



**HAL**  
open science

# Diffusion thermique de nanocarbones au voisinage d'une surface de polymère thermoplastique

Guillaume Pillet

► **To cite this version:**

Guillaume Pillet. Diffusion thermique de nanocarbones au voisinage d'une surface de polymère thermoplastique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30247 . tel-02930903

**HAL Id: tel-02930903**

**<https://theses.hal.science/tel-02930903>**

Submitted on 4 Sep 2020

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

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



# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par  
**Guillaume PILLET**

Le 24 septembre 2019

**Diffusion thermique de nanocarbones au voisinage d'une surface  
de polymère thermoplastique**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physique**

Unité de recherche :

**CEMES - Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales**

Thèse dirigée par  
**Wolfgang BACSA et Pascal PUECH**

Jury

**M. Olivier CHAUVET**, Rapporteur  
**M. Carlos DRUMMOND**, Rapporteur  
**M. Vincent JOURDAIN**, Examineur  
**Mme Brigitte SOULA**, Examinatrice  
**M. Wolfgang BACSA**, Directeur de thèse  
**M. Pascal PUECH**, Co-directeur de thèse

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	3
<b>Partie I : Etat de l'art et matériaux utilisés</b>	
1-Etat de l'art sur la fabrication de composites polymère/NTC en couche fine	
A) Réalisation de dispersion homogène de nanotubes de carbone.....	7
B) Intégration des nanotubes dans le polymère.....	9
C) Fabrication de couches fines de NTC .....	11
D) Imprégnation de polymère dans des couches de nanotubes.....	13
E) Fabrication de couche fines composites.....	14
2- Etat de l'art sur les caractéristiques des composites polymère/NTC en couche fine	
A-Propriétés mécaniques dans une matrice polymère semi-cristalline.....	15
B-Propriétés électriques et optiques des nano-composites.....	20
C) Effet piézo-résistifs dans les composites .....	24
3- Matériaux utilisés	
A) Poly-éther-éther-cétone.....	25
B) Solvants pour nanotubes : chloroforme et acétone.....	26
C) Nanotubes.....	27
Références.....	36
<b>Partie II : Méthodes de caractérisation</b>	
1- Microscopie électronique en transmission : principe de base.....	45
2- Microscopie optique.....	46
3- Mesure du coefficient de transmission optique.....	47
4- Lien entre coefficient de transmission et profondeur de pénétration.....	48
5- Spectroscopie Raman	
A) Réponse à un champ électromagnétique sinusoïdal.....	49
B) Règles de sélection.....	50
C) Appliquée aux matériaux carbonés.....	51
D) Appliquée au graphène et nanotubes.....	53
Références.....	57
<b>Partie III : Fabrication et caractérisation</b>	
1- Fabrication de films fin de nanotubes.....	59
A) Evaporation de gouttes.....	59
B) Synthèse à l'interface entre deux liquides.....	61
C) Synthèse à l'interface air-liquide.....	65
D) Optimisation du procédé de fabrication et transfert des films.....	67
E) recuit des films transférés sur PEEK.....	71
2- Spectroscopie Raman appliquée aux films de nanotubes fabriqués.....	73
3- Dynamique de mouillage des couches en l'absence de contraintes extérieures.....	75
4-Evolution structurelle au cours du recuit.....	79
A) Microscopie Electronique en Transmission.....	79
B) Microscopie optique.....	85
5- Caractérisation électrique	
A) Courant continu et température ambiante.....	88

B) Courant continu en fonction de la température.....	91
C) Courant alternatif à température ambiante.....	93
D) Evolution de la résistance en présence de contraintes mécaniques.....	95
E) Conclusion .....	99
Références.....	101
Conclusion Générale.....	104

**Annexe : Etudes Raman de nano-carbones**

1 - Bande G : la pression peut-elle aider à la compréhension de sa largeur dans un spectre Raman ?....	107
2 - Dispersion des fullerènes avec des superacides : stabilité.....	118
3 - Effet des recuits réducteurs sur des graphènes contenant des groupes époxy.....	127

# Introduction

Les matériaux composites peuvent être définis comme un assemblage de plusieurs phases hétérogènes possédant des propriétés différentes. Le matériau résultant possède ainsi des propriétés qui peuvent être modulées en fonction des fractions de volume de chaque phase. L'intérêt pour le développement des matériaux composites provient historiquement de la possibilité de fabriquer des matériaux possédant une résistance mécanique élevée tout en conservant une densité faible. Nous les retrouvons principalement dans le secteur aéronautique afin de minimiser la consommation des avions par gain de masse, ainsi que certains équipements sportifs. Les plus connus sont les polymères et les verres renforcés avec des fibres de verre ou de carbone.

Les matériaux nano-composites intègrent au moins un matériau possédant une dimension inférieure à 100 nm. On distingue les nano-composites à base de céramique, de plastique ou de métaux. L'augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la surface de contact entre les différents composants permettrait théoriquement d'obtenir des performances supérieures aux composites conventionnels à concentration équivalente. De plus, le rapport d'aspect important de certains de ces objets, tels que les nanotubes de carbone ou les nanofils, permet d'améliorer les propriétés de transport électronique et thermique à des concentrations très faibles, typiquement inférieur à 1 wt % du matériau final. Par exemple, pour un composite époxy/nanotubes de carbone multi-paroi (multi-wall carbon nanotube en anglais avec MWCNT pour acronyme), nous observons le développement d'une phase semi-conductrice présentant une résistance de 1 kOhm à une concentration de 1 wt % ainsi qu'une augmentation de 60% de la conductivité thermique à une concentration de 5 wt % [1].

Cependant, l'intégration de ces nano-objets pour la fabrication de composites présente des difficultés importantes liées à la manipulation d'objets de taille nanométrique. Notamment du point de vue de la répétabilité des procédés de fabrication et de l'impact des interactions entre les différentes phases sur les propriétés finales des matériaux. Par exemple, d'après Sathyanarayana *et al.* [2], pour un composite époxy/MWCNT réalisé à l'aide d'une extrudeuse à vis, nous observons une diminution de la résistance de 10 ordres de grandeur quand la vitesse de rotation de l'extrudeuse passe de 500 à 1100 rpm pour des concentrations en nanotubes inférieures à 3 wt %. De plus, le traitement préalable des nanotubes à l'ozone permet de faciliter leur dispersion et de réaliser une phase conductrice à concentration plus faible qu'avec des tubes non-traités. [3] Etant donné les dimensions des nano-objets, de nouvelles méthodes de caractérisation non destructives possédant une résolution spatiale suffisante doivent être utilisées, telles que la microscopie électronique, la spectroscopie Raman ou la spectroscopie d'impédance.

La croissance annuelle attendue sur le marché des composites est de 7,9 % d'ici 2024 [4] et pour les nano-composites 29,5 % d'ici 2022 [5], ce qui indique un réel intérêt de l'industrie.

La majorité des recherches sur les polymères composites repose sur l'utilisation de polymères thermodurcissables comme l'époxy ou thermoplastiques à faible température de transition vitreuse telle que le polystyrène afin de pouvoir contrôler la viscosité du polymère en utilisant des additifs et ainsi faciliter l'intégration et la dispersion des nano-objets. Cependant, les polymères thermoplastiques à haut point de transition vitreuse telle que la famille des Poly aryl éther cétone (PAEK), certaines polyimides et les polysulfones peuvent présenter des propriétés mécaniques et une résistance chimique et thermique supérieure [6]. Dans ce cas, la majorité des processus de dispersion repose sur le mélange mécanique direct des deux composants au-dessus de la température de fusion du polymère.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la réalisation de couches fines de composite poly-ether-ether-cetone (PEEK)/nanotube de carbone (NTC) et à l'étude des propriétés électriques et piezo-résistives des composites. Afin de bien comprendre nos matériaux et d'estimer ce qu'il était possible de réaliser comme études physiques, nous avons débuté par des travaux de caractérisations poussées de différentes espèces de carbones de basse dimensionnalité.

La méthode utilisée pour intégrer les nanotubes de carbone repose sur la diffusion d'une couche fine de nanotubes déposée à la surface d'une couche de PEEK et recuite à une température supérieure au point de fusion du PEEK [7] et développée au CEMES. Cette méthode possède l'avantage d'être simple et peu coûteuse à mettre en place tout en limitant l'application de contraintes mécaniques sur les nanotubes. Ce système est aussi un modèle idéal pour observer la dynamique de diffusion des nanotubes à travers la surface d'un polymère en l'absence de contraintes extérieures.

A l'avenir, les composites à base de thermoplastiques devront être réparables et estimer la profondeur de diffusion des nanotubes lors d'un recuit local est important. De plus, les sollicitations mécaniques peuvent modifier la conductivité et il convient d'encadrer ces valeurs dues à la présence des nanotubes.

Le prix des nanotubes de carbone est devenu abordable pour certaines applications à forte valeur ajoutée. Ce travail portant sur la mise en œuvre des nanocarbones s'inscrit dans le cadre d'un développement applicatif en amont pour les composites et de la recherche plus fondamentale pour les utilisations spectroscopiques expertes.

L'organisation du manuscrit est la suivante. La première partie présente un état de l'art général sur les méthodes de fabrications associées aux films composites ainsi qu'aux propriétés mécaniques et électriques de ces couches ainsi que les matériaux utilisés pour leur fabrication. La seconde partie traite des différentes méthodes de caractérisations utilisées pour évaluer les caractéristiques des composites en couche fine fabriquée. La troisième et dernière porte sur le procédé de fabrications utilisé pour la fabrication des couches de nanotubes fine et leur diffusion à la surface d'un polymère ainsi que des propriétés électriques et optiques des couches fabriquées. Leur utilisation en tant que capteur de déformation est explorée.

Au-delà de ce travail, l'utilisation experte de différentes techniques et en particulier de la spectrométrie Raman a aussi permis d'améliorer la compréhension de l'interaction à l'échelle atomique de molécules avec du carbone en hybridation  $sp^2$  dans le graphène ou les fullerènes mais aussi de comprendre les effets de pression sur des domaines graphéniques. Ces études ont donné lieu à 3 publications qui sont rapportées en annexe.

### **Référence :**

- [1] Thostenson, E. T., Chou, T. W. (2006). Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, **44**(14), 3022-3029.
- [2] Sathyanarayana, S., Olowojoba, G., Weiss, P., Caglar, B., Pataki, B., Mikonsaari, I., Henning, F. (2013). Compounding of MWCNTs with PS in a Twin-Screw Extruder with Varying Process Parameters: Morphology, Interfacial Behavior, Thermal Stability, Rheology, and Volume Resistivity. *Macromolecular Materials and Engineering*, **298**(1), 89-105.
- [3] Chang, C. M., & Liu, Y. L. (2010). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with non-reactive polymers through an ozone-mediated process for the preparation of a wide range of high performance polymer/carbon nanotube composites. *Carbon*, **48**(4), 1289-1297.
- [4] Composites Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Carbon, Glass), By Resin (Thermosetting, Thermoplastic), By Manufacturing Process, By Application, By End Use, And Segment Forecasts, 2018 – 2024, Grand View Research, Report ID: 978-1-68038-917-3
- [5] Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays and Nanotubes: Global Markets to 2022, bcc Research, Ref: NAN021H
- [6] Arnold Jr, C. (1979). Stability of high-temperature polymers. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, **14**(1), 265-378.
- [7] Tishkova, V., Bonnet, G., Pont, F., Gautier, B., Cadaux, P. H., Puech, P., Bacsa, W. S. (2013). Uniform dispersion of nanotubes in thermoplastic polymer through thermal annealing. *Carbon*, **53**, 399-402.

Partie I :  
Etat de l'art et matériaux utilisés

## **1- Etat de l'art sur la fabrication de composites polymère/NTC en couche fine**

### **A) Réalisation de dispersion homogène de nanotubes de carbone.**

Un des problèmes principaux associé à l'utilisation des nanotubes de carbone est leur individualisation et leur intégration dans un solvant de manière homogène. Directement après synthèse, les nanotubes se présentent sous la forme d'agglomérats dont la cohésion est assurée par la présence de force de van der Waals entre les nanotubes [1] et l'enchevêtrement des nanotubes. Les forces de van der Waals sont la conséquence de la présence de dipôle induit dans les nanotubes par les électrons  $\pi$  entre nanotubes voisins. La cohésion des agglomérats est influencée par le rapport d'aspect des nanotubes ainsi que leur surface de contact et l'état de surface.

Afin d'obtenir des dispersions homogènes de nanotubes de carbone, il est alors nécessaire d'inhiber les forces de van der Wall entre les nanotubes afin d'empêcher leur ré-agglomération. Dans ce but, deux solutions sont principalement utilisées. La première consiste à utiliser des espèces chimiques capables de réaliser des liaisons non-covalentes avec les nanotubes de carbone sans défaut. La seconde consiste à fonctionnaliser la surface des nanotubes afin d'obtenir une affinité spécifique vis-à-vis de certaines molécules.

#### **A.1) Utilisation de solvant**

La réalisation de dispersion de nanotube non-fonctionnalisé peut se faire directement dans certains solvants, les paramètres de solubilité d'Hansen ou d'Hildebrand [2] permettent d'estimer l'efficacité des solvants pour disperser les nanotubes. Cette méthode permet la fabrication de mélange solvant/nanotubes de carbone/polymères de viscosité plus faible que le polymère seul, ce qui facilite l'obtention d'une dispersion homogène des nanotubes dans le produit final après évaporation du solvant. S. D. Bergin *et al.* ont réalisé plusieurs études classant les solvants les plus utilisés en fonction de leur efficacité à disperser les nanotubes [2,3].

Plus récemment, K. Chiou *et al.* [4] ont rapporté l'utilisation de m-crésol pour la réalisation de dispersion de nanotubes. Ce solvant permet une dispersion homogène des nanotubes à des concentrations très élevées ( $c > 10$  wt %). Ce qui permet la réalisation de différents états de dispersion. Avec l'augmentation de la concentration en nanotubes, le mélange m-crésol/ passe de l'état liquide ( $c < 2$  mg/ml) à l'état de pâte ( $2 \text{ mg/ml} < c < 40 \text{ mg/ml}$ ) puis à l'état de gel ( $40 \text{ mg/ml} < c < 100 \text{ mg/ml}$ ) et enfin à un état similaire à la pâte à modeler ( $c > 100 \text{ mg/ml}$ ). Les propriétés viscoélastiques des matériaux obtenus à haute concentration et la transition continue entre les différents états en fonction de la concentration en nanotubes confirment la dispersion homogène des nanotubes à toutes les concentrations. Le m-crésol n'étant pas miscible dans l'eau, les dispersions à faible concentration ( $c < 2 \text{ mg/ml}$ ) peuvent être transférées à la surface d'un volume d'eau distillée afin de fabriquer des films fins de nanotubes. La résistance électrique des films obtenus est de  $90 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  pour un coefficient de transmission optique de 72 %, ce qui suppose que les nanotubes ne sont pas en contact direct et enrobés dans une couche de m-crésol. Les solutions à concentration plus élevée peuvent être utilisés pour la fabrication de film en utilisant des procédés industriels tel que l'enduction à la racle, les films obtenus possèdent une homogénéité supérieure au film fabriqué à même concentration dans du NMP. La dispersion sous forme de pâte peut être intégré dans de la résine PMMA par mélange mécanique dans un mortier. Les composites fabriqués présentent une augmentation de leur module d'Young de 24 % à une concentration en nanotube de 1 wt %. La forme de pâte présente un module de conservation suffisamment important pour créer des structures complexes par extrusion à l'aide de seringues. L'absence d'obstruction dans l'aiguille creuse de la seringue lors de l'extrusion indique que la dispersion est certainement homogène même à l'état de pâte.

## A.2) Utilisation de polymère et de surfactant

L'adsorption de molécules de surfactant à la surface des nanotubes permet de les rendre soluble dans des solutions aqueuses. Les surfactants sont des molécules possédant à la fois des groupes chimiques hydrophile et hydrophobe. Les groupes hydrophobes permettent l'adsorption des molécules de surfactant à la surface des nanotubes, les groupes hydrophiles permettent de rendre soluble les tubes décorés avec les molécules de surfactant dans des solutions aqueuses ou certains solvants. R. Rastogi *et al.* [5] ont étudié l'impact de différents surfactants (Triton X-100, Tween 20, Tween 80, et sodium dodecyl sulfate) sur la stabilité de dispersion multi-parois. Ils ont montré qu'au-delà de la concentration micellaire critique, les interactions entre les molécules de surfactant entraînent la floculation des nanotubes. De plus, les surfactants intégrant des cycles aromatiques possèdent une meilleure capacité de dispersion, ce qui est attribué aux interactions entre les orbitales  $\pi$  des nanotubes avec les orbitales  $\pi$  du surfactant. La stabilité thermique doit aussi être prise en compte.

Il est aussi possible de réaliser des dispersions de nanotubes à partir de polymères aromatiques ou conjugués présentant des orbitales  $\pi$ . La superposition entre les liaisons  $\pi$  du polymère et du nanotube permet l'adsorption des chaînes de polymère à la surface des nanotubes. Ce procédé permet aussi de sélectionner les nanotubes en fonction de leur chiralité et de leur affinité avec le polymère [6].

La suppression du surfactant ou du polymère peut se faire par trempage des échantillons dans des solvants et/ou en décomposant les résidus organiques à haute température sous vide ou atmosphère inerte [7]. Pour la réalisation de dispersion à l'aide de polymère, solvant ou surfactant, il est nécessaire d'utiliser un bain de sonication pour fragmenter les agglomérats et favoriser les interactions entre la surface des nanotubes et les molécules. Selon la puissance du bain et le temps de sonication, on peut observer une diminution de la distribution de longueur des tubes, certains polymères et surfactants peuvent aussi être dégradés par le processus de sonication [8]. La stabilité des solutions réalisées par ces méthodes est limitée et on peut observer une ré-agglomération partielle des nanotubes au cours du temps.

Dans le but d'une intégration dans un polymère, la présence de surfactant/polymère adsorbé à la surface des tubes modifie les interactions entre la matrice polymère et le réseau de nanotubes. Il sera cependant montré dans le paragraphe suivant que le choix judicieux d'un surfactant/polymère permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'interface polymère/nanotube en créant des liaisons (covalentes ou non-covalentes) à la fois avec la surface du nanotube et /ou la matrice polymère.

## A.3) Fonctionnalisation covalente des nanotubes

La fonctionnalisation covalente de la surface des nanotubes permet de modifier leur affinité par rapport à certaines espèces chimiques et facilite leur dispersion dans certains solvants. L'hybridation des orbitales électroniques des zones fonctionnalisées change alors de  $sp^2$  à  $sp^3$  et les propriétés mécaniques et électriques sont dégradées par rapport aux nanotubes non-fonctionnalisés. Pour des nanotubes sans défaut, plusieurs routes existent permettant la fonctionnalisation de la surface par des atomes tels que le fluor [9], le chlore [10], l'azote [11], et l'hydrogène [12]. Ces groupes fonctionnels peuvent alors être utilisés afin de fonctionnaliser la surface des tubes avec d'autres espèces chimiques [13] pour favoriser leur dispersion dans certain solvant ou polymère.

