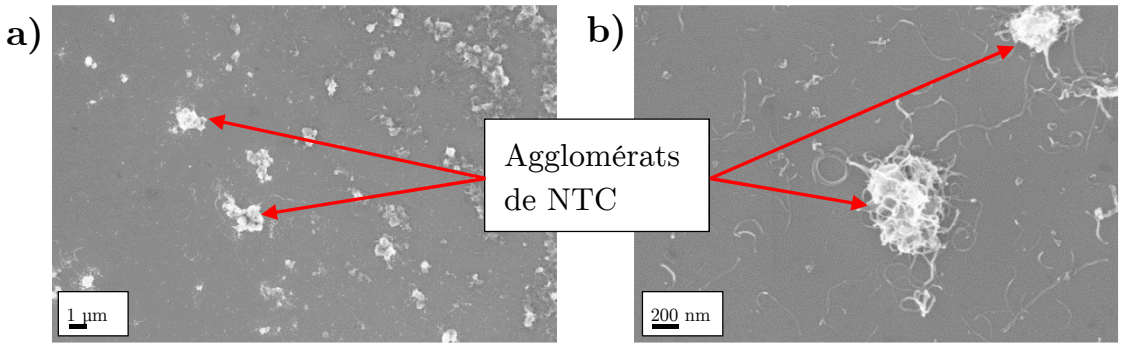


Figure 33. Micrographie MEB d'une goutte de suspension contenant des NTC commerciaux à a) faible grossissement et b) fort grossissement.

Ces observations par microscopie optique montrent que plus la longueur initiale du tapis est importante, plus il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour les individualiser. Par ailleurs, il semble très difficile d'individualiser les NTC commerciaux initialement enchevêtrés, puisque les observations MEB montrent la présence d'agglomérats de plusieurs µm en suspension.

Concernant les analyses par spectroscopie UV-visible, la *Figure 34* représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons pour les 4 suspensions.

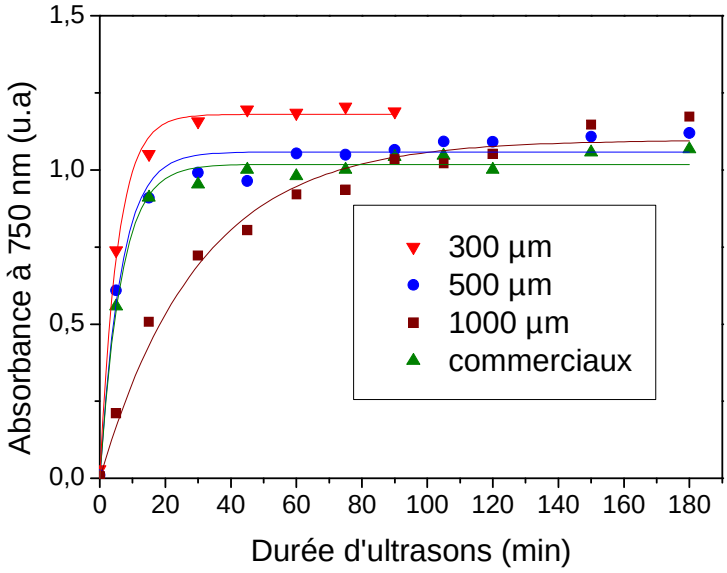


Figure 34. Evolution de l'absorbance à 750 nm en fonction de la durée d'ultrasons pour différentes longueurs et organisations initiales des NTC.

La suspension contenant des NTC d'une longueur initiale de 1000 µm, présente une augmentation de l'absorbance bien moins rapide que les autres suspensions. La modélisation (*Tableau 12*) donne des valeurs de τ de 5,4 ; 6,4 ; 6,5 et 30,2 min pour des suspensions contenant des NTC L300, L500, commerciaux et L1000 respectivement. Ceci montre que la cinétique de passage des NTC est similaire pour l'ensemble des suspensions à l'exception de celle contenant des NTC d'une longueur initiale de 1000 µm. La durée nécessaire pour atteindre l'asymptote est de 50, 60, 60 et 180 min pour les suspension contenant des NTC L300, L500, commerciaux et

L1000 respectivement. La valeur de l'asymptote est similaire pour l'ensemble des suspensions sauf celle contenant les NTC de longueur initiale 300 µm, où cette valeur est plus élevée. L'hypothèse proposée est que cette suspension ne présente réellement plus aucuns agglomérats contrairement aux autres suspensions.

Tableau 12. Paramètres de modélisation de l'évolution de l'absorbance en fonction de la durée d'ultrasons.

NTC	A_{max} (u.a)	τ (min)	r^2
L300	1,181 ± 0,014	5,4 ± 0,4	0,994
L500	1,058 ± 0,016	6,4 ± 0,7	0,976
commerciaux	1,018 ± 0,011	6,5 ± 0,5	0,988
L1000	1,097 ± 0,028	30,2 ± 2,9	0,979

Les observations par microscopie optique et les analyses par spectroscopie UV-visible montrent que les NTC d'une longueur initiale de 1000 µm se dispersent moins facilement que ceux de 500 et 300 µm. Pour expliquer ce phénomène il est possible de se baser sur le mécanisme de dispersion proposé par *M.S.Strano et al.* [12]. En effet les auteurs reportent un mécanisme basé sur un effeuillage progressif des ensembles de SWNT dû à la progression du tensio-actif entre deux SWNT. Dans le cas ici présent, le tensio-actif doit progresser bien plus longtemps dans le tapis pour séparer les NTC. De ce fait, plus la distance de pénétration dans le tapis est importante, plus l'énergie nécessaire à leur séparation l'est également. Cette tendance est clairement mise en évidence dans cette étude, puisque les NTC ayant une longueur initiale plus faible se dispersent plus facilement.

Concernant la suspension contenant des NTC commerciaux, elle présente une évolution de l'absorbance plus rapide que celle de la suspension contenant initialement des NTC alignés de 1000 µm. Ce phénomène a déjà été reporté par *N.Grossiord et al.* [27] sur des NTC similaires. Les auteurs attribuent ce phénomène aux interactions entre NTC plus importantes dans un tapis de NTC verticalement alignés que dans un arrangement enchevêtré. Ils soulignent également le fait que la taille des agglomérats de NTC alignés est plus importante que celle de NTC enchevêtrés pointant un effet de la taille des agglomérats sur les analyses par spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenus par *N.Grossiord et al.* et ceux présentés dans cette partie confirment les observations reportées par *Z.F.Li et al.* [1], à savoir que les agglomérats d'une dimension supérieure à la longueur d'onde ne contribuent pas à l'absorbance de la suspension.

Par ailleurs, la suspension contenant des NTC commerciaux présente un grand nombre de petits agglomérats d'une taille proche du µm contrairement à la suspension contenant initialement des NTC alignés d'une longueur de 500 µm,

conduisant à une même valeur d'absorbance, renforçant les observations de *Z.F.Li et al* [1]. En résumé, la capacité des NTC à être dispersés est la suivante :

Commerciaux < 1000 µm < 500 µm < 300 µm

Dispersibilité

Concernant les longueurs des NTC en suspension, reportées dans le *Tableau 13*, en 1 h d'ultrasons elles sont aux alentours de 4 µm et de 2 µm après 3 h pour des NTC verticalement alignés. Pour les commerciaux, la longueur est bien plus courte, puisqu'elle est inférieure à 0,4 µm après 1 h d'ultrasons. La suspension contenant des NTC d'une longueur initiale de 500 µm présente une longueur moyenne en suspension très proche de 4 µm (3,7 µm) bien qu'il reste une très faible proportion d'agglomérats qui ne semble pas diminuer entre 1 h 30 et 3 h. De ce fait, une légère centrifugation à 40 *g* (500 rpm) pendant 5 min permet de retirer la majorité de ces agglomérats.

Tableau 13. Longueur des NTC en suspension pour différentes durées d'ultrasons.

Durée US	300 µm	500 µm	1000 µm	Commerciaux
1h	3,4 ± 2,0 µm	4,1 ± 2,6 µm	/	0,36 ± 0,18 µm
1h30	3,1 ± 2,4 µm	3,7 ± 2,5 µm	/	/
3h	/	2,4 ± 1,2 µm	2,0 ± 1,4 µm	0,31 ± 0,19 µm

Les NTC d'une longueur initiale de 300 µm semblent être plus intéressants pour obtenir une très belle dispersion en appliquant peu d'ultrasons. Les NTC de 1000 µm semblent, quant à eux, être bien plus difficiles à séparer, ce qui ne les rend pas intéressants pour obtenir des suspensions contenant des NTC longs. Cependant, il faut réaliser beaucoup plus de synthèses avec des NTC courts afin d'obtenir une quantité suffisante pour réaliser une suspension. L'utilisation de NTC de 500 µm semble être un bon compromis entre dispersion et rendement de production.

4.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif la préparation de suspensions contenant des NTC aux caractéristiques variables s'agissant notamment de leur longueur. La première partie de ce chapitre s'est focalisée sur l'obtention de suspensions contenant des NTC courts. Il a été montré que la diminution de la présence d'agglomérats de NTC au cours de la sonification était reliée directement à l'augmentation de l'absorbance UV-visible de la suspension, qui suit une loi exponentielle. A partir de cette loi, il est possible de caractériser l'évolution de l'absorbance d'une suspension au cours de la dispersion par ultrasons par une constante de temps τ et une absorbance A_{max} décrivant une cinétique d'incorporation des NTC en suspension et aboutissant à une concentration finale limite en NTC. Il a été montré que la cinétique d'incorporation des NTC en suspension est légèrement diminuée lorsque le diamètre des NTC augmente ainsi que lorsque leur qualité structurale est améliorée. Par

ailleurs, l'énergie nécessaire pour disperser les NTC semble proportionnelle à la concentration en NTC dans la suspension. Concernant la cinétique de rupture des NTC, elle suit une loi en puissance et est sensiblement similaire pour l'ensemble des suspensions, quels que soient la structure et le diamètre des NTC. Ceci peut s'expliquer par le fait que les forces de cisaillement dues à la cavitation sont bien supérieures aux forces de dislocation des NTC, qui peuvent néanmoins être différentes selon les caractéristiques des NTC mais restent toujours inférieures aux forces de cisaillement induites par la cavitation. A l'issue de cette étude, il a donc été possible de préparer plusieurs suspensions de NTC contenant 1 et 2 %m de NTC de diamètre 25 ou 40 nm, dont la structure cristalline est différente (NTC bruts et recuits), mais possédant toutes une longueur moyenne de NTC en suspension d'environ 0,7 µm.

La deuxième partie de ce chapitre s'est centrée sur l'obtention de suspensions contenant des NTC longs. Un nouveau procédé de dispersion basé sur une phase de pré-dispersion par cycles de gel/dégel a été mis au point. Le travail réalisé sur cette phase permet une réduction de la taille initiale des morceaux de tapis mais également une individualisation partielle des NTC au sein du tapis. Une étape de dispersion aux ultrasons est ensuite nécessaire pour finaliser l'individualisation des NTC. Toutefois, l'étape de pré-dispersion a conduit au final à une réduction de la durée de dispersion par ultrasons permettant ainsi, de conserver une longueur moyenne de NTC en suspension d'environ 6 µm pour une concentration de 0,5 %m et d'environ 4 µm pour une concentration de 1 %m en NTC avec un très bon état de dispersion. Ces résultats innovants ont permis de déposer un brevet sur l'emploi de ce procédé utilisant des cycles cryogéniques. Afin de compléter cette étude, des analyses par cryo-MEB des suspensions sont en cours pour vérifier que les NTC présents en suspension sont bien tous individualisés. L'effet de la nature du tensio-actif a également été investigué: le Brij®S20 présente le meilleur pouvoir dispersant attribué à sa taille et donc à une gêne stérique plus importante. Il permet également une plus longue stabilité dans le temps des suspensions contenant les NTC (15 jours). Par ailleurs, la longueur initiale des NTC au sein des tapis semble jouer un rôle dans leur capacité à être dispersés (incluant l'étape de pré-dispersion), puisqu'ils se dispersent d'autant plus facilement que leur longueur initiale est faible, ce qui peut être attribué à une distance de pénétration du tensio-actif au sein du tapis de NTC différente en fonction de la longueur initiale du tapis de NTC.

En résumé, plusieurs suspensions contenant des NTC ont été réalisées afin de préparer des fibres et de comparer l'effet de la longueur (0,7 µm et 4 µm), de la concentration (1 à 2%m), du diamètre (25 et 40 nm) et de la structure (bruts et recuits) des NTC sur les propriétés mécaniques et électriques de ces fibres.

4.6 Références

[1] Z. F. Li, G. H. Luo, W. P. Zhou, F. Wei, R. Xiang, and Y. P. Liu, "The quantitative characterization of the concentration and dispersion of multi-

walled carbon nanotubes in suspension by spectrophotometry," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3692–3698, Aug. 2006.

[2] C. Mercader, "Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales," 2010.

[3] J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution," *Carbon*, vol. 45, no. 3, pp. 618–623, Mar. 2007.

[4] N. Grossiord, O. Regev, J. Loos, J. Meuldijk, and C. E. Koning, "Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV-visible spectroscopy.," *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 16, pp. 5135–9, Aug. 2005.

[5] M. D. Clark, S. Subramanian, and R. Krishnamoorti, "Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, no. 1, pp. 144–51, Feb. 2011.

[6] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J. a Rojas Stütz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel, and M. M. Kappes, "The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 8, pp. 1932–7, Mar. 2007.

[7] A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. Van Der Schoot, and P. Poulin, "Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 48, pp. 20599–20605, Dec. 2009.

[8] J. Hilding, E. a. Grulke, Z. George Zhang, and F. Lockwood, "Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–41, Jan. 2003.

[9] B. Ruan and A. M. Jacobi, "Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 127, Jan. 2012.

[10] M. W. a. Kuijpers, P. D. Iedema, M. F. Kemmere, and J. T. F. Keurentjes, "The mechanism of cavitation-induced polymer scission; experimental and computational verification," *Polymer (Guildf).*, vol. 45, no. 19, pp. 6461–6467, Sep. 2004.

[11] G. Pagani, M. J. Green, P. Poulin, and M. Pasquali, "Competing mechanisms and scaling laws for carbon nanotube scission by ultrasonication.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 29, pp. 11599–604, Jul. 2012.

[12] M. S. Strano, V. C. Moore, M. K. Miller, M. J. Allen, E. H. Haroz, C. Kittrell, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, "The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1/2, pp. 81–86, 2003.

[13] G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi, and T. Hashida, "Structure–property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 66, pp. 219–226, Jan. 2014.

[14] C. Tang, T. Zhou, J. Yang, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu, and L. Yang, "Wet-grinding assisted ultrasonic dispersion of pristine multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in chitosan solution.," *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 86, no. 1, pp. 189–97, Aug. 2011.

[15] G.-H. Xu, Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-P. Zhou, and F. Wei, "A two-step shearing strategy to disperse long carbon nanotubes from vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays for transparent conductive films.," *Langmuir*, vol. 26, no. 4, pp. 2798–804, Feb. 2010.

[16] R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-roth, O. Regev, and R. Yerushalmi-rozen, "Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 25–28, 2002.

[17] A. Zhbanov, E. Pogorelov, and Y. Chang, "Van der Waals interaction between two crossed carbon nanotubes," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5937–5945, 2010.

[18] J. S. Fenner and I. M. Daniel, "Hybrid nanoreinforced carbon/epoxy composites for enhanced damage tolerance and fatigue life," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 65, pp. 47–56, Oct. 2014.

[19] L. Maillaud, C. Zakri, I. Ly, A. Pénicaud, and P. Poulin, "Conductivity of transparent electrodes made from interacting nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 26, p. 263106, Dec. 2013.

[20] C. Mercader, V. Denis Lutard, S. Jestin, M. Maugey, A. Derré, C. Zakri, and P. Poulin, "Scalable process for the spinning of PVA–carbon nanotube composite fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, no. S1, pp. E191–E196, 2012.

[21] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, "Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes.," *Science*, vol. 300, no. 5620, pp. 775–8, May 2003.

[22] S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky, and P. K. Hansma, "Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer," *Langmuir*, vol. 10, no. 12, pp. 4409–4413, Dec. 1994.

[23] Y. Bai, D. Lin, F. Wu, Z. Wang, and B. Xing, "Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions.," *Chemosphere*, vol. 79, no. 4, pp. 362–7, Apr. 2010.

[24] Y. Geng, M. Y. Liu, J. Li, X. M. Shi, and J. K. Kim, "Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 12, pp. 1876–1883, Dec. 2008.