Les nanotubes de carbones synthétisés par CVD et n'ayant subi aucun traitement possèdent différents types de défaut. La présence d'hydrogène dans le réacteur lors de la synthèse favorise la désorption du carbone de la surface des nanoparticules catalytique et permet d'augmenter le rendement

du réacteur et la durée de vie des nanoparticules [14]. Les nanotubes disponibles en quantité industrielle sont habituellement synthétisés en utilisant du monoxyde de carbone comme précurseur et source de carbone. Ces nanotubes présentent donc une quantité non négligeable de groupes fonctionnels hydrophile –COOH et –OH en l’absence de traitement spécifique. Ces groupes fonctionnels permettent la réalisation de dispersion stable en solution aqueuse sans traitement supplémentaire. Les groupes fonctionnels –COOH et -OH sont aussi largement utilisés comme base pour réaliser des liaisons covalentes avec des molécules complexes telles que des chaînes de polymère et d’hydrocarbure ou d’autres types de groupe fonctionnel [13].

#### A.4) Autres méthodes

Une méthode d’intégration moins utilisée repose sur le transfert de proton entre des super-acides et les nanotubes. Les nanotubes doivent préalablement être purifiés en supprimant le carbone amorphe et les particules catalytiques tout en limitant l’oxydation et la dégradation des nanotubes, la purification se fait majoritairement dans de l’acide nitrique chauffé, [15] ou sous air aux alentours de 500°C pour éliminer le carbone amorphe [16]. Les nanotubes purifiés peuvent alors être mélangés sous forme de poudre avec le super-acide. La dispersion des nanotubes se fait de manière spontanée sans nécessiter d’étape de sonication supplémentaire [17].

Une nouvelle approche pour la réalisation de dispersion stable de nanotubes combinant les avantages associés aux super-acides (dispersion spontanée des nanotubes sans sonication) et au surfactant (facilité de mise en œuvre) a été démontrée par P. Wang *et al.* [18]. Les nanotubes sont dans un premier temps dispersés dans un superacide (acide chlorosulfonique, CSA). La solution superacide est alors transférée goutte à goutte dans une solution aqueuse basique de surfactant (sodium deoxycholate, sDOC) jusqu’à stabilisation du pH de la solution obtenue à 11. Une certaine quantité de cetrimonium bromide (CTAB) est alors introduite dans la solution, ce qui engendre une séparation de phase. La phase de haute densité présente une concentration en nanotubes élevée (80 mg/L de nanotube), la stabilité à haute concentration de cette phase est attribuée à l’action conjointe du CTAB et du sDOC.

#### **B) Intégration des nanotubes dans le polymère.**

L’intégration des nanotubes dans le polymère peut se faire deux façons. La première que l’on peut appeler voie humide consiste à utiliser un solvant afin de diminuer la viscosité du mélange polymère/nanotube/solvant. La seconde appelée voie sèche consiste à intégrer directement les nanotubes sous forme de poudre dans le polymère ou un précurseur du polymère par mélange mécanique. Les deux voies présentent différents avantages et inconvénients en termes de propriétés finales des composites, quantités produites et géométrie préférentielle des composites fabriqués.

##### B.1) Voie sèche

L’utilisation d’extrudeuse à vis est largement utilisée pour intégrer directement les nanotubes sous forme de poudre dans les polymères thermoplastiques. Cependant la viscosité intrinsèque élevée des polymères limite la dispersion des nanotubes et on observe expérimentalement une variation de la concentration locale en nanotubes ainsi que la présence d’agglomérats de nanotubes. T. Villmow *et al.* [19] ont montré que les propriétés finales du composites et l’efficacité de la dispersion des nanotubes dans le polymère dépendait principalement de la vitesse de rotation des vis ainsi que du profil de température à l’intérieur de l’extrudeuse.

La polymérisation in-situ de monomère de thermoplastique en présence de nanotubes et de catalyseur tel que rapporté par Zhia *et al.* [20] dans le cas du PMMA permet de limiter la viscosité du mélange sans utiliser de solvant.

### B.2) Voie humide

L'utilisation de solution de faible viscosité contenant le polymère dans un solvant est largement retenue dans le cadre de la recherche. La solubilité du polymère dans le solvant est directement reliée à la longueur des chaînes de polymère. Des chaînes plus courtes limitent les interactions entre chaînes et favorise la solubilisation. Les paramètres de solubilité d'Hildebrandt ou d'Hansen peuvent être utilisés pour estimer l'efficacité d'un solvant pour un polymère spécifique. Le solvant peut être supprimé après mélange avec le polymère par évaporation ou coagulation. Comme montré dans la première partie, la fonctionnalisation des nanotubes permet de contrôler les affinités entre le solvant utilisé et les nanotubes et donc de faciliter leur dispersion.

J. Suhr *et al.* [21] ont rapporté la fabrication de nanocomposites polycarbonate/nanotube de carbone à partir du mélange d'une solution de tetrahydrofuran(THF)/nanotubes de carbone simple paroi oxydés et d'une solution de THF/polycarbonate. L'ajout d'éthanol dans le mélange entraîne une coagulation et précipitation du polymère au fond du contenant. Dans le cas du polyéthylène, B. Yuezhen *et al.* [22] ont démontré un procédé de fabrication à partir d'une dispersion de nanotubes de carbone multi parois dans de la décaline. Après ajout d'une faible quantité de polyéthylène (10 mg.mL) et mélange mécanique à 140 °C pendant une heure afin d'obtenir un mélange homogène, le mélange est trempé dans de l'eau froide afin d'obtenir un gel. Le produit résultant est alors laissé à température et pression ambiante afin de permettre l'évaporation de la décaline.

Il a été montré par K. Lau *et al.* [23] que l'évaporation du solvant en chauffant le composite suivi d'une étape de dégazage sous vide n'était pas suffisant pour supprimer entièrement le solvant. Une étude similaire a été réalisée par U. Khan *et al.* [24] sur l'impact de la présence de solvant résiduel dans des nanocomposites poly(vinyl-alcool) (PVA)/Nanotube de carbone double parois fabriqués à partir de PVA en solution aqueuse, de diméthylsulfoxyde (DMSO) et de N-méthyl-pyrrolidinone(NMP). Les propriétés mécaniques des composites fabriqués diminuent avec l'augmentation de la quantité de solvant résiduelle pour tous les solvants utilisés.

L'impact de la méthode de suppression du solvant utilisée sur les propriétés des composites fabriqués a donné lieu à un certain nombre d'études dont les résultats sont contradictoires. M. N. Tchoul *et al.* [25] ont montré que la suppression du solvant par coagulation et précipitation ou par évaporation modifiait la structure du réseau de nanotubes dans le polymère et que les nano-composites fabriqués par évaporation du solvant possèdent un seuil de percolation électrique plus faible que ceux fabriqués par coagulation et précipitation, ce qui implique une meilleure dispersion des nanotubes dans la matrice. V. K. Radhakrishnan *et al.* [26] ont rapporté le phénomène inverse pour des nano-composites propylènes / nanotube de carbone simple paroi où l'amélioration des propriétés mécaniques est plus importante pour les composites fabriqués par coagulation et est attribuée à la suppression rapide du solvant, ce qui empêche la réagglomération des nanotubes. On peut de plus remarquer que la vitesse d'évaporation du solvant est fonction de la surface de contact entre le mélange polymère/solvant/nanotube et l'atmosphère ambiante et est donc plus adaptée à la réalisation de film fin.

Un dernier procédé moins utilisé repose sur la polymérisation par émulsion. Une émulsion est composée d'une phase discontinue constituée de (micro-)gouttes intégrées dans une phase continue (habituellement un solvant). Ce procédé est largement utilisé à l'échelle industrielle pour la fabrication de

différents types de polymères sous forme de latex. Les nanotubes peuvent alors être encapsulés dans la phase discontinue [27] ou localisés à l'interface entre les deux phases [28]. Ce procédé de fabrication permet donc de contrôler la morphologie du réseau de nanotubes dans le polymère, les nanotubes pouvant être intégrés dans des microparticules de polymère ou déposés à leur surface.

### B.3) Bilan

Pour la fabrication à l'échelle industrielle, la suppression rapide du solvant par évaporation pour de larges quantités de polymères sans provoquer de ré-agglomération des nanotubes semble impossible. En utilisant un procédé d'extrusion à vis et un mélange maître de nanotubes concentré à 10 wt %, P. Pötschke *et al.* [29] ont montré qu'il était possible d'atteindre une production de 1kg par heure en continu pour des concentrations en nanotubes inférieures à 5 wt % tout en conservant une dispersion suffisamment homogène pour observer une amélioration des propriétés mécaniques. La polymérisation in-situ des monomères tel que montré par Jia *et al.* [20] présente une route intéressante pour les polymères synthétisables facilement depuis leur monomère. Une dernière possibilité exploitable pour les couches fines consiste à réaliser une diffusion thermique de couche de nanotubes fine déposée sur des polymères tel que montré par E. Pavlenko lors de sa thèse au CEMES [30]. Pour chaque polymère, son procédé de fabrication doit être adapté à l'incorporation de nanotubes de carbone du fait de la modification des propriétés rhéologiques.

### **C) Fabrication de couches fines de NTC**

Le concept de route sèche et humide définie précédemment est aussi applicable à la fabrication de couches de nanotubes fines. La route humide/liquide repose sur l'utilisation de nanotubes dispersés dans des solutions à l'aide de surfactant ou de polymère et comprend les procédés de mise en forme par enrobage par centrifugation (spin coating) et par immersion (dip coating) ainsi que certains procédés utilisés à l'échelle industrielle tels que l'enduction à la racle [31] (blade coating), par rouleau [32] (roll-to-roll coating) ou par barre de Mayer [33,34]. La route sèche repose sur l'utilisation de nanotubes synthétisés de manière contrôlée sur des substrats par dépôt chimique en phase vapeur.

#### C.1) Voie Humide

Mirri *et al.* [35] ont utilisé un procédé d'enduction par trempage pour déposer des couches fines de nanotubes simple paroi sur des lames de verre à partir de solution de nanotubes dans un super-acide. Les films fabriqués possèdent une résistance électrique de l'ordre de 100 Ohm/cm<sup>2</sup> à une transmission optique de 90 %. La résistance électrique faible des films fabriqués est attribuée à la présence de molécules d'acide sulfurique adsorbées à la surface des nanotubes après exposition du CSA résiduel à l'humidité de l'air. Ces films possèdent une résistance de même ordre de grandeur que les films d'oxyde d'indium-étain (ITO) utilisés dans les écrans tactiles résistifs.

C. Zhou *et al.* [36] ont utilisé un procédé de filtration sous vide pour fabriquer des films de nanotubes d'épaisseur variable à la surface du filtre poreux. Le film obtenu peut alors être imprégné par un polymère tel que l'époxy, transféré par estampage à l'aide d'un film de polymère tel que le polydiméthylsiloxane (PDMS) [37] ou libéré en dissolvant le filtre poreux dans une solution adéquate. Pour le transfert par estampage, il est possible de graver des motifs dans le polymère ou de traiter la surface du polymère afin de contrôler la forme du film de nanotubes transféré.

P. Xiao *et al.* [38] ont fabriqué des films fins de nanotubes de type Langmuir Blodgett (LB) à la surface de volume d'eau distillée en y transférant goutte à goutte une dispersion de nanotubes dans de l'éthanol. Y. kim *et al.* [39] ont développé un processus similaire en transférant une dispersion de

nanotubes dans du chloroforme à la surface d'un volume d'eau distillée. L'évaporation du chloroforme conduit alors à la formation d'un film dense de nanotubes à la surface de l'eau qui peut être transféré par contact mécanique sur un substrat.

Un certain nombre de travaux ont aussi été effectués sur la synthèse de film LB à l'interface entre deux liquides non-miscibles. J. Matsui *et al.* [40] ont démontré un procédé de fabrication de couche fine de nanotubes à l'interface entre le toluène et l'eau en présence d'une faible concentration d'éthanol (< 1 wt %) dans un bain de sonication. Le film devient clairement visible 24h après l'arrêt de la sonication. La formation du film peut se faire de manière instantanée en transférant une quantité variable d'éthanol dans le système biphasique sans sonication, la couverture de surface des films obtenus dépend directement de la quantité d'éthanol transférée, à 5 % en volume, le film de nanotube est fragmenté alors qu'à 10 % en volume, le film est continu [41]. L'épaisseur moyenne du film obtenu est égale au diamètre des nanotubes utilisés (20 nm).

P. Kim *et al.* [42] ont utilisé des canaux micro-fluidique, pour contrôler la déposition de couche fine de nanotubes de carbone et la forme du dépôt final. Les canaux micro-fluidiques sont formés en contactant un substrat recouvert d'une fine couche d'or avec un moule de polyéthylène glycol diacrylate (PEG-DA) dans lequel sont gravés des tranchées. Une dispersion aqueuse avec surfactant de nanotubes de carbone est alors déposée à l'entrée des canaux micro-fluidiques et diffuse dans les canaux par capillarité. Le flux laminaire associé à la géométrie confinée des canaux permet de contrôler l'alignement des nanotubes de carbone dans la direction du flux. Après évaporation du solvant et retrait du moule on obtient des dépôts de nanotubes de 100 nm de large et quelques centimètres de long.

### C.2) Voie sèche

Dans le cas des couches fines de nanotubes obtenus par dépôt chimique en phase vapeur, on peut faire la différence entre les processus de croissance dans la direction parallèle et perpendiculaire (forêt de nanotubes) par rapport au substrat. Pour les nanotubes synthétisés dans la direction parallèle au substrat, plusieurs méthodes permettent de contrôler le positionnement et la densité de particules catalytiques à la surface et la forme du film de nanotubes formé après croissance [43]. Les films fabriqués par CVD directement sur substrat sont plus difficile à transférer que les films réalisés à partir de dispersion de nanotubes. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour libérer les films fabriqués. Cao *et al.* [44] ont utilisé une méthode de transfert par contact du film de nanotubes avec un substrat de PDMS. Une autre approche développée par S.H. Hur *et al.* [45] consiste à utiliser des dépôts d'or structurés en conjonction avec un bain d'acide afin de libérer le film de nanotubes de manière sélective. Une revue détaillée sur la synthèse et l'utilisation de film de nanotubes verticaux obtenus par croissance CVD a été réalisée par R. Zhang *et al.* [46].

La fabrication de film fin à partir de forêt de nanotubes alignés verticalement a aussi été rapportée par M. Zhang *et al.* [47]. Une bande de scotch adhésif est mis en contact avec un des bords de la forêt de nanotubes. En retirant la bande de scotch de la surface un film de nanotubes se forme entre le morceau de scotch et la forêt de nanotubes. Ce procédé permet la réalisation de film de faible densité de largeur variable à une vitesse de 10m/min et une orientation préférentielle du réseau de nanotubes par rapport à la direction de retrait. Les films obtenus peuvent être densifiés par trempage dans un liquide et évaporation. Les films obtenus après densification présentent une résistance électrique anisotropique avec une résistance électrique de 700 Ohm dans la direction de retrait. Les films obtenus peuvent aussi être utilisés comme sources de lumière polarisée sur la plage UV/vis./IR (rayonnement de corps noir avec

des nanotubes orientés). C. Feng *et al.* [48] ont implémenté un procédé similaire déployable à l'échelle industrielle pour la fabrication d'écran tactile.

### C.3) Bilan

Les méthodes de fabrication reposant sur la filtration sous vide sont limitées par la taille des filtres poreux utilisés et donc plus adaptées à une production à faible échelle. La fabrication de film de type LB à la surface de liquide peut être étendue à la fabrication de film continu par transfert sur rouleau comme montré par L. Xu *et al.* [49] et M. Parchine *et al.* [50] dans le cas de monocouche d'oxyde de graphène.

L'utilisation de film de nanotubes formé à l'aide de canaux micro-fluidiques ou de film de nanotubes horizontaux fabriqués par CVD permet de contrôler la forme des films de nanotubes fabriqués par exemple pour la réalisation d'électrode interdigitée. L'utilisation de film de NTC fin permet de réaliser des dépôts successifs de couche fines et de contrôler l'épaisseur du dépôt final, ainsi que son opacité et sa résistance électrique. Il est de plus possible d'utiliser plusieurs types de nanotubes ou de fonctionnalisations à la surface des tubes pour réaliser des composites fonctionnels.

Pour les procédés reposant sur l'utilisation d'un solvant, la suppression de celui-ci est nécessaire afin de ne pas modifier les propriétés intrinsèques de la matrice polymère ou de l'interface polymère nanotubes après imprégnation du polymère.

### **D) Imprégnation de polymère dans des couches de nanotubes**

L'intégration de polymère dans des couches de nanotubes se fait par imprégnation. La vitesse d'imprégnation dépend principalement de la viscosité du polymère et de la taille des pores du film de nanotubes. La concentration en nanotubes des films fabriqués par imprégnation est généralement supérieure à 10 wt %. Ashrafi *et al.* [51] ont rapporté la fabrication de couche fine de composite par imprégnation sous vide et par compression à chaud. N. A. Raravikar *et al.* [52] ont fabriqués des couches fines de composites à partir de couche fine de nanotubes de carbone synthétisé par CVD sur substrat en quartz et immergé directement dans une solution de monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) en présence d'un initiateur de polymérisation et d'un agent de transfert de chaîne. L'agent de transfert de chaîne permet de limiter le poids moléculaire des chaînes de PMMA créés et la viscosité du polymère, ce qui diminue le temps nécessaire à l'imprégnation complète des couches de nanotubes. J. N. Coleman *et al.* [53] ont aussi développé un procédé de fabrication de nano-composite en couche fine par imprégnation de couches fines de NTC fabriquées par filtration sous vide et immergées dans des solutions aqueuses de polymère à faible concentration (5 wt %). Cependant l'imprégnation de la couche de nanotubes par le polymère n'est pas complète. L'imprégnation de la couche de nanotube par le polymère est rationalisée en considérant la diffusion dans l'espace inter-tube à l'intérieur des faisceaux de nanotube composant le film. La spectroscopie Raman permet de mettre en évidence un décalage de  $2 \text{ cm}^{-1}$  des modes de respiration radiaux des nanotubes après imprégnation, ce qui est attribué à l'intercalation du polymère avec les nanotubes et à l'affaiblissement des forces de van der Waals inter-tubes associées.

B. Fernández-d'Arlas *et al.* [54] ont réalisé une étude comparant les propriétés de nano-composites fabriqués à partir de nanotubes de carbone/polyuréthane préparé par infiltration sous vide d'une solution de polymère dans le réseau de nanotubes et par transfert d'une solution de polymère/nanotubes de carbone dans un moule et évaporation du solvant. La concentration finale des composites fabriquée par infiltration dépend fortement de la concentration en polymères de la solution utilisée alors que l'influence de la quantité de solution transférée est faible. Les composites fabriqués par infiltration présentent une concentration plus élevée (supérieur à 18 wt %) que les composites fabriqués par moulage.

Leur conductivité électrique est plus élevée alors que leurs propriétés mécaniques sont dégradées par rapport aux composites fabriqués par moulage. La présence d'une quantité importante de nanotubes dispersés de manière non homogène dans la matrice augmente fortement la rigidité des composites fabriqués par imprégnation et leur risque de fracture. Elle permet cependant de réaliser des matériaux de densité plus faible que par moulage.

L'utilisation de procédé d'imprégnation permet de contrôler la morphologie macroscopique du réseau de nanotubes avant imprégnation par un polymère. La densité du réseau peut de plus être contrôlée par imprégnation et évaporation d'un solvant. Ceci peut être utilisé pour contrôler la résistance électrique et l'opacité des couches fabriquées. En combinant un procédé d'imprégnation avec des dépôts de nanotubes fabriqués à l'aide de dispositifs micro fluidiques et en déposant plusieurs couches successivement, on peut imaginer intégrer des réseaux de nanotube tridimensionnels dans un composite par exemple pour réaliser des pistes électriques

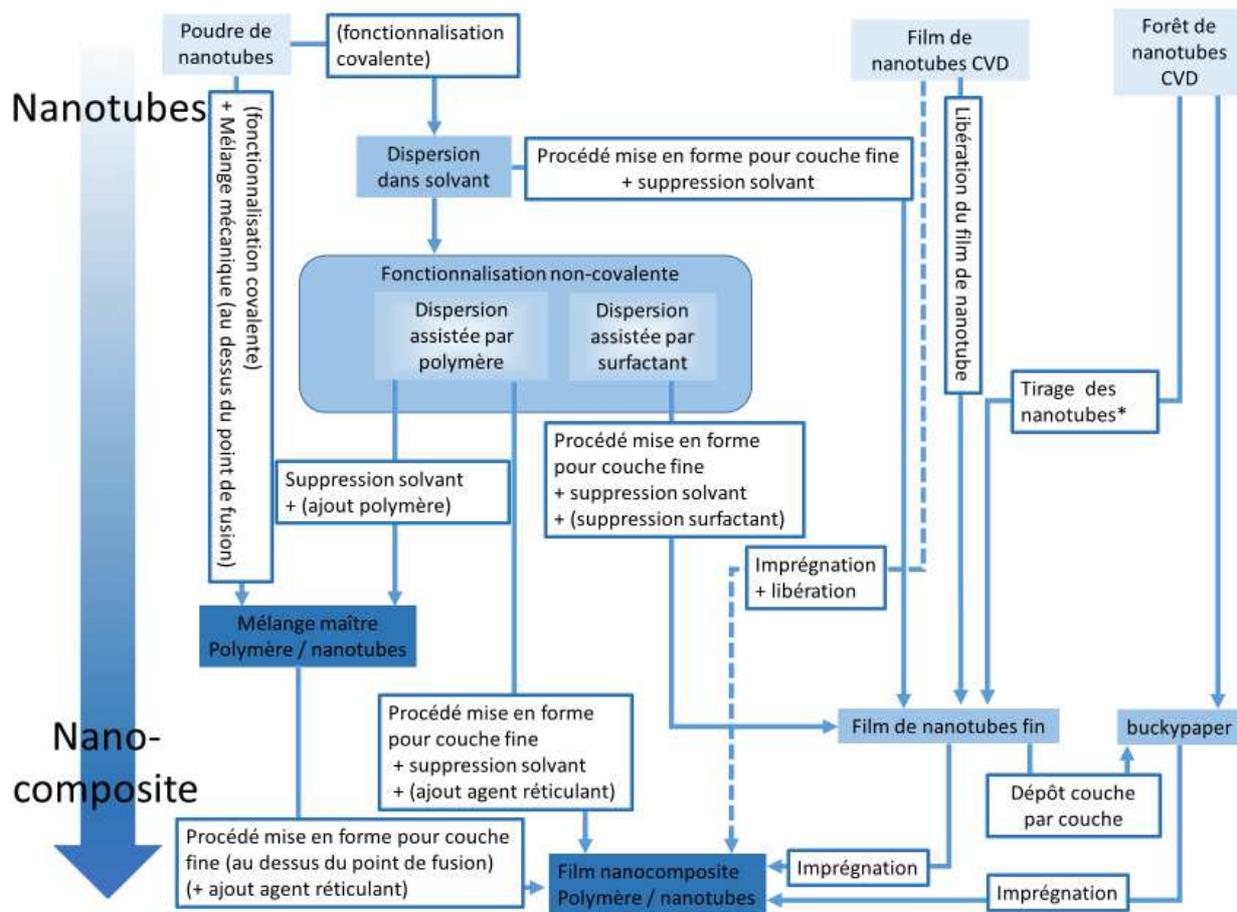
### **E) Fabrication de couches fines composites**

Il est possible de synthétiser directement des couches fines de nano-composites à partir de solution de nanotubes et de polymère en utilisant la voie humide décrite dans la partie sur l'intégration de nanotubes dans le polymère suivi d'un procédé de filtration sous vide ou d'enduction par centrifugation puis en laissant le solvant s'évaporer des couches fines fabriquées.

X. Xu *et al.* [55] ont rapporté la fabrication de couches fines de nano-composite EPOXY SU-8 (résine photosensible) / nanotubes de carbone multi-parois à partir du polymère non réticulé et des nanotubes mis en solution dans du chloroforme. L'époxy est réticulé par irradiation UV après évaporation du solvant. R. V. Salvatierra *et al.* [56] ont rapporté la fabrication de couche de nano-composites polyaniline/nanotubes de carbone simple paroi par polymérisation in-situ à l'interface liquide-liquide dans un système biphasique. Une des phases est composée de nanotubes et de monomères d'aniline dispersés dans du toluène. La seconde phase est composée d'une solution aqueuse d'ammonium persulfate (initiateur de polymérisation) et d'acide sulfurique (dopant pour polyaniline). Après mélange mécanique des deux phases, un film vert quasi-transparent se forme spontanément à l'interface entre la phase aqueuse et la phase organique.

Le graphe ci-dessous présente les différentes voies permettant la fabrication de couches fines de composites selon l'état initial des nanotubes ainsi que les états intermédiaires et les procédés de fabrication généraux permettant de passer d'un état à l'autre. On peut séparer globalement les procédés reposant sur l'utilisation de mélange-maitre, les procédés reposant sur l'imprégnation de film de nanotubes fin (buckypaper) ainsi que les procédés reposant sur l'étalement de mélange faible viscosité solvant/nanotubes/polymère par une force extérieure (gravité, évaporation, force centrifuge ...).

Les procédés reposant sur l'utilisation de mélange maître ou mélange faible viscosité permettent de contrôler grossièrement l'orientation générale des nanotubes dans la matrice polymère lors de la fabrication. L'utilisation de film de nanotubes préformé et imprégné permet de contrôler la morphologie et la densité du réseau de nanotubes, ce qui est intéressant pour la fabrication de composites fonctionnels.



**Figure 1 :** Schéma représentant les voies principales permettant la fabrication de nano-composites polymère / nanotubes en couche fine. En partant de source de nanotubes bruts en haut vers un produit fini en bas. Le procédé de tirage indiqué par un astérisque fait référence au procédé développé dans les références 46 et 47. Les carrés pleins font références aux états intermédiaires dans le procédé de fabrication et les carrés vides les procédés généraux permettant de passer d'un état à un autre jusqu'au produit final. Les étapes entre parenthèses sont optionnelles et dépendent des additifs utilisés et des propriétés finales recherchées.

## 2-Etat de l'art sur les caractéristiques des composites polymère/NTC en couche fine

### A-Propriétés mécaniques dans une matrice polymère semi-cristalline

Les propriétés mécaniques intrinsèques des composites intégrant des nanotubes de carbone sont fortement dépendantes des méthodes utilisées pour intégrer les nanotubes dans la matrice polymère. La présence d'agglomérats de nanotubes ou de variation de concentration locale en nanotubes dans la matrice polymère peut induire une modification des propriétés du composite. En présence de contraintes mécaniques importantes, ces défauts peuvent agir comme initiateur pour la propagation de fissures ou de défauts structuraux dans le composite. Il est donc nécessaire de réussir à disperser les nanotubes de manière homogène dans la matrice afin d'assurer que les propriétés finales des composites soient homogènes et répétables d'un lot de composite à l'autre. La dispersion des nanotubes dans le polymère

après mélange doit être suffisamment stable pour ne pas modifier les propriétés du composite au cours du temps.

Le comportement de l'interface entre la matrice polymère et les nanotubes de carbone est le second point le plus important influençant les propriétés finales des nano-composites. La présence de liaison covalente ou non-covalente entre les nanotubes de carbone et le polymère permet le transfert d'une partie des contraintes mécaniques externes au réseau de nanotubes. Elles permettent ainsi de limiter le déplacement des nanotubes dans la matrice polymère et la possibilité de décollement (debonding) des nanotubes dans le cas de contraintes mécaniques importantes. [57]

#### A.1) Types de nanotubes et interface polymère / nanotubes

Les nanotubes produits par CVD non purifiés présentent une quantité non négligeable de défauts structuraux sur leur surface. Le type de défaut dépend des précurseurs utilisés lors de la synthèse des nanotubes et des conditions de synthèse [58]. La présence de défauts à la surface des nanotubes peut être utilisée afin d'optimiser le transfert de contraintes dans des matrices polymères présentant une affinité spécifique vis-à-vis de ces défauts. Les nanotubes produits par décharge d'arc ou ablation laser présentent une densité de défauts plus faibles et possèdent une nature hydrophobe. En conséquence, ils sont plus susceptibles de permettre une amélioration du transfert de contraintes quand ils sont intégrés dans des polymères présentant des groupes fonctionnels hydrophobes. La fonctionnalisation covalente ou non-covalente de la surface des tubes permet de modifier l'efficacité du transfert des contraintes mécaniques avec la matrice polymère. L'amélioration des propriétés mécaniques est généralement plus importante dans le cas de la fonctionnalisation covalente. Cependant, celle-ci engendre une réhybridation des atomes de carbone du nanotube de  $sp^2$  à  $sp^3$  et l'ouverture d'une bande interdite dans leur structure de bande électronique. Les composites reposant sur la présence de liaisons non-covalente entre les nanotubes et la matrice polymère voient leurs propriétés mécaniques augmentées de 10-50% en intégrant entre 0.1 et 2 wt % de nanotubes. Dans le cas de la fonctionnalisation covalente, une amélioration de plus de 70% des propriétés mécaniques est commune [59]. On peut cependant remarquer que si la densité de défauts induits par la fonctionnalisation covalente à la surface des tubes devient trop importante, les propriétés mécaniques des tubes et du composites vont être dégradés, même à faible concentration en nanotubes.

A. Martone *et al.* [60] ont montré par un modèle mécanique simple que l'amélioration des propriétés mécaniques finales des composites était fonction du rapport d'aspect des tubes utilisés et de la concentration en nanotubes du composite. Expérimentalement, la ductilité des composites est généralement dégradée pour des concentrations supérieures à 8 - 10 wt % ce qui est habituellement associé à la présence d'un grand nombre d'agglomérats de nanotubes dans le composite qui agissent comme concentrateur de contraintes et à une diminution de la mobilité des chaînes de polymères causée par la présence des nanotubes quand les contraintes mécaniques appliquées sont supérieures à la limite d'élasticité du nano-composite. [61,62]

M. Cadek *et al.* [63] ont montré que l'efficacité du transfert des contraintes entre la matrice polymère et le réseau de nanotubes était fonction linéaire de la surface de contact des nanotubes et donc de leur diamètre. Dans le cas des nanotubes simple paroi, l'amélioration du transfert de contraintes est plus faible que pour les tubes double ou multi-parois. Ceci est attribué à la difficulté à disperser les nanotubes simple-paroi de manière homogène. L'amélioration des propriétés mécaniques observées dans le cas des échantillons intégrant des nanotubes simple paroi est alors dominée par la présence des agglomérats plutôt que des nanotubes individuels. En résumé, l'utilisation de nanotubes de carbone multi-parois de faible diamètre permet d'obtenir une dispersion homogène des nanotubes tout en conservant

une surface de contact suffisante avec la matrice polymère pour observer une amélioration conséquente des propriétés mécaniques des composites fabriqués (module d'Young des composites doublés à 0.6 vol % de nanotubes par rapport au polymère seul).

Y.Breton *et al.* [64] ont étudié les propriétés mécaniques de nano composites époxy intégrant deux types nanotubes de carbone multi-parois oxydés sous forme de poudre présentant des densités, des porosités et des longueurs différentes. Pour tous les types de tubes utilisés, on observe une diminution de l'élongation maximum avant fracture de 25 % et une réduction de 50 % de la contrainte ultime avant fracture. L'augmentation du module d'Young est plus importante (30 %) pour les échantillons fabriqués à partir des nanotubes présentant une densité et une porosité faible. Ce comportement est rationalisé en considérant qu'il est plus difficile de désagglomérer des nanotubes fortement enchevêtrés afin de les disperser de manière homogène dans la matrice polymère. L'analyse d'échantillons fracturés par microscopie électronique à balayage montre que les échantillons fabriqués à partir de la poudre de nanotubes de faible densité sont hétérogènes, certaines zones présentant une concentration importante de nanotubes alors que d'autres sont vides.

#### A.2) Nucléation de la phase cristalline.

J.N. Coleman *et al.* [65] ont étudié l'impact de la cristallisation du polymère autour des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques de nano-composites. Deux types de nano composites ont été fabriqués. Le premier intégrant des nanotubes de carbones multi-parois de faible diamètre purifiés dans une matrice PVA, le second intégrant des nanotubes de carbone multi parois fonctionnalisés par des chaînes de polypropylène chloré dans une matrice de polypropylène chloré. Les deux composites fabriqués présentent une augmentation du module d'Young d'un rapport 3,6 et 3 à une concentration de 0,6 wt%. La résistance à la traction est augmentée d'un rapport 4 pour les deux composites à la même concentration. Une amélioration similaire mais de moindre ampleur est observée par Y. Hou *et al.* [66], les tubes multi-parois de faible diamètre permettant une augmentation plus importante du module d'Young à concentration égale par rapport aux tubes simple/double parois et multi-parois de large diamètre. L'amélioration des propriétés mécaniques est attribuée à la présence d'une couche de polymères épaisse (~20 nm) à la surface des nanotubes qui peut être observée par microscopie électronique à balayage sur des échantillons fracturés. Un modèle simple est développé afin de prédire la résistance de l'interface nanotubes/polymère cristalline et permet de prédire une résistance mécanique comprise entre 179 et 384 MPa. Cette valeur est supérieure d'un rapport 3 à celle observé par Barber *et al.* [67] en réalisant des tests de retrait de nanotubes individuels collés à des pointes d'AFM et partiellement immergés dans une matrice de polyéthylène-butène à l'état solide.

J.K.W Sandler *et al.* [68] ont étudié l'impact de l'utilisation de nanotubes oxydés alignés, oxydés agglomérés et sans défaut sur les propriétés mécaniques de fibres de nylon-12 / nanotubes de carbone multi-parois préparés par trempe sur roue (melt spinning). Tous les échantillons fabriqués présentent une diminution de leur ductilité avec l'augmentation de la concentration en nanotubes. Cette diminution est négligeable dans le cas des nanotubes oxydés alignés. Pour des concentrations en nanotubes inférieures à 2,5 wt %, le degré de cristallinité est corrélé avec la variation de la surface de contact entre le polymère et les nanotubes selon leur diamètre. Les nanotubes agissent alors comme des centres de nucléation pour le développement de la phase cristalline du polymère.

S.Y. Lin *et al.* [69] ont fabriqués des nano-composites nylon-6 à partir de différents types de nanotubes de carbone oxydés (groupes carboxyliques) possédant une proportion variable de sites fonctionnels à leur surface. Ils ont montré que l'augmentation de la concentration en nanotubes favorisait

la croissance de la phase cristalline et agissait comme centres de nucléation. L'augmentation de la densité de sites fonctionnels à la surface des tubes facilite la nucléation de la phase cristalline. Cependant la taille des cristallites diminue. Le même phénomène a été observé par R. Haggenueller *et al.* dans un nanocomposite polyéthylène / nanotubes de carbone simple paroi [70], cependant la forme des cristallites est différente.

H. Meng *et al.* [71] ont montré en utilisant des séries de tubes fonctionnalisés différemment que le degré de cristallisation du polymère dépend du type de fonctionnalisation. Si l'affinité entre la chaîne de polymère et les nanotubes est suffisante pour limiter la mobilité des chaînes de polymère, le développement de la phase cristalline est en partie inhibé. L'amélioration des propriétés mécaniques ne dépend alors pas directement de la cristallisation du polymère autour des nanotubes. T. Wu *et al.* [72] ont étudié la cristallisation de nano-composite poly( $\epsilon$ -caprolactone) / nanotubes de carbone multi-parois oxydés en fonction de la concentration en nanotubes. Ils ont montré pour des concentrations en nanotubes supérieures à 0,25 wt %, les interactions nanotube-nanotube et nanotube - polymère limitent le déplacement des chaînes de polymères et le développement de la phase cristalline.

E. M. Moore *et al.* [73] ont fabriqué des composites polypropylènes / nanotubes de carbone simple paroi en utilisant plusieurs grades de polypropylène de viscosités différentes. Les nano-composites fabriqués à partir de la version haute viscosité du polymère présentent une dégradation de leurs propriétés mécaniques à toutes les concentrations en nanotubes étudiées. Les nano-composites fabriqués à partir de la version basse viscosité du polymère présentent une amélioration de leurs propriétés mécaniques pour des concentrations inférieures à 1 wt % puis une dégradation à concentration plus élevée. Cette différence de comportement est attribuée à des différences dans la dynamique de cristallisation entre les deux polymères de viscosité différentes à température de traitement équivalente. Il a été montré par J. Y. Kim *et al.* que la vitesse de refroidissement de nano-composites poly (naphtalate d'éthylène) / nanotubes de carbone multi parois ainsi que le type de groupes fonctionnels à la surface des nanotubes avait une forte influence sur la dynamique de cristallisation du polymère [74]. Ce comportement peut être attribué à la différence de mobilité des chaînes de polymères à température constante en fonction de leur poids moléculaire.

L'évolution de la cristallisation du polymère peut être rationalisée en considérant que la nucléation initiale de la phase cristalline autour des nanotubes est indépendante de la concentration en nanotubes, mais que son développement est limité par la diminution de la distance moyenne entre les tubes avec l'augmentation de la concentration. Dans le même temps, la fonctionnalisation de la surface des nanotubes affecte différemment la mobilité des chaînes de polymères à la surface des nanotubes selon le type de fonctionnalisation et la densité de groupe fonctionnel à leur surface. Il existe alors un compromis entre l'amélioration de la dispersion des nanotubes à l'aide de la fonctionnalisation qui facilite le développement de la phase cristalline et la densité de groupe fonctionnel à la surface des nanotubes qui limite le développement de la phase cristalline.

La différence de résistance mécanique entre l'interface nanotubes de carbone/polymère cristallin et l'interface polymère cristallin/polymère amorphe explique la présence d'une couche de polymères adsorbée à la surface des nanotubes lors des tests de fracturation pour les échantillons fabriqués par Coleman *et al.* Le même comportement est observé dans un grand nombre de composites semi-cristallins. En conséquence, pour les polymères semi-cristallins, il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques en maximisant le rapport entre épaisseur de la couche de polymère cristalline et le diamètre des nanotubes. Pour les polymères non cristallins, la fonctionnalisation covalente des nanotubes avec la même espèce chimique composant la matrice polymère permet d'obtenir des performances similaires.

### A.3) Nano-composites PEEK / nanotube de carbone

C. Rong *et al.* [75] ont étudié la cristallisation de nano-composite poly-éther-éther-cétone / nanotubes de carbone multi-parois en fonction de la concentration en nanotubes pour des tubes parfaits et oxydés. Dans le cas des tubes parfaits, la vitesse de cristallisation augmente avec la quantité de nanotubes jusqu'à une concentration de 5 wt % alors que pour les tubes fonctionnalisés la vitesse de cristallisation augmente jusqu'à 1 wt % puis diminue. La diminution de la vitesse de cristallisation dans le cas des nanotubes fonctionnalisés est attribuée à une affinité plus élevée des chaînes de polymères avec les groupes fonctionnels à la surface des nanotubes, ce qui limite leur vitesse de déplacement. Pour les tubes non-fonctionnalisés, la température de fusion du composite est augmentée de 8 °C à 5 wt %. Les propriétés mécaniques des nano-composites augmentent sur toute la plage de concentration testée et sont supérieures pour les tubes non fonctionnalisés pour des concentration inférieures à 5 wt % [75].