[25] Q. Wang, Y. Han, Y. Wang, Y. Qin, and Z.-X. Guo, "Effect of surfactant structure on the stability of carbon nanotubes in aqueous solution.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 24, pp. 7227–33, Jun. 2008.

[26] P. Kumar, B. Pani, H. Batra, and N. Gupta, "The Influence of Different Surfactants on the Dispersion Behaviour of Single Wall Carbon Nanotube (SWNT)," *Int. J. Eng. ang Technoscience*, vol. 5, no. 2, pp. 16–21, 2014.

[27] N. Grossiord, J. Loos, L. van Laake, M. Maugey, C. Zakri, C. E. Koning, and a. J. Hart, "High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 20, pp. 3226–3234, Oct. 2008.

Chapitre 5 : Elaboration de fibres par coagulation et mesure des propriétés

Sommaire

5.1 Introduction et motivations 191

5.2 Préparation des suspensions aqueuses de NTC/PVA 191

5.3 Elaboration et propriétés physico-chimiques des fibres.....194

5.3.1 Elaboration des fibres 194

5.3.2 Morphologie des fibres 195

5.3.3 Composition des fibres 196

5.3.4 Orientation des chaines de PVA et des NTC dans la fibre 199

5.4 Propriétés électriques des fibres.....202

5.4.1 Effet de la concentration en NTC dans la fibre sur les propriétés électriques 202

5.4.2 Effet du traitement thermique sur les propriétés électriques des fibres. 207

5.4.3 Conclusion sur les propriétés électriques des fibres 213

5.5 Propriétés mécaniques des fibres.....214

5.6 Conclusion 217

5.7 Référence.....218

5.1 Introduction et motivations

Ce chapitre concerne l'élaboration de fibres par coagulation à partir des suspensions de NTC précédemment préparées et reportées au chapitre 4, ainsi que la mesure des propriétés électriques et mécaniques de ces fibres. L'objectif ultime est d'évaluer les effets des caractéristiques des NTC, telles que leur diamètre, leur longueur et leur structure sur les propriétés électriques et mécaniques des fibres. Pour cela, la démarche adoptée a consisté, dans un premier temps, à montrer la faisabilité de préparation de fibres par coagulation à partir de suspensions concentrées en NTC et dont le diamètre, la longueur et la structure varient. Puis, une étape de caractérisation physico-chimique des fibres obtenues a été mise en œuvre de façon à établir les relations entre les caractéristiques des fibres, qui sont également en partie dépendantes des caractéristiques des NTC, et les propriétés électriques et mécaniques des fibres. Enfin, la dernière étape a consisté à réaliser des mesures électriques et mécaniques sur fibres brutes et traitées.

La première partie du chapitre traite de la préparation de suspensions aqueuses PVA/NTC ainsi que de l'élaboration des fibres contenant des NTC présentant des caractéristiques différentes (diamètre, longueur, structure). La seconde partie est focalisée sur la caractérisation physico-chimique des fibres en analysant leur morphologie, en déterminant la teneur en NTC, ainsi que l'orientation des NTC et des chaines de PVA dans la fibre. La dernière partie concerne la mesure des propriétés électriques et mécaniques des fibres brutes et traitées thermiquement, et vise à déterminer l'effet des différentes caractéristiques des NTC sur ces propriétés.

5.2 Préparation des suspensions aqueuses de NTC/PVA

Dans un premier temps, il est nécessaire de préparer les suspensions à injecter pour l'élaboration des fibres. Ces suspensions doivent contenir du PVA et résultent d'un mélange à raison d'un ratio 1/1 en poids entre les suspensions aqueuses de NTC obtenues au chapitre 4 et une solution aqueuse de PVA à 8 %m. Ainsi, la concentration en NTC est divisée par deux et la concentration en PVA est de 4 %m dans la suspension aqueuse finale de NTC/PVA. Le protocole de préparation est décrit dans le *chapitre 2 partie 2.4*. Les caractéristiques des NTC présents dans les différentes suspensions contenant 4 %m de PVA sont reportées dans le *Tableau 1*.

Tableau 1. Récapitulatif des suspensions préparées pour le filage et comportant des NTC présentant des caractéristiques variables.

Concentration en NTC dans la suspension contenant le PVA	Caractéristiques NTC		
	Diamètre	longueur	Etat
0,5 %m	25 nm	3,8 ± 3,2 µm	brut
1 %m	25 nm	3,8 ± 3,2 µm	brut
0,5 %m	25 nm	0,69 ± 0,38 µm	brut
1 %m	25 nm	0,73 ± 0,45 µm	brut
0,5 %m	25 nm	0,68 ± 0,34 µm	recuit
1 %m	25 nm	0,74 ± 0,34 µm	recuit
0,5 %m	40 nm	0,76 ± 0,42 µm	brut
1 %m	40 nm	0,71 ± 0,50 µm	brut
0,5 %m	10 nm	0,31 ± 0,19 µm	brut
1 %m	10 nm	0,31 ± 0,19 µm	brut

Après mélange de la suspension initiale à la solution de PVA, il faut s'assurer que la suspension n'est pas déstabilisée suite à l'ajout du PVA. Pour cela, l'état de dispersion est observé par microscopie optique. La *Figure 1a* représente, après ajout du PVA, un état de dispersion typique des suspensions contenant des NTC courts issus de tapis de NTC alignés. Aucun agglomérat n'est observé, ce qui signifie que la suspension reste stable après ajout du PVA. La même stabilité est observée avec une suspension de NTC commerciaux (*Figure 1b*), ce qui est en accord avec une précédente étude [1][2].

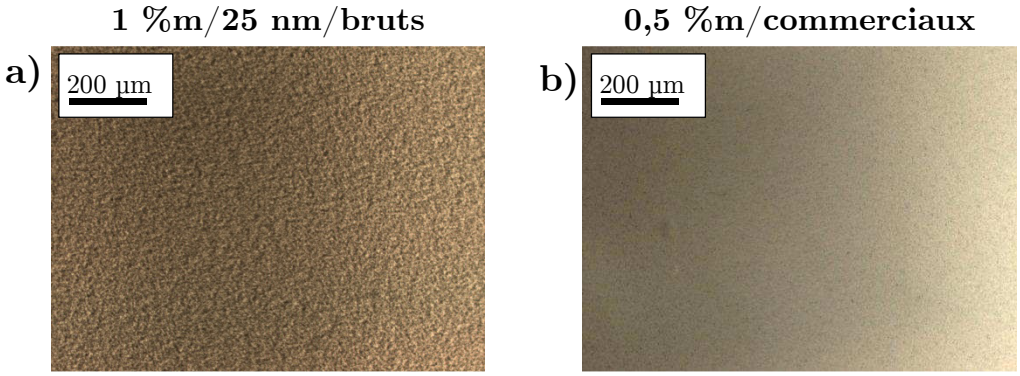


Figure 1. Micrographies de microscopie optique de l'état de dispersion d'une suspension de NTC/PVA contenant : a) 1 %m de NTC bruts de diamètre 25 nm et de longueur 0,7 µm et b) 0,5 %m de NTC commerciaux.

En ce qui concerne les suspensions contenant de longs NTC (4 µm), après l'ajout du PVA et pour les plus faibles concentrations (0,5 % m) de NTC dans la suspension de NTC/PVA, une déstabilisation de cette dernière est visible et se manifeste par l'apparition d'agglomérats représentés par les flèches rouges sur la *Figure 2a*. Il est fort probable que l'origine de cette déstabilisation provienne d'un

état de surface modifié entre les NTC longs et courts. En effet, une longue sonification (24 h) entraine la production de radicaux libres (OH· et H·) [3] pouvant modifier la chimie de surface des NTC courts par rapport aux NTC longs. Une alternative pour contrer ce phénomène est de soumettre la suspension, après mélange, aux ultrasons pendant 2 min à une puissance de 24 W dans le but de désenchevêtrer les NTC. L'énergie délivrée par les ultrasons étant assez faible, la longueur des NTC n'est pas modifiée. Ainsi, la suspension retrouve son état de dispersion homogène avec la disparition des agglomérats (*Figure 2b*).

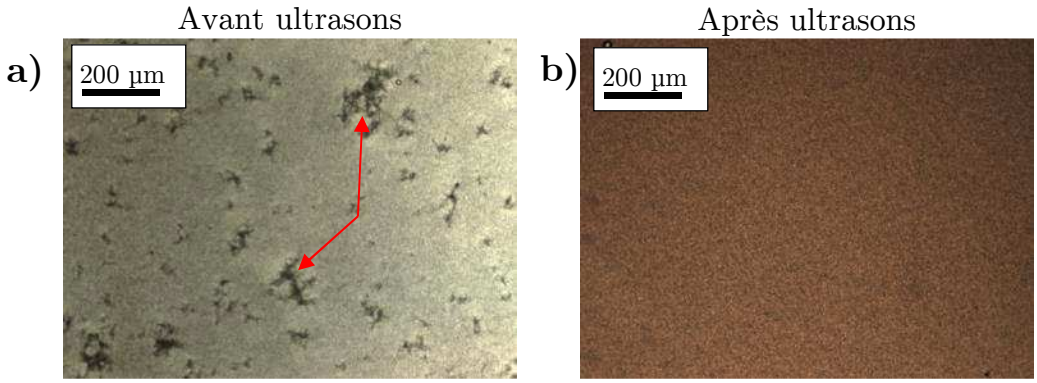


Figure 2. Micrographies de microscopie optique d'une suspension aqueuse de PVA/NTC contenant des NTC longs a) avant et b) après passage aux ultrasons.

Concernant la préparation des suspensions les plus concentrées à partir de la suspension contenant 2 %m de NTC longs, il a été nécessaire de procéder de manière différente en amont pour préparer la suspension aqueuse initiale contenant 2 %m de NTC longs. En effet, la concentration en NTC étant plus élevée, l'énergie nécessaire pour les individualiser est trop importante et engendrerait une diminution de la longueur des NTC comparativement à la suspension contenant 1 %m de NTC longs (*cf chapitre 4 § 4.4.4*). La méthode alternative employée pour augmenter la concentration tout en conservant la longueur des NTC est une évaporation douce d'une partie du volume d'eau pour concentrer les NTC dans la suspension. Pour cela, un bécher contenant une masse de suspension d'environ 10 g est placé sur une plaque chauffante jusqu'à évaporation de la moitié de la masse de suspension. Le même protocole a été employé pour obtenir une suspension aqueuse contenant 2 %m de NTC commerciaux. La suspension contenant des NTC longs présente une déstabilisation avec formation d'agglomérats de NTC. Ceci étant, après ajout du PVA, une ré-homogénéisation douce par ultrasons est réalisée comme précédemment, permettant d'obtenir une suspension NTC/PVA homogène comme représenté sur la *Figure 3a*. La suspension contenant des NTC commerciaux est soumise au même protocole conduisant à un état de dispersion homogène comme représenté sur la *Figure 3b*.

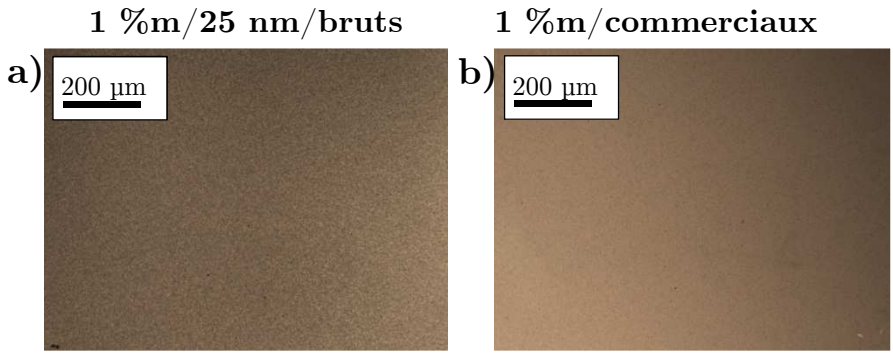


Figure 3. Micrographies de microscopie optique de l'état de dispersion d'une suspension de NTC/PVA contenant a) 1 %m de NTC bruts de diamètre 25nm et de longueur 4 µm et b) 1 %m de NTC commerciaux.

Afin d'étudier l'effet de la teneur en NTC dans la fibre, plusieurs suspensions ont été préparées par dilution successive d'une suspension aqueuse contenant 2 %m de NTC. Ainsi, après ajout du PVA, il a été possible d'obtenir plusieurs suspensions contenant une concentration en NTC variant entre 1 et 0,25 %m. Cette gamme de concentrations a été réalisée sur trois suspensions contenant respectivement, des NTC bruts, courts de diamètre 40 nm, des NTC bruts, courts de diamètre 25 nm et des NTC recuits, courts de diamètre 25 nm.

5.3 Elaboration et propriétés physico-chimiques des fibres

5.3.1 Elaboration des fibres

Les fibres sont élaborées à partir du procédé de coagulation dans un bain statique développé au CRPP [1] (*cf chapitre 2 § 2.4*), en utilisant les suspensions de NTC/PVA précédemment préparées. Le principe de coagulation repose sur la déshydratation du PVA qui entre en contact avec le bain saturé de sel, emprisonnant par la même occasion les NTC. Après filage, les fibres sont lavées dans l'eau pure afin d'éliminer les traces de sulfate de sodium encore présentes dans la fibre à l'issue du premier lavage [2]. Le protocole et l'ensemble des paramètres de filage sont détaillés dans le *chapitre 2 § 2.4*.

Dans le cas du filage à partir des suspensions préparées dans cette étude, une phase d'optimisation du procédé est nécessaire, notamment pour les suspensions contenant des NTC longs. En effet, il est important de régler les vitesses de rotation des différents rouleaux d'entrainement de la fibre, afin que celle-ci ne casse pas en cas de sollicitation trop importante ou qu'elle ne soit pas assez tendue en cas de vitesse trop faible. Une fois ces paramètres optimisés, ils sont maintenus fixes pour l'élaboration de l'ensemble des fibres de cette étude.

De façon générale, avec 10 ml de suspension aqueuse de NTC/PVA il est possible de filer environ 100 m de fibre (*Figure 4a*) dans les conditions de filage ici

utilisées. Au cours de cette étude plus d'un kilomètre de fibres a été réalisé avec les différentes suspensions préparées comme l'illustre la *Figure 4b*.

Figure 4. a) Photo d'une fibre enroulée mesurant une centaine de mètres, b) photo de plusieurs rouleaux contenant environ 100 m de fibre chacun.

Lors du filage de la suspension contenant 0,5 %m de NTC longs, la fibre était parfaitement tendue entre deux rouleaux d'entrainement tandis qu'avec les suspensions contenant des NTC courts, les fibres pendaient légèrement entre les rouleaux. Cette observation suggère une plus grande rigidité de la fibre contenant des NTC longs. En revanche, lors du filage de la suspension contenant 1 %m de NTC longs, la fibre issue du bain coagulant était extrêmement rigide, l'empêchant d'épouser parfaitement la forme du premier rouleau et donc de poursuivre le procédé de filage. De plus, en tirant légèrement sur la fibre celle-ci cassait facilement. Il semblerait que ces caractéristiques proviennent d'une formulation non adaptée pour cette concentration en NTC (initialement 2 %m) et ces longueurs de NTC (~4 µm) en suspension. Par conséquent, dans la suite de cette étude, parmi toutes les fibres caractérisées, une seule contient des NTC longs : celle issue du filage de la suspension contenant 0,5 %m de NTC.

5.3.2 Morphologie des fibres

La première caractéristique morphologique d'une fibre est la forme et la dimension de sa section. Pour observer la section réelle, il faut s'assurer que celle-ci ne soit pas modifiée en sectionnant la fibre. Pour cela, cette dernière est plongée dans l'azote liquide pour la rigidifier avant de la sectionner. Les micrographies MEB représentées en *Figure 5* montrent une section dont la forme n'est pas cylindrique (contour rouge). En effet, étant donné que la fibre en sortie de bain coagulant est issue de l'assemblage de trois pré-fibres (trois buses, *cf chapitre 2 § 2.4*), la morphologie de la section peut être apparentée à celle d'un trèfle à trois feuilles légèrement aplati par le passage de la fibre sur les différents rouleaux d'entrainement. Les observations par microscopie optique semblent montrer un diamètre variant entre 30 et 90 µm sur l'ensemble des fibres, avec une moyenne autour de 60 µm même si ces estimations ne sont pas extrêmement précises compte tenu de la forme de la section des fibres. La section moyenne a été mesurée à partir de micrographies MEB réalisées sur plusieurs sections d'une même fibre et sa valeur est de 1680 ± 80 µm^2.