Un comportement similaire a été reporté par A. M. Diez-Pascal *et al.* [76] en utilisant des nanotubes simples parois oxydés. La fonctionnalisation de la surface des tubes entrave le déplacement des chaînes de polymères à la surface des nanotubes et limite la nucléation de la phase cristalline à la surface des nanotubes. Cette différence de comportement par rapport aux composites fabriqués à partir de polypropylène par Coleman *et al.* [65] est liée à la présence de cycles aromatiques et de groupes hydroxyles dans la structure du monomère de PEEK, ce qui permet la stabilisation des chaînes à la surface par création de liaisons hydrogène et superposition des orbitales  $\pi$  des cycles aromatiques du PEEK et des nanotubes. L'inhibition de la cristallisation du polymère par les nanotubes permet d'expliquer l'absence de variation de cristallinité observée par E. Pavlenko *et al.* [77] et M. Rinaldi *et al.* [78] pour des concentrations inférieures à 5 wt %.

L'inhibition de la phase cristalline n'est cependant pas directement reliée à la dégradation des propriétés mécaniques pour le PEEK. En effet, F. Deng *et al.* [79] ont rapporté une augmentation du module d'Young de 89 % à une concentration en nanotubes de 15 wt % et M. Rinaldi *et al.* [78] ont rapporté une amélioration de 44 % du module d'Young et de 19 % de la limite d'élasticité à une concentration en nanotubes de 5 wt %.

### A.4) Bilan

J-H. Du *et al.* [80] ont proposé de classer les nano-composites en deux catégories, la première appelée nano-composite structurel intègre les nano-composites fabriqués dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques par rapport aux polymères purs. La seconde appelée nano-composite fonctionnel intègre les nano-composites fabriqués dans le but d'améliorer ou de modifier les propriétés électriques, thermiques ou optiques par rapport au polymère pur. L'utilisation de tube multi-parois de faible diamètre et de rapport d'aspect élevé fonctionnalisé de manière covalente et intégré dans un polymère à des concentration supérieures à 8 wt % est plus adaptée à la fabrication de nano-composites structurel supportant des charges statiques et présentant de faibles variations des contraintes appliquées au cours du temps. Pour des concentrations inférieures à 8 wt %, les nano-composites fabriqués sont plus adaptés au support de charge dynamique présentant des variations de contraintes rapides. L'utilisation de certains polymères quasi-cristallins permet d'obtenir simultanément une augmentation de la dureté et de la ductilité. Ceux-ci peuvent être utilisés pour des charges statiques ou dynamiques. La nucléation de la phase cristalline est alors influencée par la densité et le type de site fonctionnel à la surface des nanotubes ainsi que par la vitesse de refroidissement selon le polymère utilisé. La présence d'un enrobage cristallin autour des nanotubes en conjonction avec l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés permet une augmentation simultanée de la rigidité et de la ductilité des nano-composites comme montré par N. A.

Coleman *et al.* Dans le cas du PEEK, les affinités entre les groupes fonctionnels des nanotubes et le polymère limitent le développement de la phase cristalline sans dégrader les propriétés mécaniques des composites fabriqués. L'utilisation de nanotubes fonctionnalisés de manière non-covalente permet d'apporter une sélectivité vis-à-vis de certaines espèces chimiques en altérant les propriétés électriques de manière minimale par rapport à la fonctionnalisation covalente et est donc plus adaptée à la fabrication de capteurs électrochimiques [81,82]. La fonctionnalisation covalente des nanotubes permet l'ouverture d'une bande interdite dans leur structure de bande électronique et est donc plus adaptée à la fabrication de capteurs photochimiques. [83,84].

Dans le cadre du PEEK l'intégration de nanotubes en couche fine peut avoir des applications concrètes comme matériaux structurels conducteurs (cage de Faraday pour avion) ou semi-conducteur (contrôle de la température de service par effet joule par exemple pour dégivrer des surfaces et assurer les propriétés mécaniques du matériau). Les propriétés tribologiques des nano-composites PEEK / nanotubes de carbone sont aussi potentiellement intéressantes pour l'intégration dans des moteurs électriques hautes performances.

### **B-Propriétés électriques et optiques des nano-composites**

Le rapport d'aspect important des nanotubes de carbone ainsi que leur nature quasiment métallique ou semi-conducteur faible gap permet de modifier les propriétés électriques des composites à des concentrations faibles (< 1 wt % nanotube). A titre de comparaison, en considérant des noirs de carbone ou des nano-fibres de carbone conductrices, on observe l'apparition d'une phase conductrice ou semi-conductrice à des concentrations supérieures à 10 wt %.

Les propriétés électriques des nano-composites intégrant des nanotubes de carbone sont principalement provoquées par la résistance électrique faible des nanotubes par rapport au polymère et au développement d'un réseau de nanotubes continu intégré dans le polymère permettant l'apparition de chemin de conduction électrique.

La fonctionnalisation covalente des nanotubes afin d'améliorer leur dispersion et leur intégration dans le polymère altère la conductivité électrique intrinsèque des nanotubes (changement d'hybridation de  $sp^2$  à  $sp^3$ ) [85]. La fonctionnalisation non-covalente peut induire un dopage local de la couche externe des nanotubes de carbone et augmenter leur conductivité [86].

La conductivité électrique des composites est aussi influencée par le rapport d'aspect des nanotubes utilisés. Plus les tubes utilisés sont longs, plus la densité de contacts inter-tubes est faible, la conductivité des composites fabriqués augmente alors avec le rapport d'aspect à concentration constante. La position du seuil de percolation peut être aussi fortement diminuée, le nombre de tube nécessaire à l'établissement d'un chemin de conduction entre deux électrodes étant plus faible.

Dans le cas des nanotubes de carbones multi-parois, plusieurs rapports indiquent que la conduction s'établit principalement sur les couches externes des nanotubes [87]. En tenant compte de l'augmentation de la bande interdite des nanotubes en inverse du diamètre des nanotubes et de la présence d'une résistance tunnel entre deux couches dans un nanotube multi-parois, la résistance totale est minimale sur les couches externes des nanotubes. Ce comportement peut être modifié si la paroi externe du nanotube devient trop défectueuse [85] par exemple dans le cas d'une fonctionnalisation covalente trop importante. Dans ce cas, il est probablement nécessaire de considérer la présence d'une résistance tunnel entre les nanotubes même en cas de contact direct entre les nanotubes.

L'évolution de la conductivité électrique dans les nano-composites peut être comprise en considérant la conductivité intrinsèque des nanotubes de carbone, de la matrice polymère, du contact entre deux nanotubes ainsi que du type de contact (direct ou indirect). Si le polymère est adsorbé à la surface des nanotubes, ce qui est le cas pour les polymères semi-cristallins, une couche fine de polymère sépare deux nanotubes. Les électrons doivent alors passer au-dessus (diffusion assistée par phonon) ou à travers (effet tunnel) une barrière de potentiel associée à la présence du polymère. La résistance de contact est alors plus élevée que dans le cas d'un contact direct entre deux nanotubes.

Le processus de fabrication utilisé a un impact important sur la morphologie du réseau de nanotube dans le nano-composite. Les procédés de fabrication reposant sur un mélange mécanique du polymère avec les nanotubes en poudre ou en dispersion peuvent causer un alignement des nanotubes dans la direction des contraintes appliquées lors du mélange, ce qui modifie les propriétés électriques et mécaniques des composites de manière anisotrope. Pour les procédés reposant sur l'imprégnation de couche de nanotubes par le polymère, l'absence de contrainte mécanique pour intégrer les nanotubes dans le polymère permet de conserver au moins partiellement la structure du réseau de nanotubes au cours de l'imprégnation. Les propriétés électriques et mécaniques des nano-composites sont alors en partie dépendante de la morphologie du réseau de nanotubes avant la diffusion.

L'évolution de la conductivité électrique des composites est généralement comprise dans le cadre de la théorie de la percolation selon la formule (1). On définit alors le seuil de percolation critique ( $C_t$ ) comme la concentration en nanotubes ( $C$ ) minimum nécessaire pour établir un réseau de nanotubes continu s'étendant sur toute la surface du composite et permettant l'établissement d'un chemin de conduction électrique.

$$\sigma = \sigma_0(C - C_t)^t \quad (1)$$

M. Foygel *et al.* [88] ont réalisé des simulations Monte-Carlo pour étudier le processus de percolation de bâtons rigides dispersés de manière aléatoire dans un espace tridimensionnel en fonction de leur rapport d'aspect afin de développer un modèle expliquant l'influence du rapport d'aspect et de la concentration sur les propriétés électriques de nano-composites isotropes. Ils ont montré que la fraction de volume critique  $V_C$  associée à l'apparition de la phase percolante dépendait du rapport d'aspect des nanotubes ( $a$ ) et pouvait être approximée par la formule suivante pour des nanotubes de rapport d'aspect supérieur à 100.

$$V_C = \frac{N_c \langle V_{ex} \rangle}{2a} \approx \frac{0,6}{a}$$

Avec  $N_c$  la concentration critique en nanotube et  $\langle V_{ex} \rangle$  le volume exclu associé à deux tubes en contact moyenné sur toutes les orientations possibles relatives des deux tubes.

L'exposant de percolation pour la conductivité électrique ( $t$ ) à dimension fixée diminue graduellement avec le rapport d'aspect des objets considérés depuis une valeur approximative de 2 dans le cas de sphère et jusqu'à 1,4 pour des tubes de rapport d'aspect égal à 100. La diminution de l'exposant pour la conductivité électrique ( $t$ ) peut être reliée à la diminution de l'exposant pour la longueur de corrélation ( $\nu$ ) et de l'exposant pour la fraction de volume associé à la phase percolante ( $\beta$ ) selon la formule suivante avec  $d$  la dimension du système.

$$t_d = \frac{1}{2} [(3d - 4)\nu - \beta]$$

Le symbole  $\nu$  est l'exposant associé à la longueur de corrélation  $\xi$  selon  $\xi \propto |p - p_c|^{-\nu}$ ,  $\beta$  est l'exposant associé à la probabilité qu'un site appartienne à l'agglomérat infini au-dessus du seuil de percolation  $P(p)$  selon  $P(p) \propto |p - p_c|^\beta$ .

Dans le cas d'un réseau de percolation bidimensionnelle ( $d = 2$  et pour des objets sphériques,  $\beta \approx 5/36$  et  $\nu \approx 4/3$ ) :

$$t_2 \approx 1,26$$

Dans le cas d'un réseau de percolation tridimensionnelle ( $d = 3$  et pour des objets sphériques,  $\beta \approx 0.41$  et  $\nu \approx 0.84$ ) :

$$t_3 \approx 1,9$$

La formule suivante relie la valeur du préfacteur  $\sigma_0$  de la loi de percolation générale à  $R_0$  la résistance des contacts inter-tube ou du nanotube,  $l$  la longueur des nanotubes,  $\phi_c$  la fraction de volume critique et  $t_3$  l'exposant pour le transport électrique dans le cas tridimensionnel.

$$\sigma_0 = \frac{1}{R_0 l \phi_c^{t_3}}$$

On peut cependant remarquer que dans l'approche par la percolation, un contact est soit passant soit bloqué. Il n'existe pas d'état intermédiaire associable à un phénomène de conduction par effet tunnel. De plus l'étude théorique de la percolation se fait habituellement sur des objets sphériques. Ces deux points peuvent en partie expliquer la large distribution d'exposant de transport critique  $\mu$  observé expérimentalement alors que la théorie prévoit un exposant universel dépendant uniquement de la dimension [89].

Une des applications principales pour les composites en couche fine consiste en la fabrication de couche fine transparente conductrice. Le but étant de remplacer les technologies oxyde d'indium-étain (ITO). La résistance des couches fabriquées doit être inférieure à 500 Ohm/cm<sup>2</sup> afin de permettre le développement de technologie compétitive du point de vue de la consommation énergétique.

Dans ce cadre, les performances des couches transparentes sont évaluées en termes de rapport entre transparence optique dans le visible et résistance électrique. La transparence des couches fabriquées doit alors être supérieure à 90%. La loi de Beer-Lambert montre que la transmission optique ( $T$ ) des couches est directement reliée à la concentration en nanotube ( $c$ ) des films fabriqués à épaisseur constante ( $d$ ) en fonction de l'absorption des nanotubes à la longueur d'onde considéré ( $\epsilon$ )

$$T = 10^{-\epsilon cd}$$

A. Combessis *et al.* [90] ont étudié l'impact de la concentration en nanotubes sur l'opacité de couche de nanotubes de carbone multi-parois en utilisant la Loi de Beer-Lambert pour des nanotubes Arkema Graphistrength du même type que ceux utilisés au cours de la thèse. Un coefficient d'extinction  $\epsilon$  par fraction de volume compris entre 3,2 et 5,9  $\mu\text{m}^{-1}$  est calculé [90].

Les performances des couches sont principalement évaluées à l'aide de deux figures de mérite. La première a été introduite par L. Hu *et al.* [91] pour des films fins (épaisseur inférieure à la longueur d'onde) métallique dans de l'air :

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s} \frac{\sigma_{ac}}{\sigma_{dc}}\right)^{-2}$$

$Z_0$  Représente l'impédance du vide (377 Ohm),  $R_s$  la résistance du film ( $\text{Ohm.cm}^{-2}$ ),  $\sigma_{dc}$  la résistance volumique ( $\text{Ohm.cm}^{-3}$ ) et  $\sigma_{ac}$  la conductivité optique. La seconde par B. Dan *et al.* [92] et est dérivée directement de la loi de Beer-Lambert en fonction de l'épaisseur du médium ( $d$ ) du coefficient d'extinction ( $\alpha$ , de la résistance volumique ( $\sigma_v$ ) et de la résistance surfacique ( $R_{\blacksquare}$ ).

$$T = e^{-\alpha d} \quad (1)$$

$$R_{\blacksquare} = \frac{\sigma_v}{d} \quad (2)$$

En combinant (1) et (2) obtient

$$T = e^{-\frac{\alpha \sigma_v}{R_{\blacksquare}}}$$

En développant le second facteur de mérite au premier ordre autour de  $T=0$ , on peut montrer en identifiant avec le premier facteur de mérite :

$$\alpha = \frac{-Z_0 \sigma_{ac}}{2d \sigma_{dc}}$$

Le coefficient d'absorption de la couche dépend linéairement du rapport  $\frac{\sigma_{ac}}{\sigma_{dc}}$  à épaisseur constante. Ce rapport peut donc aussi être utilisé afin de mesurer l'efficacité de couche transparente fine conductrice.

Expérimentalement, le rapport  $\frac{\sigma_{ac}}{\sigma_{dc}}$  dépend fortement du procédé de fabrication avec des valeurs comprise entre 3 et 24 dans le cas de nanotubes de carbone simple paroi [93]. On peut cependant objecter que ces deux modèles considèrent la résistance des couches fines comme étant homogène et pouvant être obtenue par renormalisation de la résistance volumique. Cependant la validité de cette description pour des épaisseurs de film du même ordre de grandeur que le diamètre des nanotubes est discutable. Expérimentalement, on observe que l'évolution de la résistance n'est plus linéaire par rapport à la résistance volumique pour des couches d'épaisseur inférieure à 100 nm [92].

S. De *et al.* [93] ont développé un modèle afin de tenir compte de cet effet en considérant que pour des couches d'épaisseur fine la résistance électrique était exprimable par une loi de percolation reposant sur l'existence d'une épaisseur critique  $d_{min}$  au-dessous de laquelle la résistance électrique des couches fines ( $\sigma_{dc}$ ) diverge par rapport à la résistance volumique ( $\sigma_{dc,v}$ ).

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc,v} \left(\frac{d}{d_{min}}\right)^n \quad (3)$$

Avec  $\sigma_{dc}$  la conductivité volumique dans le cas d'une couche fine d'épaisseur inférieure à une épaisseur critique  $d_{min}$ ,  $\sigma_{dc,v}$  la conductivité volumique réelle,  $d$  l'épaisseur réelle,  $d_{min}$  l'épaisseur critique associée à la transition entre le régime homogène et percolant et  $n$  un exposant de percolation (différent de l'exposant pour la conductivité électrique en fonction de la concentration)

La première figure de mérite peut alors être réécrite de la façon suivante en intégrant (3).

$$T = \left[1 + \frac{1}{\prod R_s} \left(\frac{Z_0}{R_s}\right)^{\frac{1}{n+1}}\right]^{-2}$$

$$\prod = \left[\frac{\sigma_{dc,v}}{\sigma_{ac}} \frac{1}{(Z_0 t_{min} \sigma_{ac})^n}\right]^{\frac{1}{n+1}}$$

L'augmentation de  $\Pi$  est associée à l'augmentation du rapport entre conductivité électrique des couches de nanotubes et coefficient de transmission.

### **C) Effet piézo-résistifs dans les composites**

D'après le paragraphe précédent, les propriétés de transport électrique dans un réseau de nanotubes peuvent être modélisées par plusieurs éléments discrets. Dans le cas de polymère composite, la résistivité des échantillons est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la résistivité intrinsèque des nanotubes en l'absence de dopage. Cette différence est due au fait que les contacts directs entre tubes sont rares dans les matrices polymère et que le transport entre les tubes se fait par effet tunnel à travers une fine couche de polymères. La résistance de contact est donc habituellement supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la résistance intrinsèque des tubes [94].

Lorsque l'on applique des contraintes mécaniques (torsion/compression/extension) à un composite, une partie de ces contraintes est transmise au réseau de nanotubes. Ce qui peut engendrer une variation de distance moyenne entre tubes et/ou la destruction de chemin de conduction. La résistance électrique macroscopique change donc en fonction des contraintes appliquées et permet donc théoriquement la réalisation de capteurs de contraintes mécaniques. Par exemple, Zhou *et al.* [95,96] ont fabriqué des capteurs de déformation composite PDMS/MWCNT en couche fine présentant une variation de résistance sur 7 ordres de grandeur quand la déformation appliquée passe de 0 à 15 %. Etant donné que ce capteur fonctionnerait théoriquement par modulation de la résistance électrique, il est évident qu'une résistance trop faible diminuerait la sensibilité du dispositif. La sensibilité est exprimée à partir du rapport de la résistance sous contrainte sur la résistance à l'équilibre pondérée par la déformation [97].

$$K = \frac{l_0}{\Delta l} \frac{\Delta R}{R_0} \quad K \text{ est appelé facteur de jauge}$$

D'après la théorie de la percolation, en dessous du seuil de percolation la phase percolante est composée d'agglomérats fins de surface moyenne  $S$  inférieure à la taille caractéristique du système alors qu'au-dessus du seuil de percolation, on observe l'apparition d'un réseau entièrement connecté. Au-dessus du seuil de percolation, le nombre de chemins participant à la conduction est très élevé et supprimer une fraction de ces chemins a une influence limitée sur la résistance électrique. Il est alors clair que des capteurs piézo-résistifs vont avoir la sensibilité la plus importante à une concentration proche du seuil de percolation [97].

La fonctionnalisation non-covalente des nanotubes a aussi un impact sur le facteur de Gauge des nanotubes. N. Dinh-Trong *et al.* [98] ont étudié l'impact de l'utilisation de surfactant (SDS et acide déoxycholique) et de polymère (PEG) sur les performances piézo-resistive de couches fines de nanotubes. L'utilisation de surfactant limite le facteur de gauge des couches fabriquées. Cependant la variation de résistance en fonction de la déformation fluctue moins que pour les couches fabriquées avec le PEG. Ceci est associé à une homogénéité plus élevée des films fabriqués en utilisant un surfactant mais un transfert des contraintes moins important entre le substrat et le réseau de nanotubes.