Par ailleurs, les micrographies MEB à fort grossissement de la section (*Figure 5*) des fibres montrent une différence de longueur des NTC correspondant à la partie des NTC déchaussés de la section de la fibre. Dans le cas de NTC longs, ces derniers dépassent de plusieurs µm de la section alors que dans le cas de NTC courts ou des NTC commerciaux, seuls quelques centaines de nm sortent de la section. Ces micrographies confirment que les fibres ont été réalisées avec des suspensions contenant des NTC de différentes longueurs.

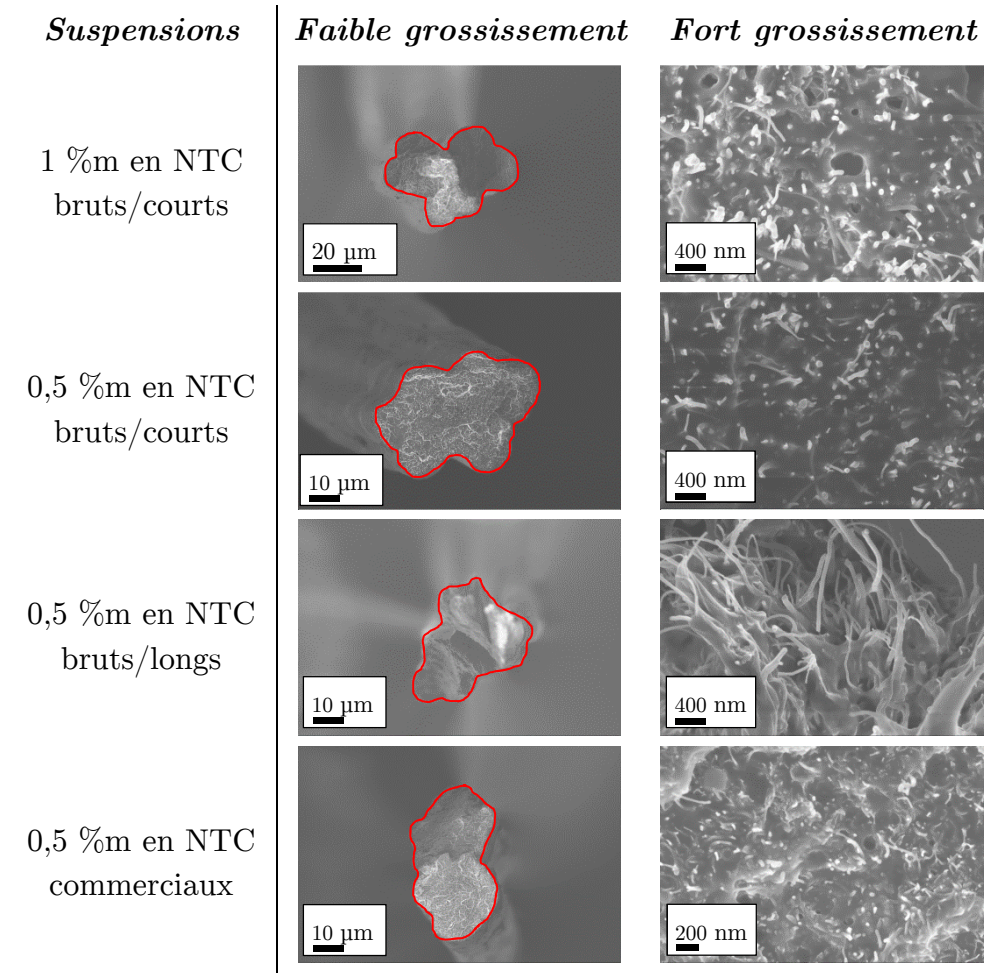


Figure 5. Micrographies MEB à faible et fort grossissement de la section de fibres élaborées à partir de différentes suspensions de NTC.

De plus, les micrographies MEB à fort grossissement montrent une répartition homogène des NTC sur la surface de la section qui est le résultat de la bonne homogénéité et de la stabilité des suspensions NTC/PVA.

5.3.3 Composition des fibres

Il est important de connaitre la fraction massique de NTC présents dans la fibre, car les propriétés mécaniques et électriques d'un composite dépendent du taux de charge en NTC [4][5]. La fraction massique en NTC dans la fibre est déterminée par thermogravimétrie sous atmosphère inerte (argon). Il faut dans un premier temps déterminer la masse de résidus après décomposition du PVA et du Brij®S20. La

Figure 6a montre le thermogramme sous atmosphère d'argon du PVA et du Brij®S20. Concernant le PVA, la première perte de masse, à hauteur de 4 %, située vers 120 °C correspond à l'évaporation de l'eau. Cette perte de masse est suivie de deux autres pertes de masse aux alentours de 290 °C et 420 °C qui correspondent à la décomposition du PVA en deux étapes [6]. La masse de résidus à 700 °C représente 3,8 % de la masse initiale du PVA. Pour le Brij®S20, il n'y a qu'une seule perte de masse située vers 320 °C et une masse résiduelle à 700°C de 2,5 % de la masse initiale de Brij®S20.

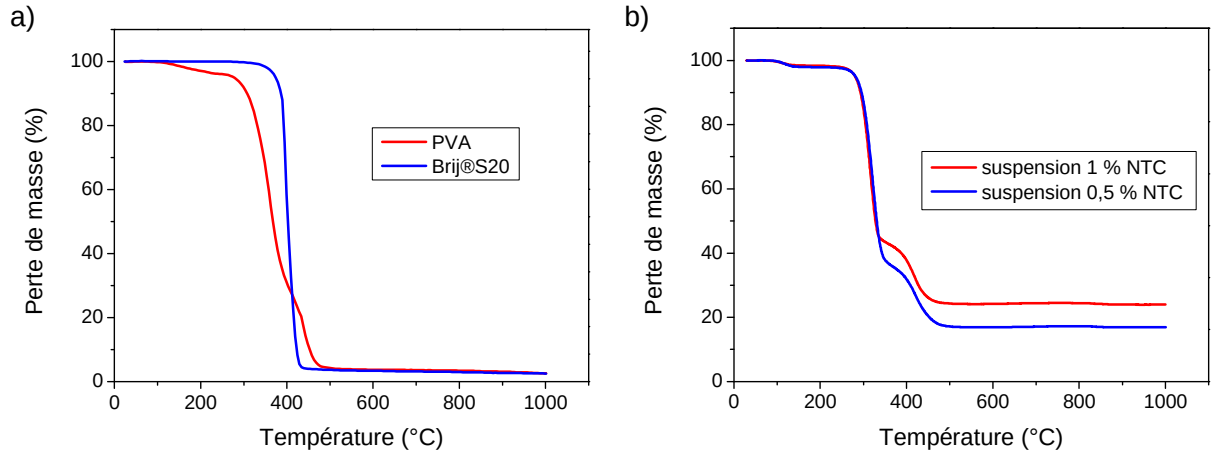


Figure 6. a) Thermogramme du PVA et Brij®S20 et b) thermogramme d'une fibre réalisée à partir d'une suspension NTC/PVA contenant 0,5 et 1 %m de NTC.

La *Figure 6b* représente le thermogramme de fibres élaborées à partir de suspensions contenant 0,5 et 1 %m de NTC. Une perte de masse en trois étapes est constatée. La masse d'eau correspond à la première perte de masse, les deux pertes de masse suivantes correspondent à la dégradation du PVA et du Brij®S20, les NTC étant stables sous atmosphère neutre. La masse finale restant dans le creuset correspond à la masse de NTC à laquelle s'ajoute la masse de résidus de PVA et de Brij®S20 (*Figure 6b*). Ainsi, pour remonter à la teneur en NTC dans les fibres il faut résoudre le système avec les deux équations suivantes :

$$m_{initiale\ fibre} = m_{eau} + m_{polymère} + m_{NTC} \quad (1)$$

$$m_{finale\ ds\ creuset} = m_{résidus\ (PVA+BrijS20)} + m_{NTC} \quad (2)$$

La masse de résidus provient de la dégradation du PVA et du Brij®S20. Cependant, compte tenu de la superposition des pertes de masse du PVA et du Brij®S20 liée à des températures de dégradation proches, il n'est pas possible de déterminer les fractions provenant du PVA et du Brij®S20. Il convient donc de faire une approximation qui consiste à dire que la masse résiduelle du polymère provient uniquement du PVA compte tenu du ratio Brij®S20/PVA dans la suspension qui varie entre 0,15 et 0,30 en fonction de la concentration en Brij®S20. Pour cette approximation, la masse de résidus est définie de la façon suivante : $m_{résidus} = 0{,}0381 \times m_{polymère}$.

En partant de suspensions contenant 1 %m de NTC et 4 %m de PVA, les analyses par ATG donnent des proportions en NTC et PVA dans un ratio compris entre 0,24 et 0,28 (*Tableau 2*), le ratio théorique NTC/PVA étant de 0,25. L'analyse ATG permet donc d'estimer de façon satisfaisante la proportion de NTC au regard du PVA malgré l'approximation faite sur la teneur en Brij®S20. Dans le cas de suspensions contenant 0,5 %m de NTC, les analyses ATG conduisent à un ratio NTC/PVA expérimental variant entre 0,08 et 0,19, le ratio théorique étant de 0,125. Ainsi, en valeur moyenne, la teneur en NTC dans la fibre est d'environ 20 ± 1 % ou 12 ± 3 % pour une suspension contenant 1 ou 0,5 %m de NTC respectivement.

Tableau 2. Composition des fibres exprimée en pourcentage massique.

Caractéristique NTC	Concentration NTC suspension	Teneur en eau (%m)	Teneur en polymère (%m)	Teneur en NTC (%m)	Ratio NTC/polymère
25nm/bruts/courts	1 %m	1,67	76,98	21,35	0,28
40nm/bruts/courts		1,49	79,09	19,42	0,25
25nm/recuits/courts		3,02	77,22	19,76	0,26
Commerciaux		2,71	78,15	19,14	0,24
25nm/bruts/courts	0,875 %m	2,58	78,67	18,74	0,24
25nm/bruts/courts	0,750 %m	3,28	78,58	18,13	0,23
25nm/bruts/courts	0,625 %m	2,01	82,36	15,63	0,19
25nm/bruts/courts	0,5 %m	2,24	81,92	15,84	0,19
40nm/bruts/courts		4,16	85,64	10,20	0,12
25nm/recuits/courts		3,85	83,79	12,36	0,15
25nm/bruts/longs		3,40	84,93	11,67	0,14
commerciaux		3,81	83,95	12,24	0,15

La teneur en NTC dans les fibres élaborées à partir de suspensions contenant des NTC bruts de diamètre 25 nm avec une concentration variant entre 0,5 et 1 %m a également été mesurée (*Tableau 2*). Il est donc possible de remonter à la fraction volumique en NTC dans la fibre en fonction de la concentration en NTC dans la suspension. Ainsi, à partir de la fraction massique de chaque élément déterminée par ATG, il est possible de calculer la masse volumique de la fibre à partir de l'équation suivante, dans l'approximation où la porosité est négligeable (pas de porosité observée par MEB sur la section des fibres) :

$$\rho_{fibre} = \frac{100}{\frac{P_{NTC}}{\rho_{NTC}} + \frac{P_{Polymère}}{\rho_{polymère}} + \frac{P_{eau}}{\rho_{eau}}} \quad (3)$$

Avec ρ la masse volumique en g/cm^3 et P la fraction massique en % de chaque constituant. En utilisant la masse volumique des NTC (2,3 g/cm^3) et du PVA (1,3 g/cm^3) mesurée par pycnomètrie, la masse volumique moyenne de la fibre est de 1,38

± 0,03 g/cm^3. A partir de la masse volumique de la fibre, il est possible de calculer la fraction volumique en NTC définie comme suit :

$$V_{NTC} = \frac{P_{NTC}}{\rho_{NTC}} \cdot \rho_{fibre} \quad (4)$$

L'évolution de la teneur volumique et massique en NTC dans la fibre en fonction de la concentration en NTC dans la suspension est représentée en *Figure 7*. Dans le domaine de concentration étudié, cette évolution semble être linéaire.

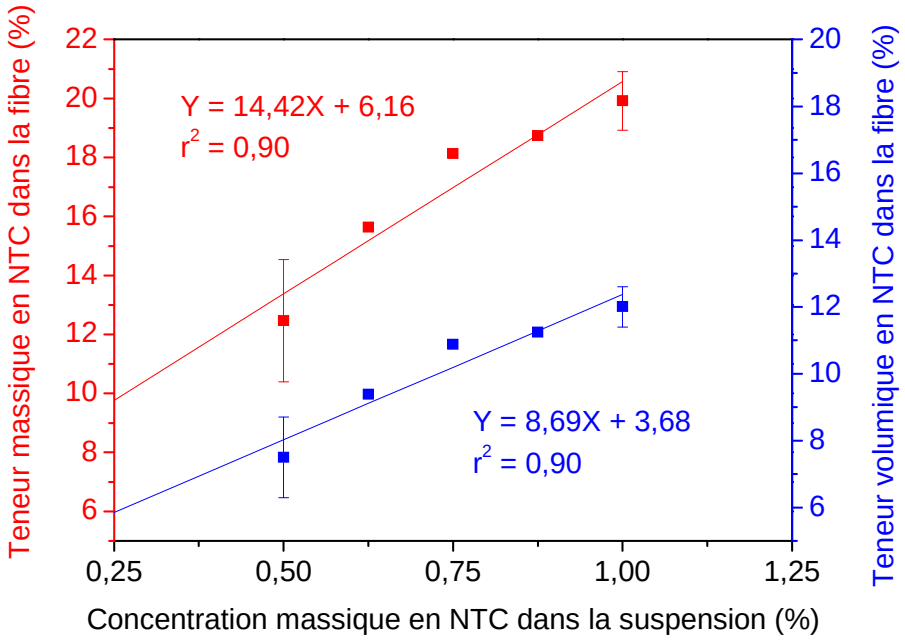


Figure 7. Evolution de la teneur massique en NTC dans la fibre en fonction de la concentration en NTC dans la suspension NTC/PVA.

Les fibres élaborées à partir de la gamme de concentration (1 à 0,25 %m) n'ont pas toutes été caractérisées par ATG. C'est pourquoi, leur teneur volumique est estimée à partir de la droite de régression représentée en *Figure 7*. Les valeurs des teneurs volumiques en fonction de la concentration massique en NTC dans la fibre sont reportées dans le *Tableau 3*.

Tableau 3. Valeurs de la teneur volumique en NTC dans la fibre en fonction de la concentration.

Concentration NTC dans la suspension (%m)	0,250	0,375	0,5	0,575	0,625	0,750	0,875	1
Teneur volumique dans la fibre (%v)	5,9	6,9	8,0	8,7	9,1	10,2	11,3	12,4

5.3.4 Orientation des chaines de PVA et des NTC dans la fibre

Les spectres 2D de DRX mesurés sur les différentes fibres (voir spectre typique *chapitre 2 § 2.5.6*) mettent en évidence la présence de deux phases cristallines

correspondant aux raies (101) et (200) du PVA dans un réseau monoclinique [2] et à la raie (002) des NTC. En traçant les spectres intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde (voir spectre typique *chapitre 2 § 2.5.6*), quel que soit le type de fibre, le pic d'intensité maximum du PVA (101) présente une intensité et une largeur à mi-hauteur très comparable suggérant un état de cristallisation similaire et une teneur en PVA cristallisée constante. Ceci est en accord avec les travaux de *K.P.Ryan et al.* [7] montrant que la proportion de PVA cristallisée est constante au-delà de 0,05 %v de NTC (proportion bien inférieure à celle de l'étude ici présente).

Il est important de connaitre l'alignement des NTC dans la fibre car les propriétés électriques [8] et mécaniques [9][10] dépendent de cet alignement. Pour cela les raies (101) du PVA et (002) des NTC sont intégrées selon l'angle ϕ. (*chapitre 2 § 2.5.6*). La *Figure 8* représente l'intensité diffractée normalisée en fonction de l'angle ϕ pour les NTC et le PVA.