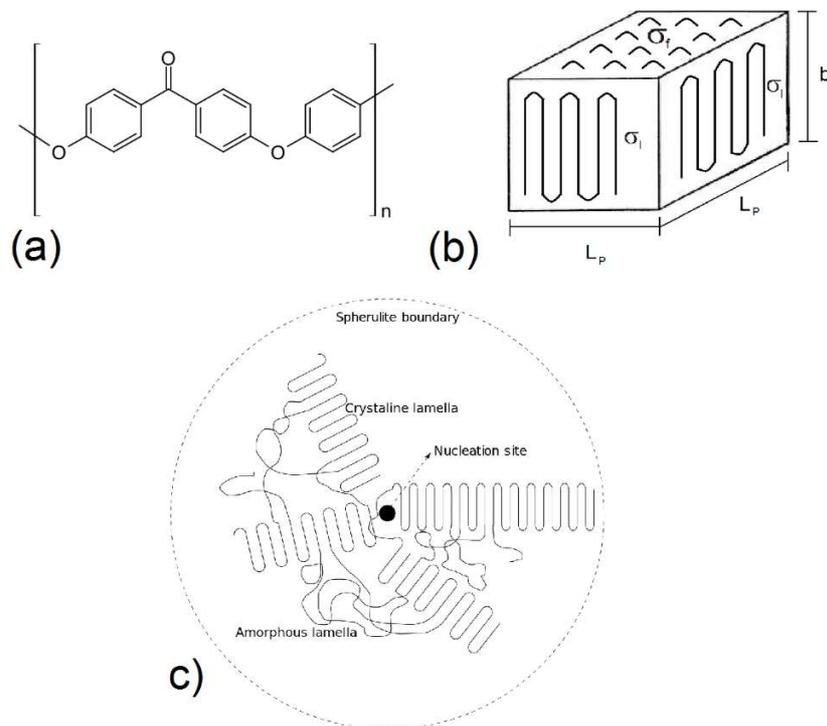
N. Hu *et al.* [99] ont étudié l'impact de la résistance de contact inter-tubes sur les performances de jauge de déformation en considérant un réseau aléatoire de résistances discrètes en intégrant l'effet de la variation de distance inter-tubes sur la résistance tunnel en fonction des contraintes mécaniques appliquées. Ils ont montré que la valeur du facteur de gauge augmente avec la conductivité intrinsèque de la charge utilisée, en comparant les performances de capteur de déformation intégrant des nanotubes de carbone, des nanofils de cuivre et des nanofils d'argent. Dans le cas des nano-fils d'argent et de cuivre ( $\sigma > 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ) un facteur de gauge supérieur à 100 est mesuré alors que dans le cas des nanotubes de

carbone, le facteur de gauge est compris entre 1 et 50 [93] selon le type de nanotubes, le procédé de fabrication et la plage de contrainte considérée. Le facteur de gauge est aussi influencé par la distance de contact inter-tubes, la hauteur de la barrière de potentiel associé au polymère et l'homogénéité de la dispersion des nanotubes. La présence de nanotubes orientés induit une anisotropie dans le facteur de gauge. L'utilisation du modèle de Simmons pour la résistance tunnel inter-tubes permet de prédire qualitativement l'évolution des propriétés électriques du composite.

### 3) Matériaux utilisés

#### A) Poly-éther-éther-cétone

Le poly-éther-éther-cétone (PEEK) est un thermoplastique composé de 3 cycles aromatiques séparés chacun par un groupe éther et cétone (figure 2.a). Sa couleur évolue de semi-transparent à opaque selon sa cristallinité. Il présente une haute résistance à la température avec un point de fusion autour de 340 °C selon la masse moléculaire et un point de cristallisation autour de 115 °C [100]. Sa réactivité chimique est très faible et il est insoluble dans les solvants conventionnels à pression atmosphérique et température ambiante [101,102]. Il est cependant possible de le dissoudre dans certains acides forts tels que l'acide sulfurique concentré, ce qui engendre une sulfonation du PEEK [103].



**Figure 2 :** (a) Monomère de Poly-Ether-Ether-Cétone (PEEK), (b) lammellae, (c) sphérolite.

La principale route utilisée pour la synthèse s'effectue par réaction de difluorobenzophénone avec de l'hydroquinone en présence de fluorure de potassium autour de 300°C. Ce qui permet d'atteindre un point moléculaire élevé tout en passant les terminaisons de chaînes [104]. La mise en forme de structure réalisée en PEEK se fait habituellement par moulage au-dessus du point de fusion du polymère [105].

La nucléation de la phase cristalline dans un polymère suit un schéma général bien défini : dans un premier temps le développement de structure lamellaire par repliement des chaînes de polymères sur elles-mêmes appelée lamellage (figure 2.b), puis ces structures lamellaires s'auto-assemblent afin de former ce que l'on appelle des sphérulites (figure 2.c) [106]. Pour le PEEK, les structures lamellaires présentent une phase cristalline orthorhombique [107].

L'évolution de la cristallinité du PEEK a fait l'objet d'un certain nombre de recherches, et a permis de mettre en évidence la présence de deux processus de cristallisation différents dans le PEEK appelés cristallisations primaire et secondaire [100,108]. Le processus de cristallisation primaire se déroule à température constante et dans une étude par calorimétrie différentielle à balayage. La position du pic endothermique lié à la cristallisation (transition vitreuse) dépend uniquement de la vitesse de montée en température. Les phénomènes de cristallisation secondaires émergent de l'existence préalable d'une phase cristalline dans le polymère et son évolution dépend de l'état initial de la phase cristalline primaire. La position d'un pic endothermique liée à une phase de cristallisation secondaire va évoluer avec l'historique de la dynamique de cristallisation et le volume associé à la phase cristalline. La densité évolue de 1,26 g/cm<sup>3</sup> pour du PEEK amorphe à 1,4 g/cm<sup>3</sup> pour du PEEK 100% cristallins [109].

Le PEEK est légèrement solvaté par les solvants chlorés et l'acétone [110]. Un test réalisé au CEMES a permis de mettre en évidence une augmentation de masse de 10 % sur des échantillons immergés sur des périodes prolongées dans de l'acétone à température et pression ambiante.

Le PEEK est principalement mise en forme par moulage ou dessus du point de fusion ou par usinage pour la réalisation de pièce complexes. Il peut être utilisé sous la forme de film pour la fabrication de composites laminaires.

Le PEEK est utilisé comme cage dans les roulements à bille des moteurs électriques afin de réduire leur poids tout en limitant l'usure associé au frottement mécanique avec les billes ainsi que pour l'isolation électrique des moteurs. Le PEEK est aussi utilisé pour la fabrication de prothèse dentaire et plus récemment pour la fabrication de prothèse interne, sa surface pouvant être fonctionnalisée afin de permettre la croissance osseuse.

Il est utilisé dans l'industrie aéronautique pour la fabrication de certaine partie de l'intérieur de l'avion grâce à la difficulté de le faire entrer en combustion et du faible dégagement de fumée associé. Renforcé avec des fibres de carbones, il est utilisé dans certains systèmes où les frottements mécaniques sont importants, les fibres de carbone agissant comme lubrifiant solide et limitant l'usure de la surface.

## **B) Solvants pour nanotubes : chloroforme et acétone**

Afin d'obtenir une dispersion la plus homogène possible des nanotubes dans le polymère, l'efficacité de leur dispersion dans plusieurs solvants ont été testée. Les solvants ont été sélectionnés en considérant leur affinité avec le polymère et les nanotubes et leur vitesse d'évaporation. Les solvants chlorés tels que le chloroforme et le dichloroéthane permettent une dispersion homogène des nanotubes à l'échelle macroscopique et stable dans le temps mais sont connus pour diffuser à travers la surface du PEEK et engendrer une dégradation des propriétés mécaniques [110]. En conséquence, ils ne seront donc pas utilisés. Les solvants à haut point d'ébullition tels que le N-méthyl-pyrrolidone (NMP) et le diméthylformamide (DMF), connus pour permettre la réalisation de dispersion de nanotubes de carbone ne seront pas non plus considérés à cause de la difficulté à s'évaporer à température ambiante et pression atmosphérique. De plus, l'absorption du NMP par le PEEK modifie la dynamique de cristallisation du PEEK [111].

Les nanotubes ont aussi été dispersés dans des solutions aqueuses de surfactant (sodium deoxycholate, sDOC). Les solutions réalisées avec des concentrations inférieures à 0.1 wt % sont stables dans le temps sur des périodes de plusieurs semaines. Cependant la spectroscopie Raman de film de nanotubes déposé sur lame de verre à partir de solution aqueuse montre la présence d'une quantité non-négligeable de surfactant même après plusieurs séries de rinçages et trempages successifs dans de l'eau distillée. La décomposition thermique du sDOC commence à partir de 300 °C [112], il est donc difficile de prédire l'impact de la présence de sDOC dans les films de nanotubes sur les propriétés finales des composites après recuit.

La dispersion des nanotubes multi-parois Arkema Graphistrength dans l'éthanol, le méthanol et l'eau distillée n'est pas stable, et on observe la formation d'agglomérat dans les secondes suivant l'arrêt de la sonication. L'utilisation d'acétone permet la réalisation de dispersion plus stable dans le temps. On peut observer l'apparition d'une quantité variable d'agglomérats sédimentés quelques jours après la mise en solution des nanotubes selon la concentration initiale de la solution. Les solutions réalisées à faible concentration ( $c < 0,01$  wt % de nanotube) ne présentent pas de ré-agglomération visible une semaine après la mise en solution. L'acétone est aussi absorbée par le PEEK, cependant l'absorption est plus lente que pour les solvants cités précédemment et une augmentation de poids inférieure à 0,5 wt % est observée après l'immersion d'un échantillon de PEEK dans de l'acétone à pression atmosphérique et température ambiante après 40 heures. Bien que l'acétone ne soit pas un solvant utilisé couramment pour la réalisation de dispersion de nanotubes, son efficacité est liée à son affinité pour certains défauts structurels à la surface des nanotubes utilisés.

L'acétone [113,114] et le chloroforme [115] permettent d'obtenir des dispersions stables sans agglomérat visible et sans ré-agglomération sur une période de quelques jours à des concentrations inférieure à 0,1 vol. % de nanotubes. L'efficacité de l'acétone pour la dispersion de NTC est inhabituelle car ce solvant n'est pas reconnu pour sa capacité à disperser des nanotubes. Ce comportement peut être lié à la densité de défaut à la surface des nanotubes et la présence de groupes chimiques présentant une affinité particulière. Le chloroforme est moins sélectif que l'acétone et permet de réaliser des dispersions homogènes avec une diversité plus importante de types de nanotubes.

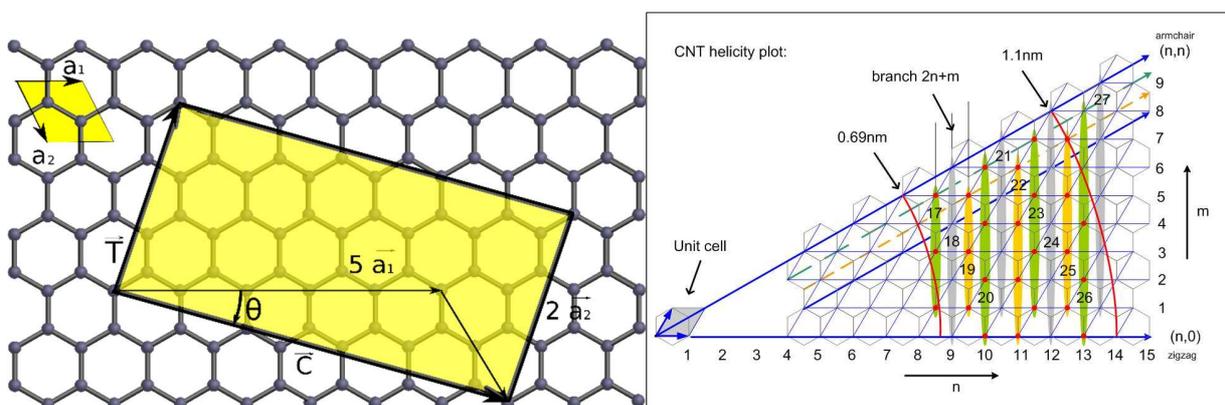
Cependant ces solvants sont très efficaces et largement utilisés pour solvater les plastiques et leur réactivité augmente avec la température. Il est donc nécessaire de laver correctement les dépôts de NTC obtenus avant leur intégration. De plus l'acétone étant miscible avec l'eau, il est complètement compatible avec le processus de dépôt de film fin développé par la suite, contrairement au chloroforme.

### **C) Nanotubes**

La structure des nanotubes de carbone est dérivée de celle du graphène. Dans le cas de nanotubes simple-paroi (SWCNT), il s'agit d'un plan monoatomique de graphite enroulé sur lui-même. Si les tubes présentent plusieurs couches, on parle alors de nanotubes double (DWCNT), triple ou multi-parois (MWCNT). Dans le cas de tubes simple-paroi, le diamètre des tubes varie généralement entre 0,7 et 4 nm [116], les nanotubes simple-paroi de diamètre supérieur s'effondrent sur eux-mêmes du fait des interactions de van der Waals. Dans le cas de nanotubes de carbones multi-parois, le diamètre des tubes externes peut atteindre une centaine de nanomètres [117]. On distingue aussi les MWCNT composés de plusieurs couches discrètes et ceux composés d'un seul plan de graphite enroulé sur lui-même. La longueur de ces tubes est rarement supérieure à quelques dizaines de micromètres, bien qu'il existe un procédé de synthèse permettant d'atteindre plusieurs dizaines de centimètres [118].

Un des intérêts principaux des nanotubes de carbone utilisés comme additifs est le renforcement des propriétés mécaniques. Le module d'Young des SWCNT est situé autour de 1000 GPa [119] dans la direction de l'axe du tube similaire à celui du diamant. En comparaison, le module d'Young de l'acier se situe autour de 200 GPa. Dans le cas de MWCNT, la résistance du tube est limitée par celle de la couche individuelle possédant la résistance la plus faible, la fracture d'une couche interne pouvant entraîner le glissement de cette couche le long de l'axe du tube selon la force appliquée à leurs extrémités [119].

Les propriétés structurelles des nanotubes de carbone peuvent être dérivées de celles du graphène en ne tenant pas compte, en première approximation, de la courbure de la surface [120]. La figure 3.a explique schématiquement comment construire un nanotube à partir d'un graphène. Les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  sont les vecteurs de base de la structure cristalline dans un plan de graphène. La zone encadrée par ces vecteurs représente le motif de base à deux atomes (A et B). Le nanotube est construit en spécifiant un vecteur chiral,  $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , la norme de celui-ci étant le diamètre du tube. Si  $m=0$ , on parle de tube zig-zag, si  $n=m$ , on parle de nanotube de type fauteuil, et si  $m$  différent de  $n$ , on parle de tube chiral, une interprétation visuelle est fournie sur la figure 3.b .



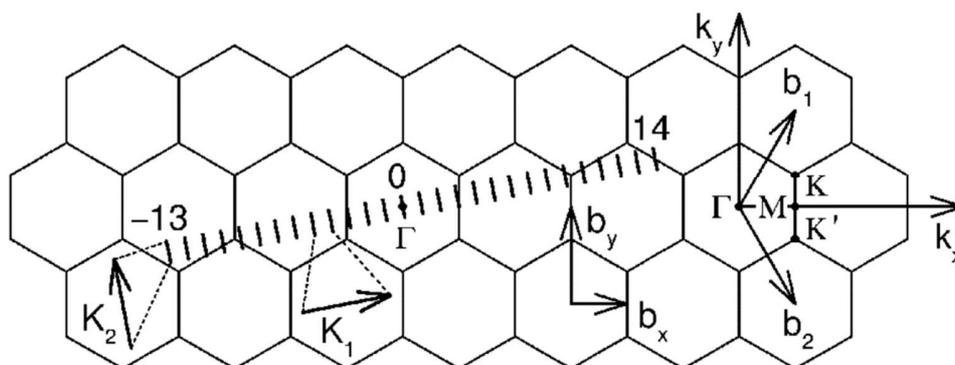
**Figure 3 :** (a) Représentation de la maille de base d'un nanotube de carbone (5,2) superposé à un feuillet de graphite. Les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  représentent les vecteurs cristallographiques de base constituant la maille élémentaire de graphite. Le vecteur  $\mathbf{C}$  appelé vecteur chiral et  $\vartheta$ , l'angle entre  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{C}$ , caractérisent entièrement le nanotube et ses propriétés. (b) Représentation visuelle de l'évolution de la nature des tubes selon leur nombres chiraux  $n$  et  $m$ .

Le vecteur  $\mathbf{T}$  pointe dans la direction perpendiculaire à  $\mathbf{C}$  et définit la longueur de la période de translation minimale entre deux segments de tubes identiques. Sa longueur est définie par la première intersection de la droite associée à  $\mathbf{T}$  avec un des nœuds du réseau. La maille élémentaire d'un nanotube de carbone est définie par la zone encadrée par les vecteurs  $\mathbf{C}$  et  $\mathbf{T}$ . Les vecteurs de base dans l'espace réciproque obéissent aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1\mathbf{C} &= \mathbf{K}_2\mathbf{T} = 2\pi & \mathbf{K}_1\mathbf{T} &= \mathbf{K}_2\mathbf{C} = 0 \\ \mathbf{b}_1\mathbf{a}_1 &= \mathbf{b}_2\mathbf{a}_2 = 2\pi & \mathbf{b}_1\mathbf{a}_2 &= \mathbf{b}_2\mathbf{a}_1 = 0 \end{aligned}$$

Etant donnée la nature 1D des nanotubes, on observe une quantification des vecteurs d'onde dans la direction normale à l'axe du tube associé au vecteur  $\mathbf{K}_2$  dans l'espace réciproque.

Le nombre d'hexagones compris dans la maille élémentaire du nanotube définit le nombre de bandes dans le diagramme de dispersion. Par définition un nanotube est métallique s'il ne présente pas de bande interdite, ce qui est le cas pour les vecteurs d'ondes  $\mathbf{K}_2$  qui se superposent parfaitement avec un des points  $\mathbf{K}$  du graphène. Lorsque le vecteur  $\mathbf{K}_2$  s'éloigne du point  $\mathbf{K}$  du graphène, une bande interdite apparaît dans la structure de bande du nanotube et celui-ci est alors un semi-conducteur (figure 4).



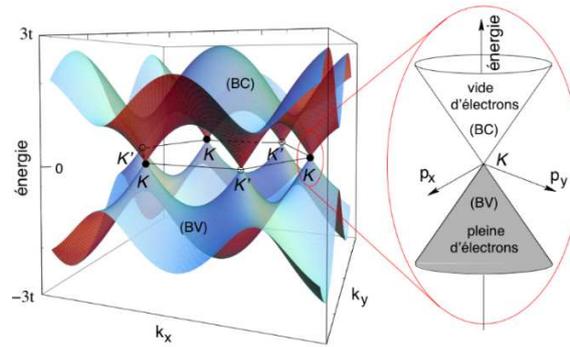
**Figure 4 :** Superposition de la structure du graphène dans l'espace réciproque avec les vecteurs de base  $\mathbf{K}_1$  et  $\mathbf{K}_2$  du nanotube de carbone ainsi que les directions de haute symétrie,  $\Gamma$ ,  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{M}$  du graphène.