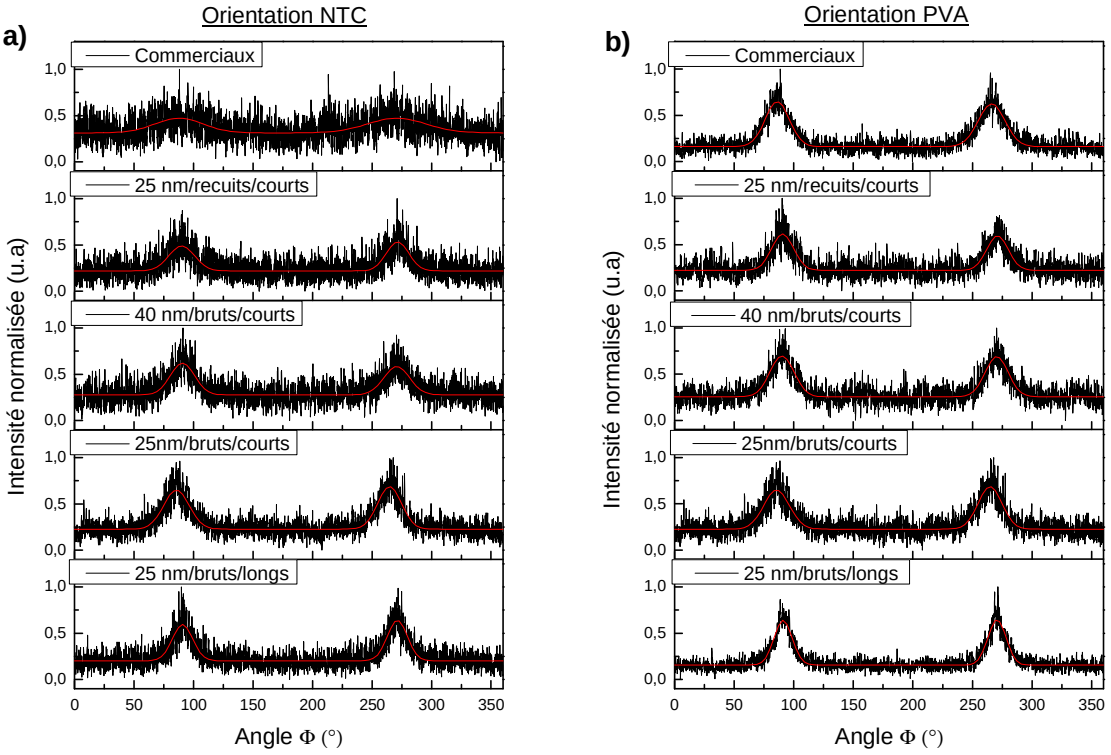


Figure 8. Intensité en fonction de l'angle ϕ a) pour le pic (200) des NTC et b) pour le pic (101) du PVA.

La première constatation est que l'ensemble des pics, que ce soit dans le cas des NTC ou du PVA, présentent un maximum correspondant au même angle 90° et 270°. Cela signifie que le PVA et les NTC sont globalement alignés dans la même direction, qui est l'axe de la fibre. La distribution d'orientation est ensuite déterminée à partir de la demi-largeur à mi-hauteur des pics représentés en *Figure 8* et est reportée dans le *Tableau 4*. Cette largeur à mi-hauteur est calculée en modélisant les profils de la *Figure 8* par une gaussienne [11].

Tableau 4. Angle d'orientation des chaines de PVA et des NTC par rapport à l'axe de la fibre.

NTC	Teneur volumique en NTC	Orientation NTC	Orientation PVA
25 nm/bruts/courts	12,4 %v	± 12°	± 11°
25 nm/bruts/courts	11,3 %v	± 13°	± 12°
25 nm/bruts/courts	10,2 %v	± 13°	± 13°
25 nm/bruts/courts	9,1 %v	± 12°	± 12°
25 nm/bruts/courts	8,0 %v	± 12°	± 13°
25 nm/bruts/longs	8,0 %v	± 10°	± 10°
25 nm/recuits/courts	12,4 %v	± 12°	± 12°
25 nm/recuits/courts	8,0 %v	± 12°	± 11°
40 nm/bruts/courts	12,4 %v	± 12°	± 12°
40 nm/bruts/courts	8,0 %v	± 12°	± 12°
Commerciaux	12,4 %v	± 28°	± 14
Commerciaux	8,0 %v	± 26°	± 13°

Pour l'ensemble des fibres contenant des NTC issus de tapis de NTC alignés, l'angle par rapport à l'axe de la fibre est relativement faible, ce qui indique un bon alignement des NTC dans celle-ci. Pour les fibres contenant des NTC courts issus de NTC alignés, l'orientation de ces derniers et des chaines de PVA se situe aux alentours de ± 12°. Pour la fibre contenant des NTC longs, il semble que ces derniers soient légèrement mieux alignés puisque l'orientation est d'environ ± 10°. Cette très bonne orientation générale, indique que le procédé de filage en ligne semble appliquer des étirements importants sur la fibre, auxquels sont sensibles à la fois les NTC et les chaînes de PVA. De plus, le diamètre ou la structure des NTC issus de tapis de NTC alignés ne semble pas jouer de rôle sur l'orientation des NTC dans les fibres.

Concernant les fibres contenant des NTC commerciaux, l'orientation des NTC est comprise entre 26 et 28°, soit des NTC deux fois moins bien alignés que dans les fibres contenant des NTC initialement sous forme de tapis. Les chaines de PVA quant à elles, ont une orientation similaire à celle mesurée dans les autres fibres, ce qui montre que l'orientation des chaines de polymère est fixée par l'étirement de la fibre lors du filage et est indépendante de la qualité des NTC. La moins bonne orientation des NTC commerciaux a déjà été observée précédemment [2] reportant un degré d'orientation de ± 25°, soit quasi identique à l'orientation déterminée dans cette étude. Cette orientation peut être expliquée par le fait que les NTC commerciaux sont plus défectueux et surtout plus tortueux que des NTC initialement alignés.

5.4 Propriétés électriques des fibres

5.4.1 Effet de la concentration en NTC dans la fibre sur les propriétés électriques

Dans la littérature, il est reporté que la concentration en NTC dans un composite influe sur les propriétés électriques du matériau [5]. Il est donc important d'étudier le comportement électrique de la fibre en fonction de la teneur volumique en NTC pour déterminer un éventuel seuil de percolation [12]. Les fibres utilisées sont celles contenant des NTC courts issus de tapis de NTC alignés qui ont un diamètre de 25 ou 40 nm et une structure brute ou recuite et dont la concentration volumique varie entre 5,9 et 12,4 %v (voir *Tableau 2*). La *Figure 9a* représente l'évolution de la résistivité en fonction de la teneur volumique en NTC dans la fibre. Quelle que soit la fibre, la résistivité commence à chuter significativement à partir d'une teneur en NTC autour de 8 %v. Il semble donc y avoir un seuil de percolation aux alentours de cette concentration. Ce comportement peut être modélisé par la théorie de la percolation qui décrit le passage d'un système isolant vers un système conducteur via l'équation suivante valable dans le cas où $p>p_c$ [13]

$$\rho = \rho_0 \cdot (p - pc)^{-t} \tag{5}$$

Avec ρ la résistivité du composite, ρ_0 la résistivité du renfort conducteur, p la fraction volumique du renfort dans le composite, p_c le seuil de percolation et t l'exposant critique.

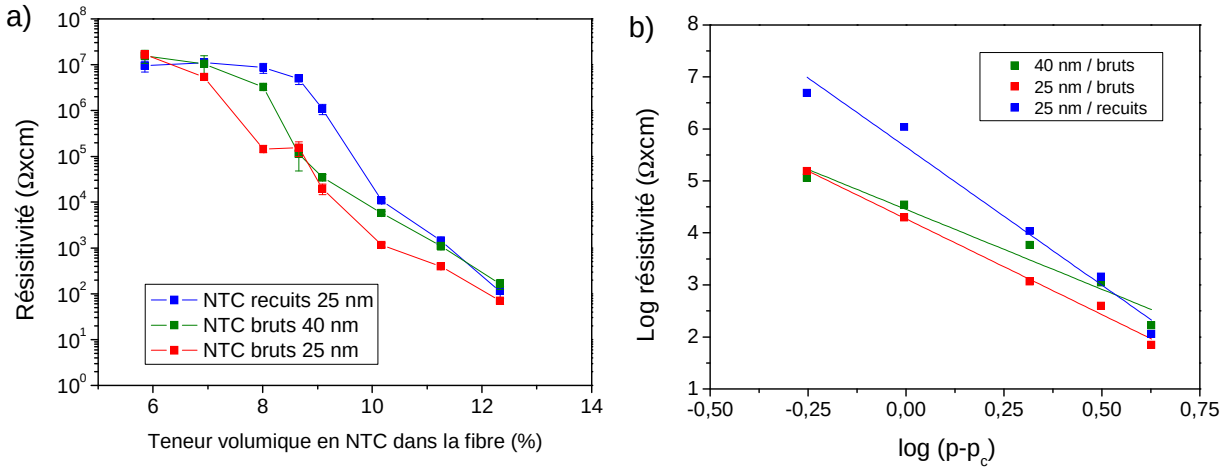


Figure 9. a) Evolution de la résistivité des fibres en fonction de la teneur volumique en NTC (échelle log) et b) évolution du logarithme de la résistivité en fonction de log(p-p$_c$).

En traçant l'évolution du logarithme de la résistivité en fonction de log(p-p_c) (*Figure 9b)*, il est possible de modéliser les valeurs expérimentales par une droite ayant pour coefficient directeur l'exposant t et pour ordonnée à l'origine le log ρ_0. Les valeurs des différents paramètres du modèle de percolation sont données dans le *Tableau 5*.

Tableau 5. Paramètres du modèle de percolation.

	p_c	ρ_0 (Ωxcm)	t	r^2
Recuits / 25nm	8,1 %v (13,5%m)	$5x10^{-6}$	5,6 ± 0,2	0,97
bruts / 25nm	8,1 %v (13,5%m)	$2x10^{-4}$	4,4 ± 0,1	0,99
Bruts / 40nm	8,1 %v (13,5%m)	$8x10^{-4}$	4,5 ± 0,2	0,94

Ainsi, le seuil de percolation déterminé à partir des valeurs expérimentales semble être de 8,1 %v pour l'ensemble des fibres. En s'appuyant sur la littérature, il est possible d'estimer ce seuil à partir des paramètres géométriques définissant l'élément conducteur. L'idée directrice du calcul du seuil de percolation est de pouvoir estimer l'effet du diamètre et de la longueur des NTC, ainsi que de leur orientation sur les propriétés électriques afin de déterminer des tendances. Lorsque les renforts sont répartis de façon isotrope dans la matrice, ce seuil est défini par le rapport d/L [5][8], avec d le diamètre du renfort et L sa longueur. Si les renforts possèdent une direction préférentielle, le seuil est défini par le rapport $d/L\langle\sin(\gamma)\rangle$, avec γ l'angle entre deux éléments conducteurs [8]. Dans cette étude, les NTC utilisés possèdent une longueur moyenne de 0,7 µm pour un diamètre moyen de 25 ou 40 nm. Dans le cas d'un réseau isotrope de renforts, le seuil de percolation théorique serait de 3,5 et 5,7 %v pour des NTC de diamètre 25 et 40 nm respectivement, montrant une dépendance du diamètre. Dans le cas d'une fibre le réseau est anisotrope et les NTC possèdent une orientation préférentielle. L'angle γ entre deux NTC n'est pas connu, mais l'orientation moyenne des NTC par rapport à l'axe de la fibre est déterminée par DRX. Néanmoins l'utilisation des valeurs d'orientation déterminées par DRX, devrait fournir une estimation acceptable. Ainsi, pour une orientation moyenne de ±12° le seuil de percolation atteint 17 et 27 %v pour des NTC de diamètre 25 et 40 nm respectivement.

Ces valeurs théoriques montrent qu'en particulier l'orientation des NTC dans la fibre impacte grandement le seuil de percolation. De plus, elles sont bien supérieures à la valeur expérimentale de 8,1 %v. Toutefois, il est difficile de comparer directement ces valeurs théoriques aux valeurs expérimentales compte tenu de la dispersion en longueur et en diamètre des NTC. De plus, la courbe représentant l'évolution de la résistivité en fonction de la teneur volumique en NTC (*Figure 9a*) ne tend pas vers un plateau pour les valeurs de résistivité faibles, ce qui engendre probablement une faible erreur dans la détermination expérimentale du seuil de percolation. Pour vérifier cela, il conviendrait d'élaborer des fibres contenant plus de 12 %v de NTC, c'est-à-dire préparer des suspensions aqueuses d'une concentration supérieure à 2 %m en NTC. Ceci met donc en évidence la nécessité d'augmenter drastiquement la concentration en NTC dans ces systèmes anisotropes afin de tirer profit au maximum de la bonne conductivité intrinsèque des éléments conducteurs (NTC).

Par ailleurs, la valeur de l'exposant t dans le cas d'un système 3D est d'environ 2 [9][10][12]. Dans cette étude, l'exposant t est compris entre 4,4 et 5,6. Il est cependant difficile de discuter de cette valeur compte tenu du fait qu'elle dépend du choix des valeurs expérimentales utilisées pour déterminer le seuil de percolation [5].

La *Figure 10* représente la résistivité électrique des fibres en fonction des caractéristiques des NTC pour deux teneurs en NTC (12,4 et 8 %v). Comme vu précédemment (*Figure 9a*), la teneur en NTC dans la fibre joue un rôle important sur la résistivité, puisque cette dernière diminue de plusieurs ordres de grandeur lorsque la teneur en NTC augmente, montrant bien l'existence d'un seuil de percolation.

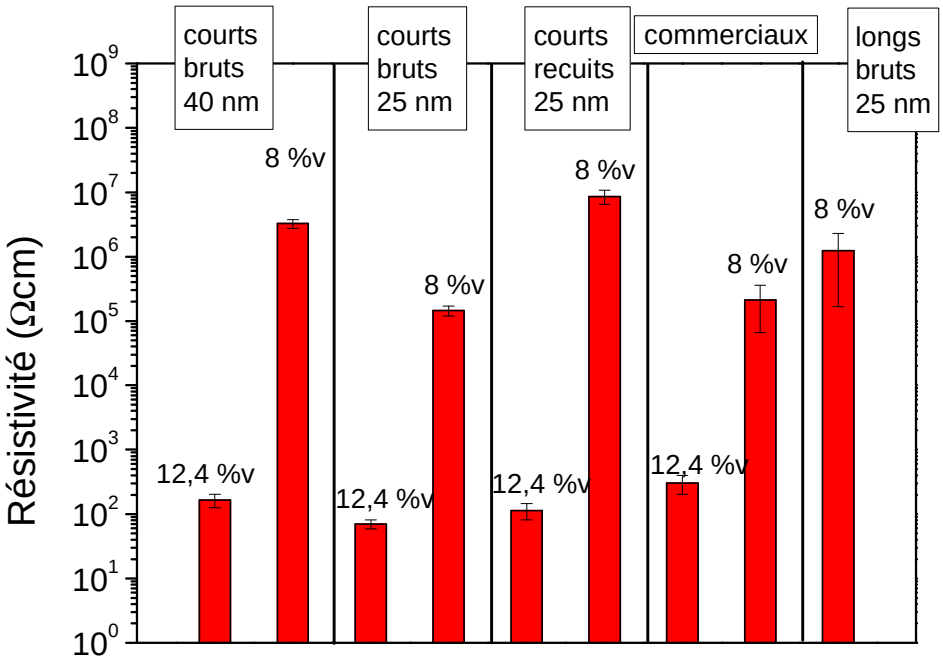


Figure 10. Résistivité des fibres en fonction de la teneur volumique en NTC, du diamètre, de la longueur et de la structure des NTC.

Les valeurs de résistivité représentées dans le graphique en *Figure 10* et les valeurs de conductivité en résultant sont reportées dans le *Tableau 6*.

Tableau 6. Propriétés électriques des fibres contenant des NTC avec différentes caractéristiques.

	Teneur volumique en NTC (%v)	Résistivité (Ωcm)	Conductivité (S/cm)
25nm/bruts/courts	8	$1{,}4 \times 10^{5}$	$7{,}1 \times 10^{-6}$
25nm/bruts/courts	12,4	70	$1{,}4 \times 10^{-2}$
25nm/bruts/longs	8	$1{,}2 \times 10^{6}$	$8{,}1 \times 10^{-7}$
25nm/recuits/courts	8	$8{,}6 \times 10^{6}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$
25nm/recuits/courts	12,4	113	9×10^{-3}
40nm/bruts/courts	8	$3{,}3 \times 10^{6}$	$3{,}2 \times 10^{-7}$
40nm/bruts/courts	12,4	165	6×10^{-3}
commerciaux	8	$2{,}1 \times 10^{5}$	$6{,}3 \times 10^{-6}$
commerciaux	12,4	302	$3{,}3 \times 10^{-3}$

Il existe des différences de résistivité entre fibres de même teneur mais contenant des NTC aux caractéristiques différentes. Dans le cas des fibres contenant des NTC courts de diamètre 25 nm, la résistivité est plus faible de deux ordres de grandeur avec des NTC bruts qu'avec des NTC recuits pour une même teneur (8 %v). A une teneur de 12,4 %v la tendance est la même. Ces résultats suivent une tendance inverse à celle supposée, à savoir que les NTC recuits présentent moins de défauts structuraux et donc possèdent une conductivité plus grande que des NTC bruts [7][15]. Etant donné que toutes les caractéristiques des NTC dans la fibre sont similaires (diamètre, longueur et alignement des NTC), ceci semble montrer qu'un phénomène autre que la structure du NTC contribue à augmenter la résistivité de la fibre. Il est admis que les NTC sont des sites de nucléation qui ont tendance à augmenter la cristallinité du PVA [16]. L'hypothèse proposée est que la meilleure structure graphitique d'un NTC recuit conduirait à un changement d'organisation structurale du PVA à l'interface NTC/PVA. Cette variation structurale du PVA aurait pour effet de modifier la qualité du contact électrique entre NTC. Toutefois, les spectres de DRX ne mettent pas en évidence des changements notables du pic (101) du PVA, mais il est fort probable que cette technique ne soit pas sensible au changement à l'interface compte tenu de la faible quantité de matériau développée aux interfaces.

A propos de l'effet du diamètre des NTC, la fibre contenant des NTC de diamètre 40 nm présente une résistivité plus importante (1 ordre de grandeur) que celle contenant des NTC de 25 nm de diamètre. Cette tendance expérimentale est en accord avec l'évolution du seuil de percolation calculé théoriquement (17 et 27 %v pour des NTC de diamètre 15 et 40 nm respectivement). La distribution en diamètre des NTC de 40 nm est plus large que celle des NTC de diamètre 25 nm, ce qui peut conduire à des niveaux de résistivité différents en raison d'une différence de résistivité intrinsèque des NTC.

Concernant l'effet de la longueur, la fibre contenant des NTC longs présente une résistivité qui est, de façon surprenante, légèrement supérieure à la fibre contenant des NTC courts, pour un degré d'alignement très proche. Le seuil de percolation théorique est de 3,2 %v et 17 %v respectivement pour des NTC longs (4 µm) et NTC courts (0,7 µm), à diamètre équivalent (25 nm). Or, cette tendance n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux obtenus signifiant que la longueur des NTC contribue à abaisser significativement le seuil de percolation. Cette inversion de tendance pourrait être associée à des effets physico-chimiques à l'interface NTC/PVA entrainant une modification de la qualité du contact électrique. En effet, les NTC longs sont soumis à des durées d'ultrasons plus faibles comparativement aux NTC courts et leur chimie de surface pourrait donc être différente, notamment par l'interaction avec des radicaux libres oxygénés générés par l'effet des ultrasons sur l'eau [3].

Enfin, pour les fibres élaborées à partir de NTC commerciaux, la résistivité est du même ordre de grandeur que la fibre contenant des NTC bruts et courts de diamètre 25 nm. Cependant, la valeur théorique du seuil de percolation est plus faible avec les NTC commerciaux (7,6 %v) conduisant normalement, à teneur équivalente, à une résistivité plus faible. Toutefois, compte tenu des caractéristiques très différentes entre ces NTC il est difficile d'avancer une hypothèse. Il conviendrait par la suite de faire varier la teneur des NTC commerciaux dans la fibre pour déterminer le seuil de percolation.

En conclusion, de façon générale, la concentration en NTC est le paramètre majeur permettant de diminuer la résistivité électrique pour l'ensemble des fibres. Ainsi, en augmentant la teneur volumique en NTC dans les fibres, un effet significatif sur la conductivité a pu être mis en évidence puisqu'une diminution de la résistivité pouvant atteindre jusqu'à 5 ordres de grandeur a pu être mesurée. Toutefois, dans ces systèmes composites PVA/NTC qui sont également très sensibles au contact entre NTC défini par l'épaisseur de polymère et la physico-chimie à leur interface, il est difficile de discuter précisément du rôle des caractéristiques des NTC sur la conductivité. Les résultats obtenus semblent tout de même montrer que la structure et le diamètre des NTC modifieraient la conductivité des fibres, mais l'interface PVA/NTC, et donc le contact entre les NTC, peut perturber les effets induits par les caractéristiques des NTC. Ces observations indiquent que même si à l'échelle du NTC individuel il y a des différences notables de conductivité (comme par exemple l'augmentation de la conductivité avec la diminution des défauts dans les NTC), à l'échelle macroscopique, l'effet de ces caractéristiques est probablement masqué par des effets plus dominants tels que l'interaction entre le polymère et les NTC ou le nombre et la nature des contacts entre NTC.

5.4.2 Effet du traitement thermique sur les propriétés électriques des fibres

Les traitements thermiques post filage sont utilisés pour améliorer la conductivité électrique des fibres [17]. Durant cette étude, deux types de traitement thermique ont été employés. Le premier consiste à chauffer sous air la fibre à des températures comprises entre 50 et 200 °C, c'est-à-dire en dessous du point de fusion et de décomposition du polymère. Le second traitement thermique est réalisé à haute température, soit 900 °C, sous atmosphère inerte, afin de pyrolyser le PVA et d'obtenir une fibre 100 % NTC.

5.4.2.1 Effet du traitement thermique à basse température

Ce traitement thermique consiste à chauffer sous air la fibre à une température donnée dans la gamme 50 à 200 °C pendant 30 min. La résistivité est ensuite mesurée à température ambiante. La *Figure 11a* représente l'évolution de la résistivité en fonction de la température de traitement pour différentes teneurs volumiques dans la fibre contenant des NTC courts, bruts et de diamètre 25 nm. La résistivité de la fibre diminue lorsque la température augmente et plus particulièrement pour des teneurs en NTC supérieures à 6,9 %v. Au-dessus de cette teneur, la température fait diminuer la résistivité de 1 à 2 ordres de grandeurs.

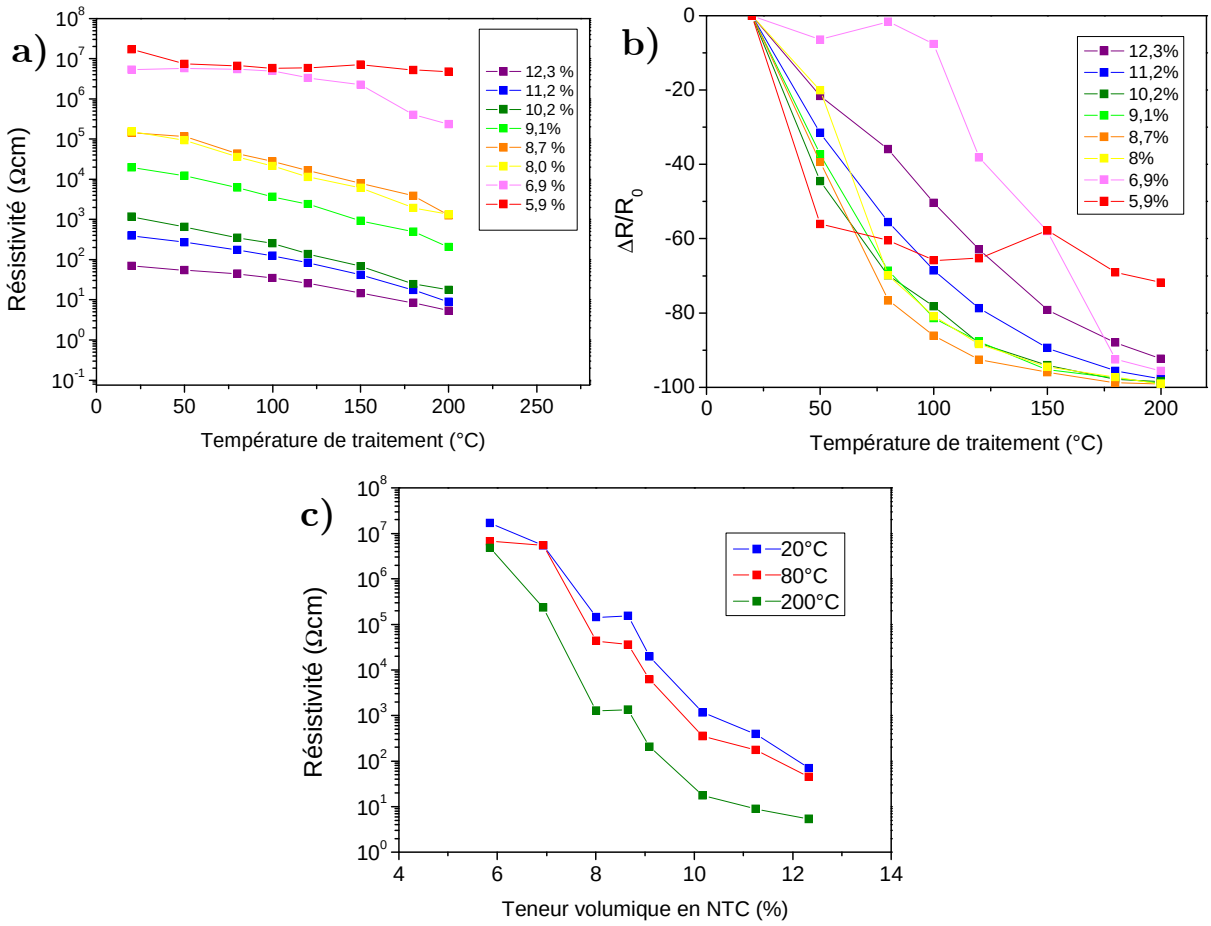


Figure 11 a) Evolution de la résistivité des fibres en fonction de la température de traitement pour différentes teneurs en NTC, b) évolution de la variation relative de la résistivité des fibres en fonction de la température de traitement pour différentes teneurs en NTC (R_0 : résistivité à 20 °C) et c) évolution de la résistivité des fibres en fonction de la teneur en NTC pour 3 températures de traitement.

La *Figure 11b* montre la variation de la résistivité des fibres en fonction de la température de traitement. Pour une teneur en NTC de 5,9 %v la résistivité reste quasiment stable entre 50 et 150 °C, puis semble diminuer légèrement à partir de 150 °C. Pour des teneurs comprises entre 8 et 12,4 %v une diminution rapide de la résistivité est observée à partir de 50 °C et jusqu'à environ 80 °C. Cette dynamique dans la variation de la résistivité est plus faible lorsque la teneur en NTC augmente et particulièrement pour les teneurs de 11,2 et 12,4 %v. Puis, au-delà de 80 °C, la résistivité diminue plus lentement et semble se stabiliser en particulier pour les concentrations comprises entre 8 et 10,2 %v. La fibre contenant 6,9 %v, présente une variation de résistivité avec la température de traitement intermédiaire à celles contenant 5,9 %v de NTC et à celles contenant 8 %v et plus de NTC. La température de 80 °C qui correspond à un changement dans la variation de la résistivité se situe juste au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du PVA [18][19] pour laquelle les zones amorphes passent dans un état caoutchoutique avec une relaxation et une mobilité des chaines de polymère. Dans cette matrice plus mobile, les NTC peuvent se réarranger, ce qui a tendance à favoriser les contacts

entre eux [19] et les chaines de polymère mobiles engendrent une modification de la qualité des contacts. Ainsi, il est possible d'observer trois comportements différents en fonction de la teneur en NTC :

- Le premier, pour une teneur en NTC de 5,9 %v bien inférieure au seuil de percolation estimé expérimentalement (8,1 %v) : il n'y a presque pas de variation dans la résistivité, puisque les NTC ne sont pas assez nombreux pour percoler même après relaxation du polymère ;
- Le deuxième concerne le domaine juste après le seuil de percolation estimé expérimentalement (8 à 10,2 %v). La variation de la résistivité y est très importante (2 ordres de grandeurs) du fait de l'augmentation du nombre de contacts associé au réarrangement des NTC dans ce domaine de température ;
- Le troisième concerne les teneurs au-dessus de 11,2 %v. Dans ce cas, les NTC étant nombreux, ils ont un degré de liberté plus faible pour se réarranger ne conduisant qu'à une augmentation très faible du nombre de contacts supplémentaires. Ceci se traduit par une faible variation de la résistivité (1 ordre de grandeur).en fonction de la température.

Pour une même teneur en NTC dans la fibre, la résistivité est plus faible pour une température de traitement de 200 °C que pour une température de 20 ou 80 °C (*Figure 11c*). Ce phénomène est attribué à une relaxation du PVA favorisée par des températures bien supérieures à T_g. Ainsi, la résistivité est d'autant plus faible que la température de traitement est élevée, mettant ainsi en évidence l'importance du réarrangement physico-chimique du système NTC/PVA, qui influe sur la nature et le nombre de contacts.

La *Figure 12a* montre l'évolution de la résistivité en fonction de la température de traitement pour des fibres contenant une même concentration en NTC (12,4 %v) dont les caractéristiques diffèrent. L'évolution de la résistivité pour des fibres contenant des NTC issus de tapis de NTC alignés de même longueur mais de structure ou diamètre différents est quasi identique (courbe bleue, orange et verte). En revanche, pour la fibre contenant des NTC commerciaux, la variation de résistivité semble plus importante, ce qui est confirmé en traçant la variation de résistivité ($\Delta R/R_0$) en fonction de la température (*Figure 12b*). Ce résultat pourrait être attribué à un réarrangement des NTC favorisé par leur longueur relativement courte (0,3 µm) et/ou à la mobilité des chaines de polymère qui engendrent une modification de la qualité des contacts.

Concernant la fibre contenant des NTC recuits, la variation de résistivité est la plus faible. Comme précédemment expliqué, cette observation semble renforcer l'hypothèse selon laquelle l'amélioration de la qualité structurale des NTC entraine probablement un changement de cristallinité à l'interface PVA/NTC et/ou une réorganisation des chaines de polymère différente comparativement aux NTC bruts,

ce qui se traduit par une modification de la qualité des contacts et donc de la résistivité.

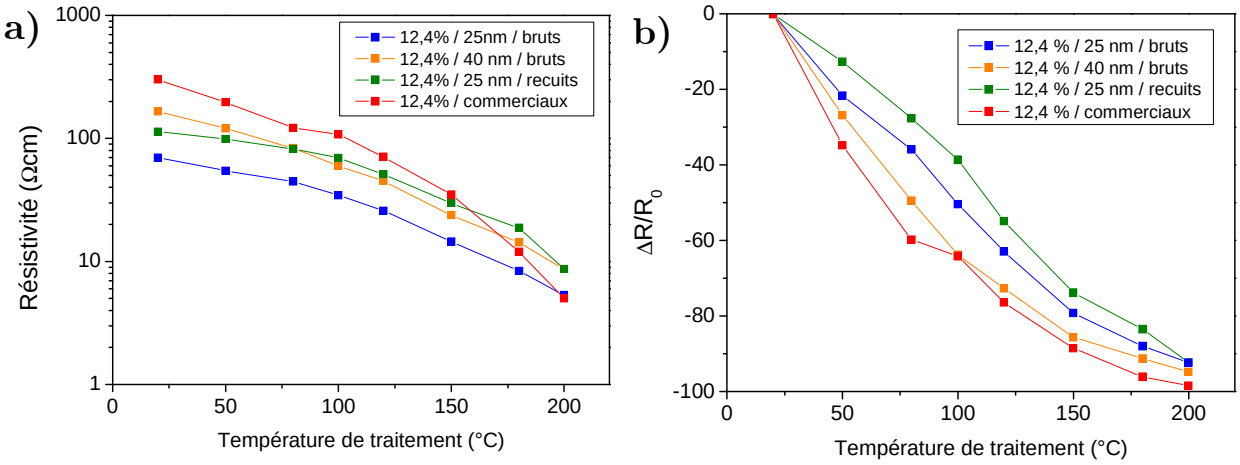


Figure 12. a) Résistivité des fibres en fonction des caractéristiques des NTC et de la température de traitement pour une teneur de 12,4 %v et b) évolution de la variation relative de la résistivité en fonction de la température de traitement.