### C.1) Structure de bande électronique

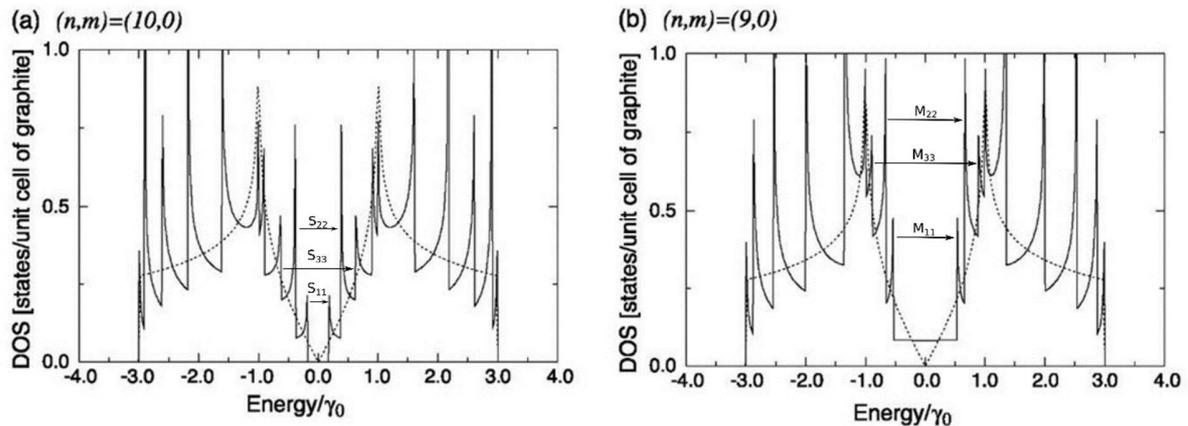
La structure de bande électronique du graphène peut être approximée par la méthode des liaisons fortes (tight binding en anglais). Le carbone possédant 6 électrons, les orbitales (1s) et (2s) sont entièrement remplies alors que l'orbitale (2p) est partiellement remplie avec 2 niveaux occupés et 4 vides. La faible différence d'énergie entre les électrons des orbitales (2s) et (2p) entraîne leur hybridation en orbitales mixtes  $sp^n$  en présence d'une perturbation. Dans le cas de structure plane tel que le graphène, les orbitales (2s) et (2p) sont hybridées dans la direction du plan dans un mode appelé  $sp^2$  et seul l'orbitale  $p_z$  est non-hybridée. Dans ce cas, les orbitales atomiques présentes dans le plan forment des orbitales moléculaires  $\sigma$  et les orbitales atomiques  $p_z$  hors du plan forment des orbitales moléculaires  $\pi$ . Dans l'approximation des liaisons fortes et en ne considérant que les plus proches voisins (interaction entre atomes de carbone sur sites A et B uniquement), la relation de dispersion au voisinage du point  $\mathbf{K}$  s'exprime par :

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_{c-c}k_y}{2}\right) \cos\left(\frac{a_{c-c}k_x}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a_{c-c}k_x}{2}\right)}$$

Avec  $k_x$  et  $k_y$  les composantes du vecteur d'onde dans les directions  $x$  et  $y$ ,  $a_{c-c}$  la taille d'une liaison C-C et  $\gamma_1$  l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques entre sites adjacents. D'après le paragraphe précédent, la structure des nanotubes dans l'espace réciproque peut être déduite de celle du graphène, telle que présentée sur la figure 3. La structure de bande du graphène est présentée sur la figure 5. La linéarité de la relation de dispersion autour du point  $\mathbf{K}$  est due à la présence de deux atomes de carbone de même masse présentant une symétrie miroir et à l'absence d'interaction hors du plan de graphène. Cette particularité est responsable de la mobilité théorique importante des porteurs de charge et de l'absence de masse effective.



**Figure 5 :** Structure de bande d'une monocouche de graphène. On retrouve le point **K** présent sur la figure 5. Dans le cas des nanotubes la structure de bande est obtenue en coupant des tranches dans la structure de bande du graphène dans la direction des vecteurs d'ondes autorisés par les conditions aux limites [121].



**Figure 6 :** Densité d'état électronique en fonction de l'énergie des électrons renormalisée par l'intégrale de recouvrement pour un tube semi-conducteur à gauche et métallique à droite (ligne continue) superposé avec la densité d'état d'une couche de graphène (lignes pointillées). Les flèches représentent les différentes transitions électroniques résonantes (singularité de van Hove) [122].

En sommant les courbes provenant des coupes de la structure de bande électronique sur la figure 4, on obtient le diagramme de bande du nanotube tel que présenté sur la figure 6.

On peut distinguer les nanotubes métalliques des nanotubes semi-conducteurs à l'aide de la formule suivante :

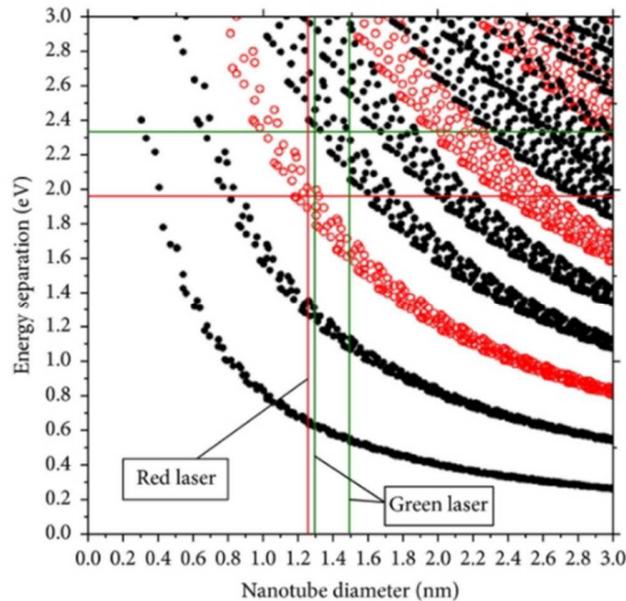
$$(n - m)/3$$

Si le résultat est égal à 1 ou -1, le tube est semi-conducteur, s'il est égal à 0, il est métallique. Il en découle que dans un volume de nanotubes non triés provenant d'une croissance non sélective, on observe 67% de tubes semi-conducteurs et 33% de tubes métalliques.

De plus, la quantification des fonctions d'onde électroniques le long de la circonférence des tubes associée à la nature monodimensionnelle des nanotubes entraîne l'apparition de singularités dans le diagramme de densité d'état comme présenté sur la figure 4. Les nanotubes présentent alors des maxima d'absorption entre des états électroniques réels à certaines fréquences définies dénotées  $S_{11}$ ,  $S_{22}$ , etc...

L'énergie de ces transitions est directement reliée à la chiralité et au diamètre des nanotubes considérés. On utilise alors le diagramme de Kataura [123] (figure 7) pour déterminer la distribution de chiralités en fonction de l'intensité de la lumière réfléchie ou transmise.

Dans le cas de nanotubes de carbones multi-parois, le nombre de paramètres rend le calcul théorique complexe à cause de la différence de chiralité de chaque couche et de leurs interactions. Cependant, la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs est très faible [124] (en eV environ  $0,8/d$  (nm) d'après l'approche liaisons fortes) et la présence de 33 % de tubes métalliques facilite l'établissement de chemin de conduction.



**Figure 7 :** Diagramme de Kataura utilisé pour identifier la chiralité d'un nanotube en fonction des maximas de la densité d'états jointe (transition associée au même nombre quantique de confinement) [123]. Les points noirs pleins représentent les tubes semi-conducteurs et les points rouges vides les tubes métalliques. Chaque point représente un nanotube de chiralité différente.

Expérimentalement, la résistance d'un MWCNT individuel est comprise entre une centaine d'Ohm et une dizaine de kOhm [125] lorsque mesurée par la méthode des quatre pointes afin de compenser la résistance de contact (un potentiel ou un courant électrique est appliqué sur les contacts extérieurs et la réponse du matériau est mesurée entre les contacts intérieures). Cependant il faut tenir compte du fait que la résistance électrique du tube dépend de la densité de défaut des différentes couches participant à la conduction le long de l'axe du tube. En conséquence, la résistivité des tubes n'est pas linéaire et la résistance mesurée peut changer de plusieurs ordres de grandeurs d'un tube à l'autre ou selon la distance sur laquelle la résistance est mesurée sur un même tube.

De plus, comme dit précédemment, si on considère la présence d'une résistance tunnel entre les parois du nanotube et la diminution de la largeur de la zone interdite des nanotubes avec leur diamètre, seul les parois extérieures conduisent le courant. Pour des nanotubes dont la paroi extérieure est fortement dégradée, le courant peut cependant passer par une paroi interne.

## C.2) Structure de bande des phonons

Les phonons sont des oscillations collectives d'atomes à une fréquence définie correspondant aux vecteurs propres et valeurs propres de la matrice dynamique [126]. Les interactions électrons-phonons ont un impact sur les propriétés électriques, optique et thermiques des matériaux. Dans le cas du transport électrique, la diffusion des électrons sur les phonons à température ambiante est la source principale de la résistance électrique des matériaux avec les interactions électrons-électrons [127].

On fait la distinction entre phonons acoustiques (propagatifs et de basse énergie) et optiques (haute énergie). Dans le cadre du transport électronique à basse température (<100K), la mobilité des porteurs de charge est limitée par la diffusion sur les phonons acoustiques. A température supérieure la diffusion sur phonons optiques devient majoritaire.

Les phonons acoustiques sont responsables de la propagation sans distorsion du son dans les solides. Les phonons acoustiques ne sont généralement pas observables par spectroscopie Raman car on sélectionne uniquement les phonons de centre de zone de Brillouin, en conséquence, leur énergie est trop faible et ils sont masqués par la diffusion Rayleigh (élastique).

Les phonons optiques possèdent une fréquence élevée ( $1600 \text{ cm}^{-1}$  soit environ 200 meV) et sont plus sensibles aux variations locales de la structure cristalline. Le déplacement des atomes successifs s'effectue en opposition de phase à l'intérieur de la maille élémentaire. Certains phonons optiques sont actifs à la fois en spectroscopie IR et Raman selon la symétrie cristalline.

Les phonons étant des bosons, plusieurs phonons peuvent être activés sur la même bande, ce qui est nécessaire pour expliquer la diffusion de la chaleur. Le nombre de bandes du diagramme de dispersion des phonons dépend de la dimension de l'espace ainsi que du nombre d'atomes présents dans la maille élémentaire. Dans le cas du graphène, le diagramme de dispersion des phonons est donc composé de six bandes. Au point  $\Gamma$ , les phonons longitudinaux et transversaux (LO, TO pour les phonons optiques et LA, TA pour les phonons acoustiques) sont dégénérés contrairement aux phonons hors plan (ZO, ZA). Tout comme pour le diagramme de bande électronique, la présence d'une symétrie miroir le long de l'axe  $\Gamma K \Gamma'$  explique la symétrie de bande autour du point K. Le diagramme de dispersion des phonons pour un nanotube peut être obtenu en suivant la même procédure que pour le diagramme de dispersion électronique en considérant le nombre d'atomes dans la maille élémentaire du nanotube de carbone. Le nombre de bandes du diagramme est alors de  $3N$  avec  $N$  le nombre d'atomes de carbone. Cependant la courbure de la surface du nanotube entraîne une dégénérescence de certaines bandes à cause de l'hybridation des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  induite par la courbure de la surface du tube, ce qui se traduit par le levé de dégénérescence des phonons LO et TO pour la bande G des nanotubes. Le couplage électron-phonon modifie les attributions et il est nécessaire d'en tenir compte pour avoir l'énergie des phonons optiques et leurs symétries. Les propriétés photo-électroniques des nanotubes de carbone ont été discutées en détail par S. Piscanec *et al.* du point de vue théorique [128]. Leur analyse met en évidence la présence d'anomalies de Kohn dans les relations de dispersion des phonons. Ces anomalies sont dues à l'écrantage de certains modes de vibrations atomiques à proximité de la surface de Fermi. Elles apparaissent pour des vecteurs d'onde  $\mathbf{q}$  tels que  $\mathbf{q}=\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ , où  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  sont des vecteurs d'onde électroniques correspondant à la surface de Fermi. Les anomalies de Kohn influencent les propriétés du couplage électron-phonon. Ce phénomène est présent dans tous les nanotubes métalliques, car les vecteurs d'ondes de phonons  $\mathbf{q}\approx\mathbf{0}$  connectent un point K à lui-même et les vecteurs d'ondes de phonons  $\mathbf{q}\approx\mathbf{K}$  connectent deux points K et K' de la première zone de Brillouin. A basse température, les anomalies de Kohn engendrent aussi des distorsions de Peierls dans les nanotubes. On appelle distorsion de Peierls l'ouverture d'une bande interdite dans le diagramme de dispersion électronique, de telle façon que l'énergie gagnée lors de

l'ouverture de la bande interdite soit compensée par la perte d'énergie associée à la variation de l'intensité des liaisons électroniques induites par l'ouverture de la zone interdite. En conséquence, les nanotubes métalliques présentent une transition semi-conducteur-métal à basse température. [129] De manière plus formelle, on observe un couplage électron-phonon quand l'énergie associée à une transition électronique près du point K est égale à l'énergie d'un phonon. De plus, pour les matériaux de basse dimension, il est nécessaire de tenir compte de manière dynamique des interactions entre électrons et phonons afin de modéliser correctement le comportement des anomalies de Kohn.

La quantification des fonctions d'onde électroniques dans la direction perpendiculaire à l'axe du tube induit aussi une levée de dégénérescence de la bande Raman G observée dans le graphite autour de  $1580\text{ cm}^{-1}$  en deux bandes  $G^+$  et  $G^-$  dans le cas des nanotubes. Pour les tubes semi-conducteurs, la bande  $G^+$  (haute fréquence) est associée au Mode LO et la bande  $G^-$  (basse fréquence) au mode TO. Pour les tubes métalliques, la bande  $G^+$  (haute fréquence) est associée au mode TO et la bande  $G^-$  (basse fréquence) au mode LO. Le déplacement du mode TO des tubes métalliques possède une composante importante dans la direction de l'axe du tube, et on observe une résonance de Fano. De plus, la fréquence des modes LO, de direction transverse au tube, dépend de leur diamètre, aussi bien pour les tubes métalliques que semi-conducteurs. La courbure de la surface induit aussi une modification de l'hybridation des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  entre les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe du tube. Pour les nanotubes semi-conducteurs, ceci engendre une dépendance forte du diamètre sur le mode TO. Pour les tubes métalliques, l'effet de la courbure sur la fréquence des modes de vibration est combiné avec les phénomènes dynamiques liés aux interactions électron-phonon près du point K. Expérimentalement, cela induit une augmentation plus importante de la différence  $G^+-G^-$  quand le diamètre des tubes diminue pour les tubes métalliques par rapport aux tubes semi-conducteurs.

### C.3) Propriétés Optiques

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone émergent de la structure de bande électronique et phononique ainsi que du couplage entre électrons et phonons [128]. La structure 1D des nanotubes de carbone engendre l'apparition de singularité dans le diagramme de densité d'état électronique. Les nanotubes présentent alors des transitions d'absorption entre des états électroniques réels à certaines fréquences définies : on parle de transition résonante. L'énergie de ces transitions est directement liée à la chiralité et au diamètre du nanotube considéré. On utilise alors le diagramme de Kataura [123] pour déterminer la distribution de chiralité en fonction de la fréquence de la lumière incidente.

Les propriétés optiques sont aussi influencées par l'orientation des nanotubes par rapport à la polarisation de la lumière : on observe une variation continue de l'intensité lumineuse transmise lorsque l'angle entre la direction de polarisation de la lumière incidente et l'axe du tube varie. Ce phénomène peut être utilisé pour mesurer l'orientation préférentielle d'un réseau de nanotubes. Les nanotubes de carbone semi-conducteurs présentent aussi un spectre de luminescence lorsqu'ils ne sont pas en contact avec une surface métallique ou semi-conductrice tel qu'un autre nanotube, ce qui peut être utilisé pour vérifier l'individualisation de nanotubes en solution.

On peut de plus modifier les propriétés optiques en fonctionnalisant la surface ou en remplissant les tubes avec d'autres molécules [129,130].

Dans le cas de MWCNT, la multiplicité de chiralité, de diamètre, la présence d'un nombre variable de couches ainsi que la quantité de défauts plus importants que pour les SWCNT limite fortement la quantité d'informations pouvant être obtenues par caractérisation optique. On peut cependant noter que

la diversité de propriétés observées dans les MWCNT permet de réaliser des matériaux présentant une fenêtre d'absorption optique très large par rapport au SWCNT qui peut être modélisé de manière satisfaisante par le concept de corps noir [131].

#### C.4) Transport électron / phonon et température

La nature monodimensionnelle des nanotubes de carbone permet d'observer des modes de transport différents de ce que l'on observe dans des matériaux macroscopiques [132]. La quantification des fonctions d'onde électroniques donne naissance à un nombre fini de canaux de conduction directement égal au nombre d'électrons présents dans la première zone de Brillouin du nanotube. Chaque canal de conduction est associé au transport de 2 électrons et la conductance associée vaut  $2G_0=4e^2/h$  [133]. En fonction du nombre de canaux activés, on a la conductance de l'ensemble.

Dans le cas de nanotube de carbones synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) tel que ceux utilisés par la suite, on observe habituellement une quantité de défauts cristallins beaucoup plus importante que pour les nanotubes de carbone simple ou double paroi. P. Poncharal *et al.* [134] ont montré expérimentalement que la conductivité dans les nanotubes de carbones multi-parois était balistique à température ambiante pour les nanotubes synthétisés par arc. Dans le cas des nanotubes multi-parois synthétisés par CVD, H.J. Li *et al.* [135] ont montré que le mode de conduction est quasi-balistique à température ambiante.

Le mode de conduction balistique s'observe expérimentalement par la perte du rapport  $V/I=R \approx \text{constante}$  à température constante et exprime le fait que les électrons n'interagissent plus ou très faiblement avec le réseau cristallin, ce qui supprime l'effet joule responsable de la résistance à l'échelle macroscopique.

#### C.5) Etat de surface

Etant donnée la nature 1D des nanotubes de carbone, leurs propriétés sont fortement influencées par l'état de leur surface. On trouve plusieurs types de défauts à la surface des tubes selon le procédé de fabrication et les traitements subis. On peut cependant les classer selon les changements structurels induits par leur présence. La présence d'hétéroatomes entraîne une hybridation des atomes de carbone en  $sp^3$  en cas de liaison covalente ou un transfert partiel de charge électrique en cas de liaison non-covalente [136]. La présence de trou entraîne une hybridation du carbone en  $sp$  en l'absence d'hétéroatome,  $sp^2$  dans le cas d'hétéroatome dans le plan de la couche ou  $sp^3$  en dehors du plan. Le transfert de charge induit par la fonctionnalisation de surface permet de moduler la position du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes électroniques. Cependant ces charges sont habituellement localisées autour du point d'ancrage de l'hétéroatome et ne peuvent donc pas participer à la conduction.