La *Figure 13a* représente l'évolution de la résistivité des fibres en fonction de la température pour des fibres contenant une même concentration en NTC dont la longueur est différente, comparativement aux fibres préparées à partir des NTC commerciaux. La fibre contenant des NTC longs présente une diminution de la résistivité plus marquée avec la température, comparativement aux fibres contenant des NTC courts issus de tapis de NTC alignés ou de NTC commerciaux. Cette diminution rapide avec la température se produit entre 20 et 50 °C (*Figure 13b*) alors que pour les deux autres fibres la diminution est plus lente. La résistivité finale de la fibre contenant des NTC longs et traitée à 200 °C est de 131 Ωcm, soit une diminution de 4 ordres de grandeur par rapport à la fibre brute, alors que celle des autres fibres traitées à 200 °C (NTC bruts/courts et NTC commerciaux) est de 1264 et 1190 Ωcm, soit une diminution de seulement 2 ordres de grandeur par rapport aux fibres brutes. Cette diminution importante de la résistivité pour la fibre contenant des NTC longs est probablement associée à deux phénomènes. Tout d'abord, la mobilité des chaines de PVA change l'interface polymère/NTC conduisant à une amélioration des contacts déjà existants. Le second phénomène est probablement lié à la longueur des NTC, qui lors du réarrangement confère au système une probabilité plus importante de former des contacts intertubes supplémentaires, conduisant ainsi à un abaissement de la résistivité.

La température de traitement semble modifier l'interface polymère/NTC. Il est probable qu'à une température de 200 °C cette interface soit comparable pour une fibre contenant des NTC longs et une fibre contenant des NTC courts. Dans ce cas, pour une orientation similaire, la conductivité est probablement uniquement régie par la longueur des NTC ce qui pourrait expliquer la différence d'ordre de grandeur entre

la résistivité de la fibre contenant des NTC longs (130 Ωcm à 200 °C) et celle contenant des NTC courts (1264 Ωcm à 200 °C), étant donné que le seuil de percolation théorique dépend du rapport d/L pour une même orientation.

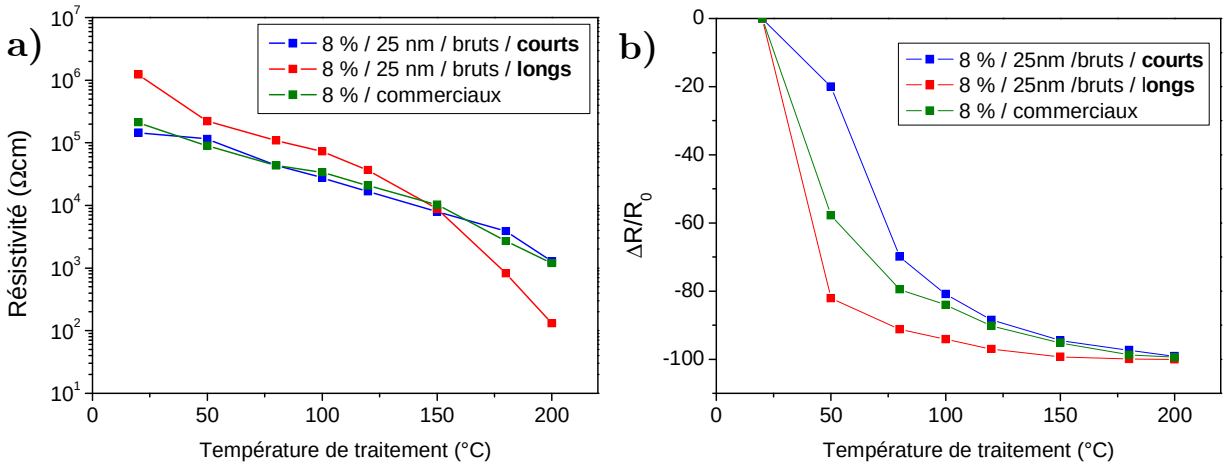


Figure 13. Résistivité des fibres en fonction de la longueur des NTC et de la température de traitement thermique pour une teneur en NTC de 8 %v et b) évolution de la variation relative de la résistivité en fonction de la température de traitement.

De façon générale, le traitement thermique jusqu'à 200 °C permet d'améliorer de façon significative les propriétés électriques des fibres. Cette amélioration est attribuée à la relaxation des chaines de PVA au-dessus de la T_g du polymère (80 °C) permettant de modifier l'interface NTC/PVA et donc un réarrangement des NTC. Ainsi, dans les conditions de filage et de post-traitement utilisées pour cette étude, les fibres brutes contenant des NTC (à raison de 12,4 %v) de faible longueur (0,7 µm) et de faible diamètre (25 nm) présentent les plus faibles niveaux de résistivité, à savoir 70 Ωcm. Le recuit de ces mêmes fibres à 200 °C permet d'atteindre des niveaux de résistivité encore plus faibles soit 5 Ωcm.

5.4.2.2 Effet du traitement thermique à haute température

Le traitement thermique à haute température consiste à recuire la fibre à 900°C sous atmosphère inerte d'argon dans le but de pyrolyser le polymère et d'en retirer la majeure partie pour obtenir *in fine* une fibre dont la composition atteint quasiment 100 % de NTC.

Après traitement de pyrolyse, la fibre contenant des NTC commerciaux s'est réduite en poudre, probablement par perte de cohésion entre les NTC. Pour les fibres contenant des NTC issus de tapis de NTC alignés, leur tenue mécanique est grandement diminuée. Les fibres peuvent toutefois être manipulées de façon minutieuse. Les observations par MEB mettent en évidence la présence d'une forte proportion de NTC et semblent montrer la présence en plus faible proportion de carbone désorganisé à la surface des NTC (*Figure 14a et b*), ce dernier provenant de la pyrolyse du PVA sous atmosphère inerte. En tenant compte du résidu carboné

produit par le PVA après pyrolyse (3,8 % de sa masse initiale), la fibre recuite contient plus de 85 %m de NTC.

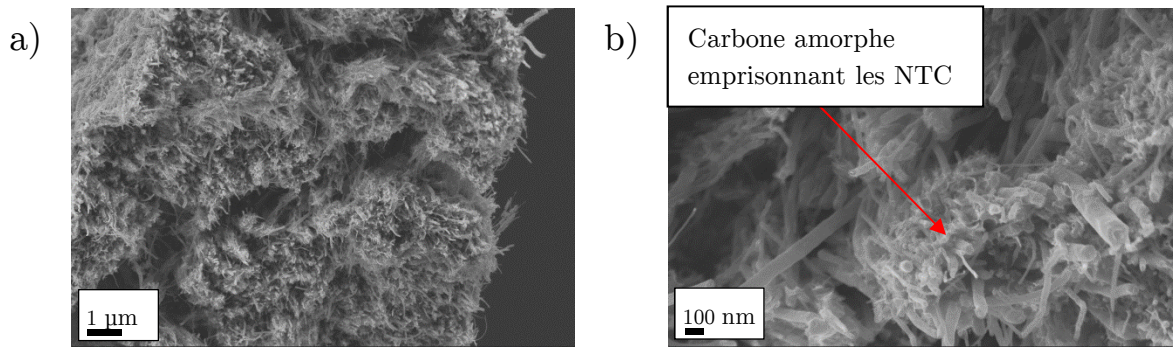


Figure 14. Micrographies MEB typiques d'une fibre recuite à 900°C a) à faible grossissement et b) à fort grossissement.

Les analyses par spectroscopie Raman (*Figure 15*) indiquent un rapport I_D/I_G (0,41) qui augmente légèrement comparativement à celui des NTC seuls (0,30). Par ailleurs, le spectre Raman réalisé sur la fibre recuite ne met pas en évidence une bande D_3 (généralement associée à la présence de carbone désorganisé) plus prononcée en comparaison à celle présente sur le spectre des NTC bruts.

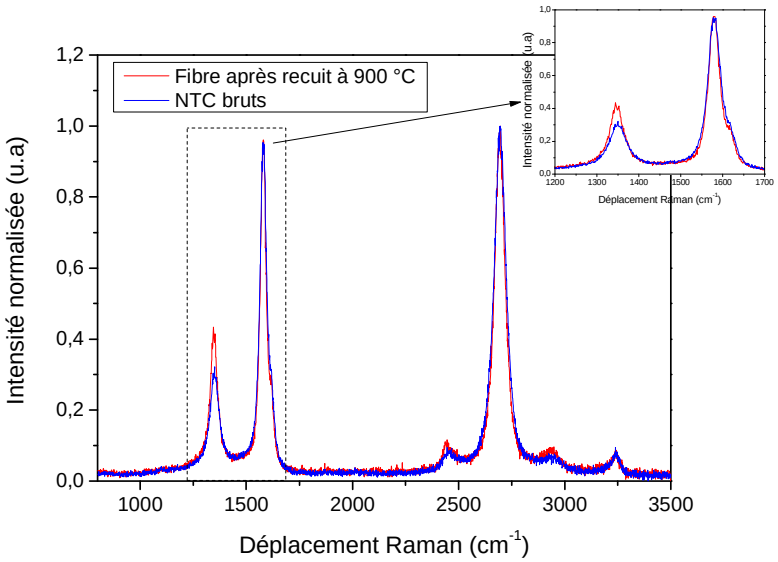


Figure 15. Spectres Raman de NTC bruts (bleu) et d'une fibre contenant ces mêmes NTC et recuite à 900°C (rouge).

Concernant la résistivité électrique (*Figure 16*), elle est nettement diminuée puisque dans le cas de fibres contenant 12,4 %v de NTC courts, la résistivité passe de 10^2 à 10^{-3} Ωcm soit une diminution de 5 ordres de grandeur. Pour la fibre contenant des NTC longs à raison de 8 %v, cette diminution de résistivité est encore plus prononcée puisqu'elle évolue de 10^6 à 10^{-3} Ωcm soit 9 ordres de grandeur de différence entre la fibre brute et la fibre recuite. Il est à noter que cette forte diminution de résistivité dans le cas des NTC longs est valable pour des concentrations dans la fibre (8 %v) plus faibles que celles des fibres contenant des NTC courts (12,4 %v).

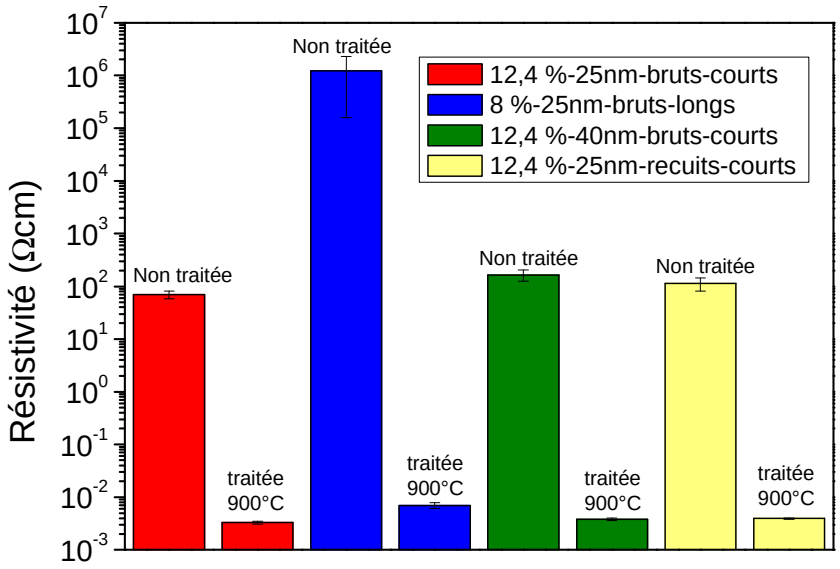


Figure 16. Résistivité des différentes fibres recuites à 900 °C (échelle log) en fonction des caractéristiques des NTC et de leur teneur volumique dans la fibre.

De plus, quelle que soit la teneur en NTC dans la fibre initiale ainsi que les caractéristiques des NTC, les niveaux de conductivité des fibres pyrolysées sont tous du même ordre de grandeur. Ils sont comparables à ceux obtenus pour des fibres contenant 100 % de NTC et élaborées par coagulation ou par filage direct d'un tapis de NTC alignés (voir *Chapitre 1*).

5.4.3 Conclusion sur les propriétés électriques des fibres

En conclusion, pour les fibres brutes contenant 12,4 %v de NTC, quelles que soient les caractéristiques des NTC (diamètre ou structure cristalline) la résistivité des fibres est du même ordre de grandeur (70 à 165 Ωcm). Par conséquent, l'utilisation de NTC recuits ne semble pas favorable à une meilleure conductivité avec ce procédé et cette formulation, du fait des probables interactions entre le PVA et les NTC qui conduisent à une augmentation de la résistivité. Il en va de même pour le diamètre des NTC puisque les fibres obtenues à partir de NTC de 40 nm de diamètre offrent des niveaux de résistivité équivalents aux fibres obtenues à partir de NTC plus fins (25 nm).

L'effet de la longueur des NTC n'a pu être étudié à la même teneur volumique de 12,4 %v en raison des difficultés de filage. Aussi, l'étude comparative à 8 %v en NTC met en évidence un effet négatif de la longueur des NTC sur la conductivité des fibres brutes, alors que cet effet est rendu positif lorsque la fibre est recuite à 200 °C puisque les niveaux de conductivité atteints (130 Ωcm) sont inférieurs de 4 ordres de grandeur, comparativement à cette même fibre brute et de 2 ordres de grandeur comparativement aux fibres contenant des NTC courts et traités à cette même température de 200 °C. De façon générale, ce traitement permet un réarrangement des NTC et une modification de la qualité du contact électrique intertubes associée à la réorganisation des chaines de polymère dont la mobilité est augmentée par

l'application de la température. Dans le cas de NTC longs, ce réarrangement engendre également une augmentation du nombre de contacts.

Par conséquent, dans les conditions de filage et de post-traitement utilisées pour cette étude, les fibres brutes contenant des NTC (à raison de 12,4 %vol) de faible longueur (0,7 µm) et de faible diamètre (25 nm) présentent les meilleures niveaux de conductivité, à savoir 70 Ωcm et même jusqu'à 5 Ωcm pour ces mêmes fibres recuites à 200 °C. Toutefois, les fibres contenant des NTC longs à raison de seulement 8 %v et recuites à 200 °C présentent des niveaux de conductivité (130 Ωcm) comparables aux fibres brutes contenant des NTC courts mais à raison d'une teneur volumique plus élevée (12,4 %v). Ainsi, pour tirer parti de la longueur des NTC, un traitement post filage qui consiste à chauffer la fibre à 200 °C est nécessaire, même si une augmentation de la teneur volumique en NTC longs dans les fibres brutes devrait permettre de conduire à des niveaux de conductivité comparables, ce qui n'a pas été possible de tester puisqu'il s'est avéré difficile de filer des suspensions plus chargées en NTC longs (fibres cassantes, voir *§ 5.3.1*). Le recuit thermique à haute température (900 °C) est intéressant pour augmenter de façon significative les niveaux de conductivité électriques, mais au détriment des propriétés mécaniques. Pour utiliser ces fibres dans des domaines d'application avec contrainte mécanique, il est nécessaire de réfléchir à un traitement permettant de conserver une bonne tenue mécanique.

5.5 Propriétés mécaniques des fibres

Les propriétés mécaniques des fibres ont été évaluées en traction et les différentes valeurs reportées dans cette étude correspondent à la moyenne sur 4 mesures issues de la même fibre permettant de calculer un écart-type. La *Figure 17* représente les courbes de contrainte en fonction de l'allongement pour des fibres contenant 8 %v de NTC dont les caractéristiques sont différentes.

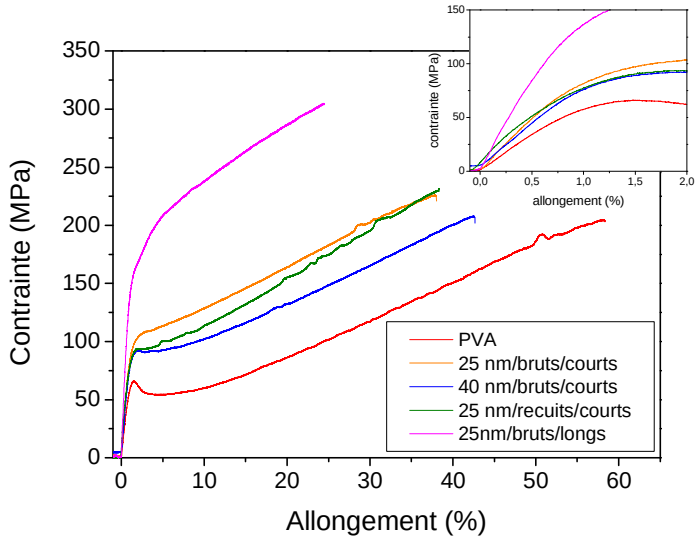


Figure 17. Courbes de traction de fibres contenant 8 %v de NTC présentant des caractéristiques différentes.

La fibre contenant des NTC longs (4 µm) présente un comportement mécanique qui se distingue de celui des fibres contenant des NTC courts (0,7 µm) (*Tableau 7*). En effet, en augmentant la longueur de façon significative, le module de Young passe de 11 à 16 GPa soit une augmentation de presque 40 %. La contrainte à la rupture quant à elle, passe de 220 à 260 MPa correspondant à une augmentation de 20 %. Toutefois, il existe aussi de faibles différences entre les fibres contenant des NTC courts. En effet, les propriétés mécaniques des fibres contenant des NTC courts présentant une structure différente sont sensiblement les mêmes. En revanche, les fibres contenant des NTC courts de diamètre 40 nm présentent les mêmes propriétés que le PVA seul, ce qui semble montrer que ces NTC ne jouent pas leur rôle de renfort. La fibre contenant des NTC commerciaux présente également des propriétés similaires à la fibre PVA mais avec un allongement plus faible, pouvant s'expliquer par la présence d'agglomérats de NTC dans la fibre (*cf chapitre 4 § 4.4.4*) créant ainsi des défauts qui fragilisent la fibre.

Tableau 7. Propriétés mécaniques des fibres en fonction des caractéristiques des NTC.

Type de NTC	Teneur en NTC dans la fibre	Module de Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement (%)
/	0 %v	8,6 ± 1,5	217 ± 14	62 ± 3
25nm/bruts/longs	8 %v	16,1 ± 2,1	263 ± 60	22 ± 6
25nm/bruts/courts	8 %v	11,2 ± 1,2	221 ± 9	38 ± 1
25nm/bruts/courts	9,1 %v	12,2 ± 2,7	213 ± 26	72 ± 10
25nm/bruts/courts	10,2 %v	10,0 ± 1,0	182 ±21	71 ± 4
25nm/bruts/courts	11,2 %v	12,4 ± 0,5	179 ± 40	63 ± 11
25nm/bruts/courts	12,4 %v	9,2 ± 1,1	170 ± 23	40 ± 5
40nm/bruts/courts	8 %v	8,7 ± 0,8	216 ± 13	61 ± 25
40nm/bruts/courts	12,4 %v	7,7 ± 0,8	177 ± 25	57 ± 5
25nm/recuits/courts	8 %v	10,8 ± 1,5	234 ± 27	40 ± 1
25nm/recuits/courts	12,4 %v	10,5± 1,9	222 ± 18	66 ± 3
commerciaux	12,4 %v	8,5 ± 0,9	184 ± 11	37 ± 3

Pour expliquer la différence entre les propriétés mécaniques de fibres contenant des NTC de longueur différente, il est possible de se baser sur le modèle proposé par *Halpin et Tsai* [20], qui est un modèle semi-empirique pour estimer la valeur du module de Young dans le cas de renforts alignés et courts. La formule pour calculer le module de Young du composite est la suivante :

$$E_f = E_m\left(\frac{1+\xi\eta\phi}{1-\eta\phi}\right), \qquad \eta = \frac{\frac{E_{NTC}}{E_m}-1}{\frac{E_{NTC}}{E_m}+\xi}, \qquad \xi = 2\frac{l}{d} \tag{6}$$

Avec E_f le module de Young de la fibre, E_m le module de Young du PVA, ϕ la fraction volumique de NTC, E_{NTC} le module de Young des NTC, l la longueur des NTC dans la fibre et d leur diamètre.

Il est possible de tracer le module de Young théorique en fonction de la longueur des NTC. Pour cela, la teneur volumique en NTC dans la fibre est de 8 %v, le diamètre est fixé à 25 nm, le module de Young du PVA à 8 GPa et celui des NTC a été fixé à 400 GPa, basé sur une étude de *G. Yamamoto et al.* [21] qui ont mesuré la valeur du module de Young de MWNT en fonction de leur qualité structurale. La *Figure 18* représente l'évolution du module de Young en fonction de la longueur des NTC.

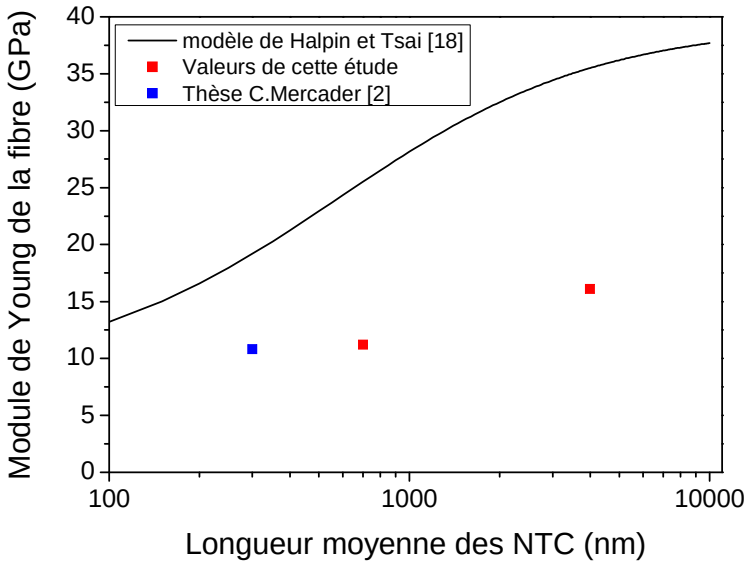


Figure 18. Evolution du module de Young en fonction de la longueur des NTC.

Dans le cas d'un facteur d'aspect élevé, le module tend vers une valeur limite de 39,4 GPa définie par la loi des mélanges, puisque ξ tend vers l'infini et l'équation de *Halpin et Tsai* devient:

$$E_f = E_{NTC}\phi + E_m(1-\phi) \qquad (7)$$

Expérimentalement, les modules d'Young sont plus faibles que les prédictions du modèle. Cette différence peut provenir de plusieurs facteurs. Tout d'abord, une estimation du modèle d'Young du NTC a dû être faite, ce qui peut engendrer une erreur significative dans le modèle. De plus, il est probable que le transfert des contraintes entre la matrice et les NTC ne soit pas optimal. Enfin, la fibre n'est pas un système idéal, c'est-à-dire, que les NTC ne sont pas parfaitement rectilignes, ni parfaitement répartis dans la fibre ce qui engendre des fragilités qui sont notamment liées aux inhomogénéités. Ceci étant, la tendance observée pour des fibres contenant des NTC aux longueurs différentes semble suivre la même tendance que le modèle. En comparant les propriétés des fibres présentées dans cette étude à celles des fibres obtenues par *C.Mercader* [1][2] avec le même procédé, pour des NTC d'une longueur

de 0,3 ou 0,7 µm, les modules de Young sont similaires (12 GPa). Il semblerait que pour observer un effet de la longueur sur les propriétés mécaniques des fibres, la longueur doive varier de presque 1 ordre de grandeur.

Par ailleurs, il est important de noter que les propriétés mécaniques des fibres dépendent du procédé utilisé et surtout des taux d'étirement lors du filage. C'est pourquoi, il est difficile de se comparer aux fibres PVA/NTC de la littérature qui ne sont pas élaborées avec les mêmes paramètres de filage.

L'objectif de cette étude était d'étudier l'effet des caractéristiques des NTC et notamment de leur longueur sur les propriétés mécaniques et non pas d'obtenir des fibres ayant les meilleures performances. Cependant, l'augmentation de la longueur des NTC dans la fibre a permis d'améliorer de façon significative les propriétés mécaniques de celle-ci. Ces résultats jamais reportés dans la littérature pour ce type de fibres, vont permettre par la suite d'optimiser le procédé de filage dans l'optique d'aller vers des fibres toujours plus performantes.

5.6 Conclusion

Quelles que soient les caractéristiques des NTC (diamètre, structure), avec des NTC courts (0,7 µm) issus de tapis de NTC alignés, la faisabilité de filage par coagulation a été démontrée. Pour les NTC longs (4 µm), les suspensions aqueuses NTC/PVA, dont la concentration en NTC est de 0,5 %m, ont pu être filées. L'ensemble des fibres ainsi obtenues possède un diamètre compris entre 30 et 90 µm. La teneur volumique en NTC dans la fibre est comprise entre 5,9 et 12,4 %v et varie en fonction de la concentration en NTC dans la suspension aqueuse NTC/PVA. L'alignement des NTC dans la fibre est grandement amélioré avec l'utilisation de NTC issus de tapis de NTC alignés, puisque l'angle d'orientation des NTC par rapport à l'axe de la fibre atteint 12° comparativement à 28° pour des NTC commerciaux, ce qui est attribuable à l'importante rectitude des NTC alignés.

Les mesures électriques mettent en évidence des niveaux de résistivité élevés (10^5 à 10^7 Ωcm) pour des teneurs en NTC inférieures ou égales 8 %v et quelles que soient les caractéristiques des NTC. En revanche, avec des teneurs de 12,4 %v, la résistivité chute jusqu'à 70 Ωcm. Ces résultats montrent clairement la présence d'un seuil de percolation qui semble se situer légèrement au-dessus de 8 %v. Concernant l'effet des caractéristiques des NTC, les résultats obtenus pour les fibres contenant 12,4 %v de NTC mettent en évidence seulement de faibles variations de résistivité lorsque le diamètre ou la structure des NTC varient, ce qui laisserait penser que ces paramètres ne jouent pas un rôle significatif sur la conductivité. Toutefois, dans ces systèmes composites PVA/NTC, les niveaux de conductivité sont très sensibles au contact entre NTC défini par l'épaisseur de polymère et la physico-chimie à leur interface. Des modifications physico-chimiques aux interfaces PVA/NTC peuvent être engendrées par les variations des caractéristiques des NTC, ce qui peut perturber le

contact entre les NTC masquant ainsi les effets induits par les caractéristiques des NTC.

L'effet de la longueur des NTC sur la conductivité des fibres se manifeste dès que la fibre est traitée à 200 °C. De façon générale, l'amélioration de la conductivité des fibres a été possible en procédant à des recuits jusqu'à 200 °C, permettant de diminuer la résistivité de 70 Ωcm à 5 Ωcm avec des NTC bruts de diamètre 25 nm et une teneur de 12,4 %v. Des niveaux de résistivité comparables à la centaine de Ωcm ont été obtenus pour des fibres recuites à 200 °C et comportant des NTC longs, mais seulement à raison de 8 %v. Il est également possible de faire un recuit à haute température (900 °C) pour pyrolyser le PVA et favoriser une forte proportion de NTC dans la fibre. Ce traitement permet d'obtenir de très faibles résistivités de l'ordre de 10^{-3} Ωcm. Cependant, ces bons niveaux de conductivité s'accompagnent d'une perte quasi-totale de la tenue mécanique.

Concernant les propriétés mécaniques, les fibres contenant des NTC longs présentent un module de Young et une contrainte à la rupture supérieurs à ceux des fibres contenant des NTC courts. L'effet de la structure et du diamètre des NTC sur les propriétés mécaniques pour les fibres comportant des NTC de 0,7 µm de long est minime, puisqu'en moyenne le module et la contrainte à la rupture se situent aux alentours de 12 GPa et 220 MPa respectivement quelles que soient les caractéristiques des NTC. En revanche, pour les fibres contenant des NTC longs, le module et la contrainte à la rupture atteignent 16 GPa et 260 MPa respectivement, montrant clairement une amélioration des propriétés mécaniques associée à l'augmentation de la longueur du renfort.

5.7 Référence

[1] C. Mercader, V. Denis Lutard, S. Jestin, M. Maugey, A. Derré, C. Zakri, and P. Poulin, "Scalable process for the spinning of PVA–carbon nanotube composite fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, no. S1, pp. E191–E196, 2012.

[2] C. Mercader, "Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales," 2010.

[3] A. Sesis, M. Hodnett, G. Memoli, A. J. Wain, I. Jurewicz, A. B. Dalton, J. D. Carey, and G. Hinds, "Influence of acoustic cavitation on the controlled ultrasonic dispersion of carbon nanotubes.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 48, pp. 15141–50, Dec. 2013.

[4] F. Inam, T. Vo, J. P. Jones, and X. Lee, "Effect of carbon nanotube lengths on the mechanical properties of epoxy resin: An experimental study," *J. Compos. Mater.*, vol. 47, no. 19, pp. 2321–2330, Aug. 2012.

[5] W. Bauhofer and J. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, pp. 1–26, 2009.

[6] Z. Peng and L. X. Kong, "A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 6, pp. 1061–1071, Jun. 2007.

[7] K. Ryan, M. Cadek, V. Nicolosi, D. Blond, M. Ruether, G. Armstrong, H. Swan, a Fonseca, J. Nagy, and W. Maser, "Carbon nanotubes for reinforcement of plastics? A case study with poly(vinyl alcohol)," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 7–8, pp. 1640–1649, Jun. 2007.

[8] F. Grillard, C. Jaillet, C. Zakri, P. Miaudet, A. Derré, A. Korzhenko, P. Gaillard, and P. Poulin, "Conductivity and percolation of nanotube based polymer composites in extensional deformations," *Polymer (Guildf).*, vol. 53, no. 1, pp. 183–187, Jan. 2012.

[9] B. Vigolo, P. Poulin, M. Lucas, P. Launois, and P. Bernier, "Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 7, p. 1210, 2002.

[10] P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, a Derré, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin, and C. Zakri, "Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment.," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 2212–5, Nov. 2005.

[11] P. Launois, A. Marucci, B. Vigolo, P. Bernier, A. Derré, and P. Poulin, "Structural characterization of nanotube fibers by x-ray scattering.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 2, pp. 125–8, Jun. 2001.

[12] B. P. Singh, K. Saini, V. Choudhary, S. Teotia, S. Pande, P. Saini, and R. B. Mathur, "Effect of length of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding and mechanical properties of their reinforced epoxy composites," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 1, p. 2161, Dec. 2013.

[13] B. P. Singh, K. Saini, V. Choudhary, S. Teotia, S. Pande, P. Saini, and R. B. Mathur, "Effect of length of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding and mechanical properties of their reinforced epoxy composites," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 1, p. 2161, Dec. 2013.

[14] F. Dalmas, J.-Y. Cavaillé, C. Gauthier, L. Chazeau, and R. Dendievel, "Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 5, pp. 829–839, Apr. 2007.

[15] J. Zhao, Y. Zhang, Y. Su, X. Huang, L. Wei, E. S.-W. Kong, and Y. Zhang, "Structural improvement of CVD multi-walled carbon nanotubes by a rapid annealing process," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 25, pp. 24–28, May 2012.

[16] K. P. Ryan, M. Cadek, V. Nicolosi, S. Walker, M. Ruether, a. Fonseca, J. B. Nagy, W. J. Blau, and J. N. Coleman, "Multiwalled carbon nanotube nucleated crystallization and reinforcement in poly (vinyl alcohol) composites," *Synth. Met.*, vol. 156, no. 2–4, pp. 332–335, Feb. 2006.

[17] P. Miaudet, C. Bartholome, a. Derré, M. Maugey, G. Sigaud, C. Zakri, and P. Poulin, "Thermo-electrical properties of PVA–nanotube composite fibers," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 14, pp. 4068–4074, Jun. 2007.

[18] Y. Bin, M. Mine, A. Koganemaru, X. Jiang, and M. Matsuo, "Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA–VGCF and PVA–MWNT composites," *Polymer (Guildf).*, vol. 47, no. 4, pp. 1308–1317, Feb. 2006.

[19] C. Bartholome, P. Miaudet, a. Derré, M. Maugey, O. Roubeau, C. Zakri, and P. Poulin, "Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube–PVA composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 12, pp. 2568–2573, Sep. 2008.

[20] J. Affdl and J. Kardos, "The Halpin-Tsai equations: a review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 16, no. 5, 1976.

[21] G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi, and T. Hashida, "Structure–property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 66, pp. 219–226, Jan. 2014.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont porté sur la préparation de fibres à partir de NTC verticalement alignés, avec un double objectif :

- montrer la faisabilité d'élaboration de fibres par voie sèche en étirant des tapis de NTC verticalement alignés synthétisés par une méthode continue en une seule étape (CVD d'aérosol) et identifier les caractéristiques clés contrôlant la formation des fibres par voie sèche;
- mettre au point l'élaboration de fibres par voie humide à partir de NTC alignés préparés selon le même procédé et étudier l'effet des caractéristiques des NTC, tels que le diamètre, la longueur et la structure sur les propriétés des fibres élaborées par voie humide.