La fonctionnalisation de la surface engendre donc dans la plupart des cas une diminution de la conductivité électrique des nanotubes. La fonctionnalisation de surface est principalement utilisée pour inhiber les forces de van der Waals et le transfert d'électrons entre tubes responsable des phénomènes d'agrégation entre nanotubes. Celle-ci peut se faire de manière non-covalente en utilisant un surfactant. Ceci permet la réalisation de dispersion de nanotubes présentant une faible concentration de nanotubes individualisés. L'utilisation de bain à ultrason et de la centrifugation permet respectivement de forcer la fragmentation des agglomérats et de réaliser une séparation spatiale des nanotubes individuels et des agglomérats selon leur poids. On peut alors obtenir de faibles quantités de nanotubes individualisés. Ce procédé est principalement utilisé en laboratoire étant donné le faible rendement.

Il est aussi possible d'utiliser différents traitements acides afin de décomposer les tubes défectueux et les impuretés par oxydation [15,16]. Par la suite les nanotubes purifiés peuvent être dispersés sans sonification dans certains superacides (acides plus forts que l'acide sulfurique) tel que l'acide sulfurique fumant et l'acide chlorosulfonique [17]. Cependant, les précautions particulières nécessaires à la manipulation de ces produits très corrosifs limitent son utilisation à certains groupes de recherches spécialisés ainsi qu'au milieu industriel.

### C.6) Synthèse de nanotubes carbone

Les premiers nanotubes de carbone mis en valeur par S. Iijima [137] ont été réalisés par la méthode de décharge par arc électrique. Cependant, comme précisé par M. Monthieux dans un des éditoriaux du journal Carbon [138], il existait déjà dans la littérature un certain nombre de papiers présentant des nano-objets de forme très proche de celle des nanotubes de carbone depuis 1952, ce qui laisserait supposer que les nanotubes de carbone ainsi que d'autres types de nano-carbone sont produits en plus ou moins grande quantité lors de processus de carbonisation. Depuis 1991 il existe cependant des méthodes permettant de produire des nanotubes de manière contrôlée [139]. La synthèse par décharge d'arc électrique s'opère entre deux électrodes de graphite à fort courant et basse tension dans une atmosphère inerte (argon ou hélium) ce qui entraîne l'ionisation et la sublimation du carbone depuis la surface d'une des électrodes. Le carbone en phase gazeuse s'assemble alors sur l'autre électrode. A une pression de 100 Torr (13 kPa), on obtient alors des fullerènes alors qu'à pression plus élevée (500 Torr – 67 kPa) on obtient principalement des nanotubes de carbones. De plus on peut obtenir des nanotubes de carbones simples parois (SWCNT) sous l'influence de nanoparticule métallique agissant comme catalyseurs alors qu'en l'absence de celle-ci on obtient des nanotubes de carbones multi-parois. Le procédé par ablation laser utilise les mêmes mécanismes pour la synthèse, mais l'ionisation et la vaporisation du carbone s'effectue par irradiation à l'aide d'un laser pulsé haute puissance. Celui-ci est alors condensé sur une électrode en graphite refroidie contenant un catalyseur. D'autres procédés dérivés reposant sur l'ionisation et le dépôt de carbone en phase vapeur existent bien que leur utilisation soit moins répandue.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilise un gaz carboné tel que l'éthane, l'éthylène ou l'acétylène comme précurseur. Celui-ci est introduit dans un réacteur dont la surface est recouverte de nanoparticules métalliques. La température interne du réacteur est autour de 900°C dans le cas de l'éthanol. A cette température, les nanoparticules fragmentent le gaz carboné adsorbé à leur surface. Les carbones diffusent alors sur le bord de la nanoparticule métallique et s'auto-assemblent afin de former un nanotube de carbone. La méthode CVD est la plus utilisée pour la synthèse de nanotubes à l'échelle industrielle. Elle permet de contrôler les propriétés finales des nanotubes tels que leur diamètre ainsi que la taille et la densité des agglomérats en jouant sur la taille des nanoparticules, la pression et la température interne du réacteur [139].

Les procédés HiPCO (High Pressure Carbon Oxyde) et CoMOCAT (Cobalt-Molybdene CATalyst) largement utilisés dans l'industrie sont des procédés de croissance par CVD.

Le procédé de fabrication utilisé a une influence importante sur les propriétés des tubes. Pour les procédés de synthèse par CVD on retrouve des traces de particules catalytiques et différents types de carbones dans le produit final dans des quantités variables. Dans le cas des procédés par décharge d'arc sans catalyse, l'absence de particule catalytique permet d'obtenir un produit contenant une quantité plus faible d'impuretés constituées principalement de différents types de carbones dont des fullerènes. Une des différences importantes entre les deux méthodes de synthèse est la densité de défaut plus élevée induit à la surface des tubes par les procédés CVD. En conséquence, la résistance à la traction des tubes

synthétisés par CVD est 10 fois plus faible que celle de ceux produits par décharge d'arc ou ablation laser [16,17].

### **Référence :**

- [1] Rao, A. M., *et al.* Effect of van der Waals interactions on the Raman modes in single walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* 86.17 (2001): 3895.
- [2] Bergin, Shane D., *et al.* Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube/solvent mixtures. *ACS nano* 3.8 (2009): 2340-2350.
- [3] Bergin, Shane D., *et al.* New solvents for nanotubes: approaching the dispersibility of surfactants. *The Journal of Physical Chemistry C* 114.1 (2009): 231-237.
- [4] Chiou, Kevin, *et al.* Additive-free carbon nanotube dispersions, pastes, gels, and doughs in cresols. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115.22 (2018): 5703-5708.
- [5] Rastogi, Richa, *et al.* Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of colloid and interface science* 328.2 (2008): 421-428.
- [6] Gomulya, Widianta, *et al.* Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes on Demand by Polymer Wrapping. *Advanced Materials* 25.21 (2013): 2948-2956.
- [7] Coleman, Jonathan N., *et al.* Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives. *Applied Physics Letters* 82.11 (2003): 1682-1684.
- [8] Yau, Hin Chun, *et al.* Sonochemical degradation of N-methylpyrrolidone and its influence on single walled carbon nanotube dispersion. *Chemical Communications* 51.93 (2015): 16621-16624.
- [9] Mickelson, E. T., *et al.* Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chemical physics letters* 296.1-2 (1998): 188-194.
- [10] Abdelkader, Víctor K., *et al.* Carbon tetrachloride cold plasma for extensive chlorination of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* 117.32 (2013): 16677-16685.
- [11] Khare, Bishun, *et al.* Functionalization of carbon nanotubes via nitrogen glow discharge. *The Journal of Physical Chemistry B* 109.49 (2005): 23466-23472.
- [12] Zhang, Guangyu, *et al.* Hydrogenation and hydrocarbonation and etching of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 128.18 (2006): 6026-6027.
- [13] Kharisov, Boris I., *et al.* Recent advances on the soluble carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.2 (2008): 572-590.
- [14] Pinheiro, P., *et al.* "Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts." *Carbon* 38.10 (2000): 1469-1479.
- [15] Hu, Hui, *et al.* Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 107.50 (2003): 13838-13842.
- [16] Tran, Thang Q., *et al.* Purification and dissolution of carbon nanotube fibers spun from the floating catalyst method. *ACS applied materials & interfaces* 9.42 (2017): 37112-37119.

- [17] Ramesh, Sivarajan, *et al.* Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacids by direct protonation. *The Journal of Physical Chemistry B* 108.26 (2004): 8794-8798.
- [18] Wang, Peng, *et al.* Superacid-surfactant exchange: enabling nondestructive dispersion of full-length carbon nanotubes in water. *ACS nano* 11.9 (2017): 9231-9238.
- [19] Villmow, Tobias, *et al.* Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly (lactic acid) matrix. *Polymer* 49.16 (2008): 3500-3509.
- [20] Jia Z. *et al.* Study on poly (methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Materials Science and Engineering: A*, 271(1-2)(1999): 395-400.
- [21] Suhr J. *et al.* Temperature-activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites. *Nano letters*, 6(2)(2006): 219-223.
- [22] Bin, Yuezhen, *et al.* Development of highly oriented polyethylene filled with aligned carbon nanotubes by gelation/crystallization from solutions. *Macromolecules* 36.16 (2003): 6213-6219.
- [23] Lau, Kin-tak, *et al.* Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. *Composites science and technology* 65.5 (2005): 719-725.
- [24] Khan, Umar, *et al.* The effect of solvent choice on the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Composites Science and Technology* 67.15-16 (2007): 3158-3167.
- [25] Tchoul, Maxim N., *et al.* Composites of single-walled carbon nanotubes and polystyrene: preparation and electrical conductivity. *Chemistry of Materials* 20.9 (2008): 3120-3126.
- [26] Radhakrishnan V. K. *et al.* Influence of initial mixing methods on melt-extruded single-walled carbon nanotube-polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* 50.9 (2010): 1831-1842.
- [27] Xia H. *et al.* Polymer-encapsulated carbon nanotubes prepared through ultrasonically initiated in situ emulsion polymerization. *Chemistry of materials* 15.20 (2003): 3879-3886.
- [28] Grunlan J. C. *et al.* Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold. *Advanced Materials* 16.2 (2004): 150-153.
- [29] Pötschke P. *et al.* Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer* 43.11 (2002): 3247-3255.
- [30] Pavlenko E. *et al.* SELF-DISPERSION OF CARBON NANOTUBES IN THERMOPLAST POLYMER. ICCM-19 Montreal, Canada, 2013. Available online.
- [31] Derenskyi V. *et al.* Carbon nanotube network ambipolar field-effect transistors with 108 on/off ratio. *Advanced Materials* 26.34 (2014): 5969-5975.
- [32] Zhang S. al. Roll-to-roll continuous carbon nanotube sheets with high electrical conductivity. *RSC advances* 8.23 (2018): 12692-12700.
- [33] Li X. *et al.* Scalable fabrication of multifunctional freestanding carbon nanotube/polymer composite thin films for energy conversion. *ACS nano*, 6(2),(2012): 1347-1356.
- [34] Dan B. *et al.* Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films. *ACS nano* 3.4 (2009): 835-843.

- [35] Mirri F. *et al.* High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating. *ACS nano* 6.11 (2012): 9737-9744.
- [36] Zhou C. *et al.* Functionalized single wall carbon nanotubes treated with pyrrole for electrochemical supercapacitor membranes. *Chemistry of materials* 17.8 (2005): 1997-2002.
- [37] Zhou Y. *et al.* A method of printing carbon nanotube thin films. *Applied physics letters* 88.12 (2006): 123109.
- [38] Xiao P. *et al.* Ultrafast formation of free-standing 2D carbon nanotube thin films through capillary force driving compression on an air/water interface. *Chemistry of Materials* 28.19 (2016): 7125-7133.
- [39] Kim Y. *et al.* Langmuir–Blodgett films of single-wall carbon nanotubes: layer-by-layer deposition and in-plane orientation of tubes. *Japanese journal of applied physics* 42.12R (2003): 7629.
- [40] Matsui J. *et al.* Simple fabrication of carbon nanotube monolayer film. *Chemistry letters* 35.1 (2005): 42-43.
- [41] Matsui J. *et al.* Fabrication of densely packed multi-walled carbon nanotube ultrathin films using a liquid–liquid interface. *Journal of Materials Chemistry* 17.36 (2007): 3806-3811.
- [42] Kim P. *et al.* Capillarity-driven fluidic alignment of single-walled carbon nanotubes in reversibly bonded nanochannels. *Small* 4.1 (2008): 92-95.
- [43] Sangwan V. K. *et al.* Controlled growth, patterning and placement of carbon nanotube thin films. *Solid-State Electronics* 54.10 (2010): 1204-1210.
- [44] Cao Q. *et al.* Highly bendable, transparent thin-film transistors that use carbon nanotube based conductors and semiconductors with elastomeric dielectrics. *Advanced Materials* 18.3 (2006): 304-309.
- [45] Hur S.H. *et al.* Extreme bendability of single-walled carbon nanotube networks transferred from high-temperature growth substrates to plastic and their use in thin-film transistors. *Applied Physics Letters* 86.24 (2005): 243502.
- [46] Zhang R. *et al.* Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 46(12), 3661-3715.
- [47] Zhang M. *et al.* Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science* 309.5738 (2005): 1215-1219.
- [48] Feng C. *et al.* Flexible, stretchable, transparent conducting films made from superaligned carbon nanotubes. *Advanced Functional Materials* 20.6 (2010): 885-891.
- [49] Xu L. *et al.* Continuous Langmuir–Blodgett Deposition and Transfer by Controlled Edge-to-Edge Assembly of Floating 2D Materials. *Langmuir* 35.1 (2018): 51-59.
- [50] Parchine M. *et al.* Large area 2D and 3D colloidal photonic crystals fabricated by a roll-to-roll Langmuir–Blodgett method. *Langmuir* 32.23 (2016): 5862-5869.
- [51] Ashrafi B. *et al.* Correlation between Young's modulus and impregnation quality of epoxy-impregnated SWCNT buckypaper. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41.9 (2010): 1184-1191.

- [52] Raravikar N. R. *et al.* Synthesis and characterization of thickness-aligned carbon nanotube-polymer composite films. *Chemistry of materials* 17.5 (2005): 974-983.
- [53] Coleman J. N. *et al.* Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives. *Applied Physics Letters* 82.11 (2003): 1682-1684.
- [54] Fernández-d'Arlas B. *et al.* Study of the mechanical, electrical and morphological properties of PU/MWCNT composites obtained by two different processing routes. *Composites Science and Technology* 72.2 (2012): 235-242.
- [55] Xu X. *et al.* Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon-nanotube-reinforced epoxy thin films. *Applied physics letters* 81.15 (2002): 2833-2835.
- [56] Salvatierra R. V. *et al.* One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. *Chemistry of Materials* 22.18 (2010): 5222-5234.
- [57] Cadek M. *et al.* Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area. *Nano Letters* 4.2 (2004): 353-356.
- [58] Jourdain V. *et al.* Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon* 58 (2013): 2-39.
- [59] Ma P.H. *et al.* Carbon nanotubes for polymer reinforcement. CRC Press, 2011.
- [60] Martone A. *et al.* The effect of the aspect ratio of carbon nanotubes on their effective reinforcement modulus in an epoxy matrix. *Composites Science and Technology* 71.8 (2011): 1117-1123.
- [61] Banerjee J. *et al.* Melt mixed carbon nanotubes/polymer nanocomposites. *Polymer Composites* (2019).
- [62] Tayfun U. *et al.* Mechanical, flow and electrical properties of thermoplastic polyurethane/fullerene composites: Effect of surface modification of fullerene. *Composites Part B: Engineering* 80 (2015): 101-107.
- [63] Cadek M. *et al.* Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area. *Nano Letters* 4.2 (2004): 353-356.
- [64] Breton Y. *et al.* Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology. *Carbon* 42.5-6 (2004): 1027-1030.
- [65] Coleman J. N. *et al.* High performance nanotube reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase. *Advanced Functional Materials* 14.8 (2004): 791-798.
- [66] Hou Y. *et al.* Functionalized few-walled carbon nanotubes for mechanical reinforcement of polymeric composites. *ACS nano* 3.5 (2009): 1057-1062.
- [67] Barber A. H. *et al.* Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters* 82.23 (2003): 4140-4142.
- [68] Sandler J. K. W. *et al.* A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. *Polymer* 45.6 (2004): 2001-2015.
- [69] Lin S.Y. *Et al.* Isothermal crystallization behavior of polyamide 6, 6/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* 49.12 (2009): 2447-2453.

- [70] Haggmueller R. *et al.* Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: nucleating and templating polyethylene crystallites. *Macromolecules* 39.8 (2006): 2964-2971.
- [71] Meng H. *et al.* Effects of acid-and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6. *Polymer* 49.2 (2008): 610-620.
- [72] Wu T.M. *et al.* Crystallization behavior of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/multiwalled carbon nanotube composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44.3 (2006): 598-606.
- [73] Moore E. M. *et al.* Enhancing the strength of polypropylene fibers with carbon nanotubes. *Journal of applied polymer science* 93.6 (2004): 2926-2933.
- [74] Kim J. Y. *et al.* Mechanical reinforcement and crystallization behavior of poly (ethylene 2, 6-naphthalate) nanocomposites induced by modified carbon nanotube. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40.1 (2009): 45-53.
- [75] Rong C. *et al.* Effect of carbon nanotubes on the mechanical properties and crystallization behavior of poly (ether ether ketone). *Composites Science and Technology* 70.2 (2010): 380-386.
- [76] Díez-Pascual A. M. *et al.* Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. *Carbon* 47.13 (2009): 3079-3090.
- [77] Pavlenko E. *et al.* Origin of mechanical modifications in poly (ether ether ketone)/carbon nanotube composite. *Journal of Applied Physics* 115.23 (2014): 234901.
- [78] Rinaldi M. *et al.* Melt processing and mechanical property characterization of high-performance poly (ether ether ketone)-carbon nanotube composite. *Polymer International* 66.12 (2017): 1731-1736.
- [79] Deng F. *et al.* Tensile properties at different temperature and observation of micro deformation of carbon nanotubes-poly (ether ether ketone) composites. *Composites Science and Technology* 67.14 (2007): 2959-2964.
- [80] Du J.H. *et al.* The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. *Express Polymer Letters* 1.5 (2007): 253-273.
- [81] Abdulla S. *et al.* Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* 221 (2015): 1523-1534.
- [82] Bai S. *et al.* Healable, Transparent, Room-Temperature Electronic Sensors Based on Carbon Nanotube Network-Coated Polyelectrolyte Multilayers. *Small* 11.43 (2015): 5807-5813.
- [83] Kwon H. *et al.* Optical probing of local pH and temperature in complex fluids with covalently functionalized, semiconducting carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* 119.7 (2015): 3733-3739.
- [84] Luo H.B. *et al.* One-Pot, Large-Scale Synthesis of Organic Color Center-Tailored Semiconducting Carbon Nanotubes. *ACS nano* 13.7 (2019): 8417-8424.
- [85] Bonnet R. *et al.* Inducing injection barrier by covalent functionalization of multiwall carbon nanotubes acting as Moiré crystals. *Applied Physics Letters* 109.14 (2016): 143110.

- [86] Klinke C. *et al.* Charge transfer induced polarity switching in carbon nanotube transistors. *Nano letters* 5.3 (2005): 555-558.
- [87] Bourlon B. *et al.* Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes. *Physical review letters* 93.17 (2004): 176806.
- [88] Foygel M. *et al.* Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. *Physical Review B* 71.10 (2005): 104201.
- [89] Ambrosetti G. *et al.* Solution of the tunneling-percolation problem in the nanocomposite regime. *Physical Review B*, 81(15), 155434,2010.
- [90] Combessis A. *et al.* Optical density as a probe of carbon nanotubes dispersion in polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 130.3 (2013): 1778-1786.
- [91] Hu L. *et al.* Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks. *Nano letters* 4.12 (2004): 2513-2517.
- [92] Dan B. *et al.* Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films. *ACS nano* 3.4 (2009): 835-843.
- [93] De S. *et al.* Size effects and the problem with percolation in nanostructured transparent conductors. *ACS nano* 4.12 (2010): 7064-7072.
- [94] Li C. *et al.* Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*, 91(22),2007, 223114.
- [95] Zhou J. *et al.* Deformable and wearable carbon nanotube microwire-based sensors for ultrasensitive monitoring of strain, pressure and torsion. *Nanoscale*, 9(2),2017, 604-612.
- [96] Zhou J. *et al.* Ultrasensitive, stretchable strain sensors based on fragmented carbon nanotube papers. *ACS applied materials & interfaces*, 9(5),2017, 4835-4842.
- [97] Stassi, S. *et al.* (2014). Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review. *Sensors*, 14(3), 5296-5332.
- [98] Dinh-Trong, Nghia, *et al.* Influence of the composition of MWCNTs layers on the properties of strain gauges. 2009 9th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). IEEE, 2009.
- [99] Hu N. *et al.* Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon* 48.3 (2010): 680-687.
- [100] Yuan M. Influence of molecular weight on rheological, thermal, and mechanical properties of PEEK. *Polymer Engineering & Science*, 51(1),2011, 94-102.
- [101] Xu, J., Zhang, Z., Xiong, X., & Zeng, H. (1992). A new solvent for poly (ether ether ketone). *Polymer*, 33(20), 4432-4434.
- [102] Victrex PEEK Chemical resistance Guide (site web Victrex)
- [103] Xing, P. *et al.* (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2), 95-106.