Concernant la synthèse par CVD d'aérosol de tapis de NTC alignés dédiés à l'élaboration de fibres par voie sèche, plusieurs paramètres de synthèse ont été étudiés pour évaluer leurs effets sur les caractéristiques des tapis de NTC alignés, ainsi que sur la capacité de ces derniers à être étirés pour former des fibres. Cette étude exploratoire a permis d'obtenir des premiers éléments d'information nécessaires au filage. En jouant sur les paramètres de synthèse comme, la nature du précurseur carboné, la réalisation de tapis simples et bicouches, l'utilisation de réacteurs de longueurs différentes, des NTC présentant des alignements et une distribution en diamètre externe variables ont pu être obtenus. L'ensemble de ces tapis n'a pas donné lieu à un filage continu. Toutefois, les résultats sont encourageants, car ils mettent en évidence, lors des essais de filage, la formation d'assemblées de NTC présentant des morphologies cotonneuses très proches de celles reportées dans la littérature pour des tapis étirables en continu. Quelle que soit la distribution en diamètre externe des NTC, un lien a pu être établi entre la formation de ce réseau cotonneux et le facteur de tortuosité des NTC.

A propos des fibres élaborées par voie humide et compte tenu de l'objectif mentionné ci-dessus, dans un premier temps, il a été nécessaire, de préparer différents lots de NTC présentant un diamètre, une longueur et une structure différents. Les études menées sur la synthèse en présence d'hydrogène montrent qu'une diminution de la concentration en ferrocène et de la température conduisent à une extension de la zone de croissance permettant d'obtenir des NTC aux caractéristiques comparables. De plus, la fluidique joue un rôle important sur la vitesse de croissance et sur l'étendue de la zone de croissance homogène dans laquelle les caractéristiques des NTC sont comparables. Ainsi, en faisant varier les paramètres de synthèse, il a été possible d'obtenir des lots de NTC dont le diamètre est soit de 40 nm (en utilisant l'argon comme gaz porteur), soit de 25 nm (en utilisant un mélange

argon/hydrogène comme gaz porteur) et présentant des longueurs et une structure différentes, la quantité obtenue ayant été optimisée afin d'être suffisante pour l'étude suivante de dispersion.

La phase de dispersion est une étape cruciale de mise en forme des NTC car elle conditionne en partie les propriétés des fibres, notamment au travers de l'état de dispersion (NTC individuels ou présence d'agglomérats) et des caractéristiques des NTC (notamment leur longueur en suspension). C'est pourquoi, plusieurs suspensions contenant des NTC de différentes longueurs ont été réalisées. Dans un premier temps, l'étude sur la réalisation de suspensions contenant des NTC courts (0,7 µm) a montré que la diminution de la proportion d'agglomérats de NTC dans la suspension au cours de la sonification était reliée directement à l'augmentation de l'absorbance UV-visible de la suspension qui suit une loi exponentielle en fonction de la durée de sonification. Cette étape de sonification engendre la rupture des NTC. L'évolution de la longueur en fonction de la durée de sonification suit une loi en puissance qui est sensiblement similaire quels que soient la structure et le diamètre des NTC. A l'issue de cette étude, il a été possible de préparer plusieurs suspensions de NTC contenant 1 et 2 %m de NTC de longueur moyenne de 0,7 µm, de diamètre 25 ou 40 nm, et dont la structure cristalline est différente. Dans un second temps, l'obtention de suspensions contenant des NTC longs a nécessité le développement d'un nouveau procédé de dispersion dans le but de diminuer la durée de sonification et donc la rupture des NTC. Ainsi, un procédé de pré-dispersion, consistant à appliquer des cycles de gel/dégel aux suspensions contenant des tapis de NTC, a été développé. Il consiste à remplir, par de l'eau, les espaces intertubes au sein du tapis de NTC alignés afin de tirer parti de l'expansion volumique de celle-ci lorsqu'elle est gelée et ainsi éloigner les NTC les uns des autres après retour à l'état liquide. Il a été montré que les cycles de gel/dégel permettent de réduire la taille initiale des morceaux de tapis mais également d'initier l'individualisation des NTC au sein du tapis, permettant par la suite de réduire la durée de sonification nécessaire pour obtenir une suspension dont l'état de dispersion est très satisfaisant, et donc de limiter la rupture des NTC. Ainsi, des suspensions contenant des NTC d'une longueur moyenne de 6 et 4 µm pour des concentrations de 0,5 et 1 %m respectivement ont pu être obtenues.

A partir de ces suspensions et notamment celles contenant des NTC longs, il a été possible de filer plusieurs centaines de mètres de fibres par le procédé de coagulation développé au CRPP. Les fibres élaborées présentent une teneur volumique en NTC variant entre 5,9 et 12,4 %v en fonction de la concentration en NTC dans la suspension, ainsi qu'un alignement des NTC d'environ 12° dans le cas des NTC issus des tapis de NTC alignés. La mesure des propriétés électriques met en évidence un seuil de percolation se situant aux alentours de 8 %v quelles que soient les caractéristiques des NTC avec une résistivité comprise entre 10^7 et 10^5 Ωcm. En revanche, pour 12,4 %v de NTC, la résistivité diminue fortement pour atteindre une valeur de 70 Ωcm pour la fibre contenant des NTC courts, bruts et de diamètre 25

nm. Sur ces fibres brutes, l'effet de la longueur sur la conductivité est probablement masqué par des phénomènes physico-chimiques modifiant la nature des contacts électriques entre NTC. Un recuit sous air à 200 °C a permis de mettre en évidence un effet positif de la longueur des NTC sur la conductivité électrique : l'utilisation de NTC longs (4 µm) permet de diminuer d'un ordre de grandeur la résistivité de la fibre par rapport à celle contenant des NTC courts (0,7 µm). Le traitement thermique à haute température (900 °C sous argon) permet d'obtenir des niveaux de résistivité (10^{-3} Ωcm) comparables à ceux des fibres contenant 100 % NTC mais avec une perte de la tenue mécanique.

Au sujet des propriétés mécaniques, les fibres contenant des NTC longs engendrent une augmentation de 40 % du module de Young et de 20 % de la contrainte à la rupture comparativement aux fibres contenant des NTC courts. Ces résultats montrent clairement un effet bénéfique de la longueur des NTC sur les propriétés mécaniques.

Les perspectives à ces travaux de thèse concernent les différentes voies de mise en forme pour la préparation des fibres afin d'optimiser les caractéristiques physico-chimiques des fibres dans l'objectif d'aboutir à une augmentation des propriétés. Tout d'abord, concernant la synthèse de tapis de NTC en vue de les étirer, une attention particulière sera portée sur la mesure de la densité des tapis afin de corréler la faible tortuosité à une faible ou forte densité en NTC. Il conviendra également de réaliser, dans les meilleures conditions fluidiques déterminées dans cette étude, des synthèses en utilisant le cyclohexane comme précurseur afin de réduire la distribution en diamètre externe, qui semble propice à la formation d'un réseau cotonneux.

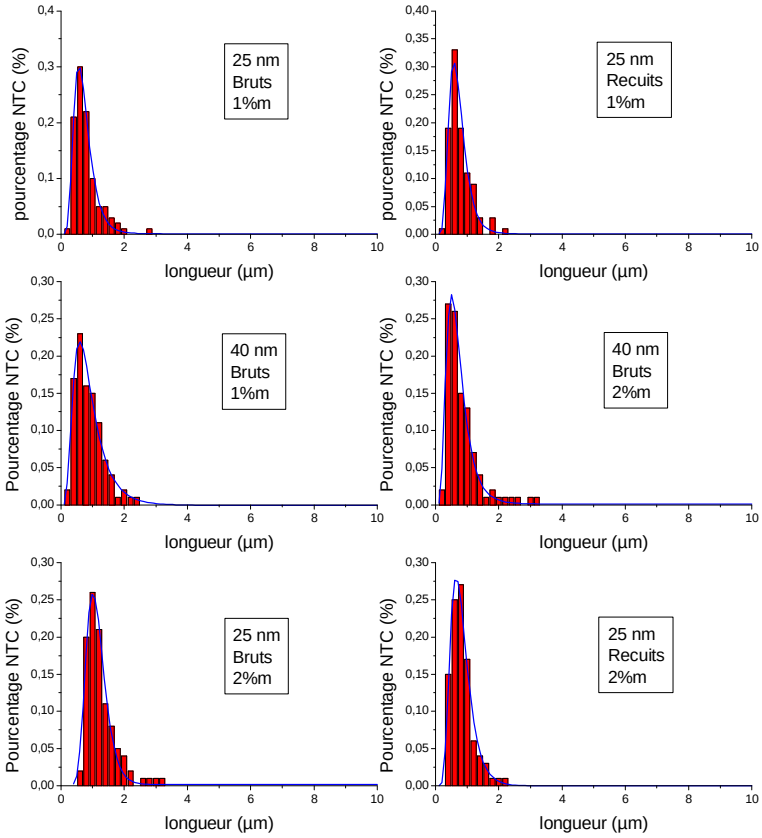
Concernant la réalisation de suspensions, il serait intéressant d'optimiser la phase de pré-dispersion par cycles de gel/dégel, notamment en travaillant sur l'homogénéité et le taux de remplissage des espaces intertubes. En ce sens, des expérimentations sur la mouillabilité des tapis par la vapeur d'eau, en vue d'augmenter la pénétration de l'eau dans le tapis et donc d'améliorer l'efficacité des cycles de gel/dégel sont envisageables.

Enfin, pour l'élaboration de fibres par voie humide, comme vu précédemment, la longueur des NTC n'a d'effet sur les propriétés électriques qu'après un recuit de la fibre à 200 °C. De plus, la teneur en NTC joue un rôle important sur ces propriétés. Aussi, il conviendrait d'obtenir des suspensions en NTC plus concentrées que 2 %m pour atteindre une limite basse de résistivité, et également de travailler sur la formulation de suspension PVA/NTC contenant des NTC longs pour permettre le filage de suspensions contenant des proportions de NTC longs supérieures à 0,5 %m.

Annexes

Annexe 1. Tableau récapitulatif des caractéristiques moyennes des tapis situés dans la zone 10 à 25 cm et synthétisés sous Ar/H_2 pendant 45 min.

Synthèse	Hauteur (µm)	Vitesse (µm/min)	Teneur en fer (%)	Diamètre externe (nm)	Rapport I_D/I_G	Masse récoltée (mg)
1	490 ± 40	10,9 ± 0,9	5,5	28,5 ± 15,3	0,32 ± 0,06	742
2	521 ± 38	11,6 ± 0,8	4,8	29,9 ± 14.6	/	968
3	415 ± 32	9,2 ± 0,7	6,1	/	0,37 ± 0,02	724
4	502 ± 22	11,2 ± 0,5	5,2	/	0,33 ± 0,03	746
5	440 ± 58	9,8 ± 1,3	5,1	25,2 ± 13,2	0,35 ± 0,01	714
6	529 ± 36	11,7 ± 0,8	4,6	/	0,34 ± 0,01	818
7	569 ± 30	12,6 ± 0,7	5,5	24,6 ± 14,2	0,37 ± 0,01	868
8	526 ± 21	11,7 ± 0,5	5,0	24,1 ± 13,9	0,33 ± 0,02	742
9	500 ± 28	11,1 ± 0,6	5,8	24,1 ± 11,5	0,34 ± 0,01	664
10	567 ± 29	12,6 ± 0,6	5,4	23,7 ± 14,2	0,37 ± 0,01	804
11	457 ± 67	10,2 ± 1,5	5,1	24,0 ± 13,3	0,34 ± 0,01	792
12	518 ± 30	11,5 ± 0,7	4,4	24,2 ± 12,8	/	821



Annexe 2. Distribution en longueur de NTC pour des suspensions contenant des NTC aux caractéristiques variables.

RESUME

Les fibres à base de nanotubes de carbone (NTC), de par leurs propriétés électriques et mécaniques, sont des candidates potentielles pour des applications telles que les textiles fonctionnels ou les câbles conducteurs. A ce jour, deux familles de fibres, préparées selon des voies différentes, coexistent : les fibres contenant seulement des NTC et les fibres composites polymère/NTC. Les caractéristiques des NTC et les voies de mise en forme sont des facteurs reconnus pour impacter les propriétés électriques et mécaniques des fibres. Toutefois, compte tenu de la variabilité des sources de NTC et des conditions d'élaboration, il est difficile de dégager des relations entre caractéristiques des fibres et propriétés. C'est dans ce contexte que se situent ces travaux, avec comme objectifs la préparation de fibres à partir de NTC verticalement alignés selon deux voies d'élaboration et l'étude de leurs propriétés en fonction des caractéristiques des NTC. Une première partie de l'étude s'est focalisée sur la faisabilité de filage (voie sèche) à partir de tapis de NTC synthétisés par CCVD d'aérosol afin d'obtenir des fibres composée seulement de NTC. Même si l'ensemble des essais n'a pas abouti à un filage continu, ils ont permis de mettre en évidence un lien entre la faible tortuosité des NTC au sein du tapis et la capacité de ce dernier à former un réseau cotonneux qui semble être nécessaire à l'obtention d'une fibre. La seconde partie concerne l'étude de l'effet des caractéristiques des NTC (longueur, diamètre et structure) sur les propriétés électriques et mécaniques de fibres composites NTC/alcool polyvinylique (PVA) obtenues par voie humide à partir de suspensions de NTC. Or, la préparation de ces dernières engendre une rupture des NTC dont la longueur en suspension est limitée au micromètre. Un nouveau procédé de dispersion basé sur l'utilisation de cycles de gel/dégel a été développé, permettant d'aboutir à des longueurs de NTC en suspension de l'ordre de 4 à 6 µm. Ainsi, des suspensions concentrées en NTC de longueur, structure et diamètre différents ont été obtenues et ont permis d'élaborer avec succès des fibres composites. Les propriétés mécaniques des fibres brutes sont essentiellement modifiées par la longueur des NTC qui conduit à une amélioration du module de Young et de la contrainte à la rupture. Les propriétés électriques dépendent de la concentration en NTC dans la fibre et de la structure des NTC. Après traitement des fibres à 200 °C, l'augmentation de la longueur des NTC entraine une amélioration de la conductivité électrique. Par conséquent, l'utilisation de NTC longs dans des fibres composites s'avère bénéfique en termes d'augmentation des performances.

Mots clés : nanotubes de carbone, synthèse CVD (Chemical Vapor Deposition), dispersion, fibres composites, élaboration de fibres, propriétés électriques, propriétés mécaniques.

ABSTRACT

Carbon nanotube (CNT) based fibers, due to their interesting electrical and mechanical properties, exhibit a broad range of potential applications, such as functional textile or electrical wiring. To date, there are two families of fibers prepared according to different routes: pure CNT fibers and CNT composite fibers. The CNT characteristics and the elaboration process are known to impact their electrical and mechanical properties. However, the large diversity of manufactured CNT and spinning conditions used to elaborate these fibers are not favorable to establish clear relationship between fiber characteristics and their properties. In this context, the aim of the present work is to prepare fibers from vertically aligned CNT carpet according to two different elaboration process and to study their properties according to the CNT characteristics. A first part of this study was focused on the dry-spinning feasibility directly from CNT carpet synthesized by aerosol-assisted CCVD process in order to prepare fibers containing only of CNT. Even though all tests did not lead to a continuous spinning, a relation between the weak CNT tortuosity and the capacity of carpet to form fluffy network was established, which seems important for fiber continuous spinning. The second part is devoted to the study of the CNT characteristic effect (length, diameter and structure) on the electrical and mechanical properties of composite fibers obtained by wet spinning from CNT suspension. However, the preparation of these suspensions generates a CNT breakage by reducing their length to the micrometer range. A new dispersion process based on freezing/thawing cycles was developed and enables to keep CNT length in suspension of about 4 to 6 µm. Thus, concentrated suspensions with different CNT length, structure and diameter were obtained and successfully spun into fibers. The mechanical properties of raw fibers are essentially modified by CNT length which involves an improvement of the Young modulus and the tensile strength. The electrical properties depend on the CNT concentration in fiber and on the CNT structure. After a heat treatment of fiber at 200 °C, the increase of CNT length leads to an improvement of electrical conductivity. Consequently, the use of long CNT in composite fibers is beneficial to improve their performances.

Keywords: carbon nanotube, CVD (Chemical Vapor Deposition) synthesis, dispersion, composite fibers, fibers spinning, electrical properties, mechanical properties.