- [104] Melton, G. H. *et al.* (2011). Applied Plastics Engineering Handbook,(7-21). William Andrew Publishing”
- [105] Mittal, V. (2014). Polymer nanotubes nanocomposites: synthesis, properties and applications (290-294). John Wiley & Sons.
- [106] Crist, B., & Schultz, J. M. (2016). Polymer spherulites: A critical review. Progress in Polymer Science, 56, (1-63).
- [107] Fratini, A. V., Cross, E. M., Whitaker, R. B., & Adams, W. W. (1986). Refinement of the structure of PEEK fibre in an orthorhombic unit cell. *Polymer*, 27(6), 861-865.
- [108] Velisaris, C. N., & Seferis, J. C. (1986). Crystallization kinetics of polyetheretherketone (PEEK) matrices. *Polymer Engineering & Science*, 26(22), 1574-1581.
- [109] Blundell, D. J., & Osborn, B. N. (1983). The morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone). *Polymer*, 24(8), 953-958.
- [110] Stuart B. H. *et al.* A study of the absorption of chlorinated organic solvents by poly (ether ether ketone) using vibrational spectroscopy. *Polymer*, 36(22),1995, 4209-4213.
- [111] Huang T. *et al.* Pore structure and properties of poly (ether ether ketone) hollow fiber membranes: influence of solvent-induced crystallization during extraction. *Polymer International* 68.11 (2019): 1874-1880..
- [112] Tomassetti M. *et al.* Thermogravimetric analysis of conjugated and unconjugated sodium cholates. *Thermochimica acta* 78.1-3 (1984): 235-249.
- [113] Shih, Y. H., & Li, M. S. (2008). Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 21-28.
- [114] Kazachkin, D., Nishimura, Y., Irle, S., Morokuma, K., Vidic, R. D., & Borguet, E. (2008). Interaction of acetone with single wall carbon nanotubes at cryogenic temperatures: a combined temperature programmed desorption and theoretical study. *Langmuir*, 24(15), 7848-7856.
- [115] Kolesnikova, A. A., Eremin, Y. S., & Grekhov, A. M. (2015). Time-stability Dispersion of Carbon Nanotubes in Chloroform. *Physics Procedia*, 72, 51-55.
- [116] Elliott, J. A., Sandler, J. K., Windle, A. H., Young, R. J., & Shaffer, M. S. (2004). Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent. *Physical review letters*, 92(9), 095501.
- [117] Cojocar, C. S., Kim, D., Pribat, D., & Bourée, J. E. (2006). Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by combining hot-wire and dc plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 501(1-2), 227-232.
- [118] Zhang, R., Zhang, Y., Zhang, Q., Xie, H., Qian, W., & Wei, F. (2013). Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz–Flory distribution. *Acs Nano*, 7(7), 6156-6161.
- [119] Yu, M. F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., & Ruoff, R. S. (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453), 637-640.
- [120] Dresselhaus, G., & Riichiro, S. (1998). Physical properties of carbon nanotubes. World scientific.

- [121] Fuchs, Jean-Noël, Mark Oliver Goerbig, and Bernard Plaçais. Le graphène-Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon. *Reflète de la physique* 25 (2011): 4-9.
- [122] Anantram, M. P., and F. Leonard. Physics of carbon nanotube electronic devices. *Reports on progress in physics* 69.3 (2006): 507.
- [123] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezumi, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., & Achiba, Y. (1999). Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic metals*, 103(1-3), 2555-2558.
- [124] Matsuda, Y., Tahir-Kheli, J., & Goddard III, W. A. (2010). Definitive band gaps for single-wall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19), 2946-2950.
- [125] Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F., & Thio, T. (1996). Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382(6586), 54.
- [126] Piscanec, S., Lazzeri, M., Robertson, J., Ferrari, A. C., & Mauri, F. (2007). Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. *Physical Review B*, 75(3), 035427
- [127] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (2010). *Solid state physics* (saunders college, philadelphia, 1976). Appendix N.
- [128] Piscanec, S., Lazzeri, M., Robertson, J., Ferrari, A. C., & Mauri, F. (2007). Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. *Physical Review B*, 75(3), 035427
- [129] Zhao, J., Chen, X., & Xie, J. R. (2006). Optical properties and photonic devices of doped carbon nanotubes. *Analytica Chimica Acta*, 568(1-2), 161-170.
- [130] Cambré, S., Santos, S. M., Wenseleers, W., Nugraha, A. R., Saito, R., Cognet, L., & Lounis, B. (2012). Luminescence properties of individual empty and water-filled single-walled carbon nanotubes. *ACS nano*, 6(3), 2649-2655.
- [131] Li, P., Jiang, K., Liu, M., Li, Q., Fan, S., & Sun, J. (2003). Polarized incandescent light emission from carbon nanotubes. *Applied physics letters*, 82(11), 1763-1765.
- [132] Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F., & Thio, T. (1996). Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382(6586), 54.
- [133] Datta, S. (1997). *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press.
- [134] Poncharal, P., Berger, C., Yi, Y., Wang, Z. L., & de Heer, W. A. (2002). Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 106(47), 12104-12118
- [135] Li H.J. *et al.* Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes. *Physical review letters* 95.8 (2005): 086601.
- [136] Eckmann, A., Felten, A., Verzhbitskiy, I., Davey, R., & Casiraghi, C. (2013). Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects. *Physical Review B*, 88(3), 035426
- [137] Iijima, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354.6348 (1991): 56.
- [138] Monthieux, M., & Kuznetsov, V. L. (2006). Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9), 1621-1623

[139] Ebbesen, T. W., and P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 358.6383 (1992): 220.

# Partie II :

## Méthodes de caractérisation

## 1 Microscopie électronique en transmission : principe de base

La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'imager des structures possédant des motifs de dimension égale à la longueur d'onde des électrons utilisés. D'après l'hypothèse de De Broglie, pour des particules massives à une vitesse relativiste.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU} \sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0c^2}}}$$

Avec  $m_0$  la masse d'un électron au repos,  $c$  la vitesse de la lumière,  $e$  la charge d'un électron et  $U$  la tension électrique appliquée. La longueur d'ondes des électrons diminue quand leur vitesse augmente. Plus les électrons se déplacent rapidement, plus la résolution spatiale est élevée.

Les électrons sont déviés à travers l'échantillon soit de façon élastique, ce qui conserve leur énergie, soit de façon inélastique, ce qui modifie l'énergie et la trajectoire associée. La variation de contraste des images est due au rapport entre le nombre d'électrons émis par la source et le nombre d'électrons collectés. Certains électrons sont absorbés par le matériau, d'autres diffusés et une partie passe à travers l'échantillon sans interaction. La variation du nombre d'électrons collectés peut être reliée à un changement de densité électronique dans l'espace réel, de numéro atomique, ou de structure de la surface, ce qui permet d'en faire une image à la résolution de la longueur d'onde de l'électron. Cependant pour que tous les électrons ne soient pas absorbés par le matériau, il est nécessaire de réaliser des couches de l'ordre de la centaine de nanomètres afin que les électrons soient diffusés de manière cohérente et que la couche ne les absorbe pas tous. Dans ce but, les échantillons fabriqués dans cette thèse sont enrobés dans une matrice époxy, puis découpés en tranches d'une centaine de nanomètres d'épaisseur à l'aide d'un couteau en diamant. Les tranches sont ensuite déposées sur des grilles métalliques afin d'empêcher l'accumulation d'électrons. Dans le cas de matériaux isolant, les électrons peuvent aussi s'accumuler dans l'échantillon, ce qui peut entraîner leur dégradation et l'apparition d'artefact sur les images. Les échantillons sont alors revêtus d'une couche métallique et sont mis à la masse afin d'évacuer les charges. De plus, ceci permet une meilleure dissipation thermique. Dans le cas de matériau organique, une accélération ou une dose trop élevée peut dénaturer la structure chimique des objets observés (ouverture des cycles aromatiques, création de radicaux libres, fragmentation). Il existe donc un compromis entre contraste, résolution et intégrité structurelle de l'échantillon observé. La résine époxy possède une bonne transparence aux électrons et n'est pas dégradée par le faisceau d'électrons. Elle est donc souvent utilisée pour enrober les échantillons afin d'empêcher leur destruction lors de la découpe au couteau en diamant. Pour des matériaux d'épaisseur supérieure à une centaine de micromètres ou pour observer la structure interne de matériaux en volume il est nécessaire de couper le matériau en tranches suffisamment fines pour être transparentes au faisceau d'électron. Cette opération, appelée microtomie se réalise à l'aide d'un couteau de diamant et nécessite l'enrobage d'un morceau de l'échantillon dans une résine époxy (faible réactivité au faisceau d'électron).

La microscopie électronique appliquée aux polymères permet d'observer l'orientation préférentielle des molécules dans les sphérulites et permet d'estimer la cristallinité du polymère. Les polymères étant principalement composés de carbone, oxygène et hydrogène (éléments légers) la probabilité d'interaction avec le faisceau d'électrons est faible ainsi que la différence de contraste induit par ces différents éléments chimiques à l'intérieur d'un polymère ou entre deux polymères. Il peut donc être difficile d'estimer la position d'une interface entre deux polymères différents ou la présence de différentes structures à l'intérieur d'un polymère. Appliquée aux composites, la MET permet d'observer la

morphologie du réseau de nanotubes intégré dans le polymère. Elle permet de caractériser la dispersion des nanotubes dans la matrice à l'échelle des nanotubes individuels ou des agglomérats ainsi que leur orientation. L'utilisation de différents types de microscopies électroniques sur des échantillons composites facturés permet d'observer les différents mécanismes associés à la fracture. Pour des polymères ayant une forte affinité avec certains nanotubes, on peut alors observer la présence d'une gaine de polymère autour des nanotubes émergeant de la zone fracturée.

Dans le cas de couches fines de nano-composites, on peut de plus mesurer l'épaisseur moyenne des couches fabriqués et observer l'état de surface du composite.

## **2- Microscopie Optique**

Bien que son intérêt soit moindre que celui de la microscopie électronique, la microscopie optique peut être utilisée en conjonction avec la microscopie électronique afin de caractériser l'état de surface des composites fabriqués à l'échelle macroscopique. Dans le cas spécifique de couches fines de nano-composites, l'utilisation de méthodes de traitement numérique (segmentation d'image) permet d'extraire la couverture de surface associée aux agglomérats et d'estimer l'homogénéité macroscopique de couches fabriquées ainsi que leur continuité. Pour des films nano-composites fragmentés ou intégrant un réseau de nanotubes discontinu à l'échelle macroscopique, il est possible de mesurer la couverture de surface associée aux zones polymères pures et aux zones polymères plus nanotubes. L'utilisation de filtre polarisant peut permettre d'observer les phénomènes de nucléation associés à la présence de nanotubes pour des matrices polymères faiblement cristallines en l'absence de nanotube. L'utilisation de la microscopie optique polarisée en conjonction avec la spectroscopie Raman pourrait potentiellement permettre de mettre en évidence certaines différences entre le phénomènes d'auto-nucléation (nucléation du polymère par lui-même) intrinsèques aux polymères quasi-cristallins et celui de la nucléation activée par les nanotubes.

## **3- Mesure du coefficient de transmission optique**

Le coefficient de transmission optique est habituellement utilisé en conjonction avec la résistance électrique afin de mesurer les performances des couches fines transparentes conductrices telles que les couches fines d'oxyde d'indium-étain [1].

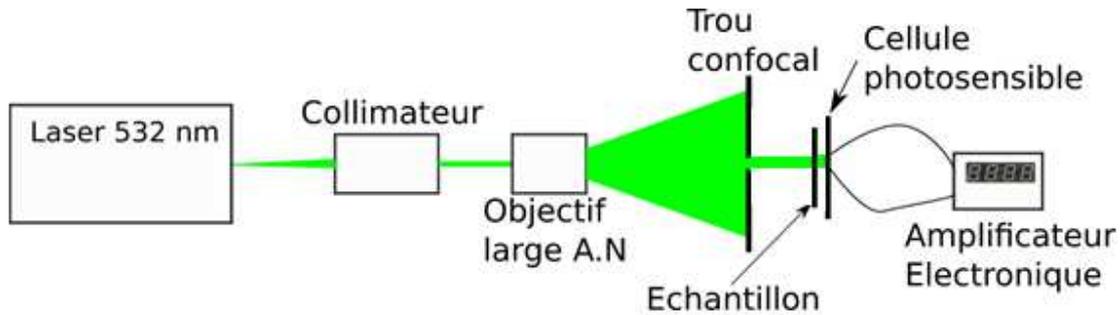
Le coefficient de transmission se calcule directement à partir du rapport entre l'intensité lumineuse reçue ( $I_i$ ) par une source lumineuse et l'intensité transmise ( $I_t$ ) à travers le matériau testé selon la formule suivante.

$$T = \log_{10} \left( \frac{I_i}{I_t} \right)$$

Le coefficient de transmission peut se calculer à partir de l'intensité lumineuse intégrée sur une certaine plage de fréquences pour une lumière polychromatique ou à partir de l'intensité lumineuse à longueur d'onde définie pour une ligne laser.

Une représentation schématique du dispositif de mesure est présentée sur la figure 1. Un échantillon déposé sur une cellule photosensible est irradié par une ligne laser à travers un montage permettant d'augmenter la taille du faisceau. Utiliser une taille de faisceau suffisamment importante par rapport à la surface de l'échantillon permet de mesurer un coefficient de transmission optique moyen tenant compte des inhomogénéités locales de concentration dans le composite. La longueur d'onde de la lumière de 532 nm a été choisie pour la ligne laser car elle est approximativement située au milieu de la

plage du spectre visible et qu'il s'agit d'une longueur d'onde largement utilisée dans la littérature pour estimer la qualité de film fin conducteur transparent dans le visible.[1] La cellule photosensible est connectée à un amplificateur de courant électrique. Le rapport entre la photo courant généré dans la cellule photosensible pour deux couches (avec et sans NTC) est représentatif du rapport entre l'intensité lumineuse transmise à travers chacune des couches. En utilisant le PEEK comme référence pour le photocourant, la variation de coefficient de transmission mesurée est directement reliée à l'absorption optique du réseau de nanotube dans le polymère. Le coefficient de transmission optique est utilisé comme mesure indirecte de la concentration en MWCNTs du film.



**Figure 1 :** Schéma de principe du montage utilisé pour la mesure du coefficient de transmission optique.

#### **4- Lien entre coefficient de transmission et profondeur de pénétration**

Si on considère un matériaux idéal transparent présentant des inclusions absorbants la lumière, on peut utiliser la loi de Beer-Lambert définie précédemment. Celle-ci relie le coefficient de transmission ( $T$ ) d'un matériau à la concentration ( $c$ ) des espèces absorbantes, l'épaisseur ( $l$ ), et le coefficient d'extinction ( $\epsilon$ ). Ce dernier coefficient est associé à l'absorption individuelle des objets inclus.

$$T = 10^{-\epsilon cl}$$

Pour mesurer les performances des composites en termes de conductivité électrique, l'évolution de la résistance électrique en fonction de la fraction de volume ou de masse associé à la charge est habituellement utilisée. Pour les nano-composites, l'évolution de la résistance en fonction de la concentration suit une loi de la forme suivante avec  $C$  la concentration,  $C_t$  la concentration au seuil de percolation,  $t$  un exposant dépendant de la dimension du système et  $\sigma_0$  un préfacteur représentant la conductivité d'un système composé entièrement de nanotubes [2] :

$$R = R_0(C - C_t)^{-t}$$

Etant donné le processus de fabrication développé par la suite, la concentration en nanotubes de la solution utilisée pour fabriquer les nano-composites n'est pas représentative de la concentration en nanotube des films nano-composites fins fabriqués. Il est cependant possible d'extraire la concentration moyenne si l'on connaît l'absorption moyenne des nanotubes utilisés à la bonne longueur d'onde ainsi que l'épaisseur des couches fabriquées.

En insérant la loi de Beer-Lambert dans la loi de percolation, on peut exprimer la variation de résistance électrique directement en fonction du coefficient de transmission optique selon la loi suivante.

$$R = R_0(\varepsilon l)^t \log_{10} \left( \frac{T_t}{T} \right)^{-t}$$

La concentration peut alors être évaluée en utilisant la profondeur de pénétration obtenue en microscopie électronique en transmission, le coefficient  $\varepsilon$  étant connu pour les types de nanotubes de carbones utilisés lors de la fabrication des nano-composites. Pour faciliter le calcul, le coefficient  $\varepsilon$  sera exprimé en utilisant la fraction de volume comme unité pour la concentration plutôt que des  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  tel que défini traditionnellement.

## 5- Spectroscopie Raman

### A) Réponse à un champ électromagnétique sinusoïdal

Si on considère un système quasiment linéaire prenant en entrée un signal quelconque et affichant un signal en sortie transformation linéaire du signal d'entrée. Le système peut être caractérisé entièrement par sa réponse impulsionnelle  $H(t)$ . Appliqués aux interactions entre matière et photons dans la théorie non quantique, les signaux d'entrée et de sortie sont des champs électromagnétiques [3]. On peut alors écrire de manière très générale

$$x(t) = \delta(t) \times H(t)$$

Avec  $x(t)$  la réponse du système,  $\delta(t)$  la distribution de Dirac et  $H(t)$  la fonction de transfert.

En appliquant la transformée de Fourier à l'équation précédente on obtient la formule suivante

$$\chi(w) = TF(\delta(t)) \times TF(H(t)) = 1 \cdot H(w)$$

La transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle est égale à la transformée de Fourier de la fonction de transfert du système, et caractérise donc entièrement celui-ci.

On peut alors écrire

$$X(w) = \chi(w) \times F(w)$$

Avec  $X(w)$  la réponse du système à une force appliquée  $F(w)$  et  $\chi(w)$  défini comme la susceptibilité du système. Dans le cas où la force appliquée est un champ électrique, on parle de susceptibilité électrique si le champ appliqué est sinusoïdal pur.

Les photons étant des quanta de champ électromagnétique, ils peuvent être représentés par une oscillation électromagnétique incidente à la fréquence du photon considéré

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, w, t) = E_0 \times \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - w_l \times t) \quad (1)$$

$$\mathbf{E}_x(w, t) = E_0 \times \cos(\mathbf{k}_x \cdot \mathbf{x} - w_l \times t)$$

L'oscillation du champ électrique induit une densité de polarisation qui peut être exprimée par le biais du tenseur de susceptibilité électrique

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, w, t) = \varepsilon_0 \times \chi_e \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, w, t) \quad (2)$$

On développe la réponse du système  $X$  en série de Taylor d'ordre deux autour de  $Q_0$ .

$$X(\mathbf{K}, w, Q) = X_0(\mathbf{K}, w) + Q_0 \cdot \frac{\delta X(\mathbf{K}, w)}{\delta Q} + \frac{Q_0^2}{2} \cdot \frac{\delta^2 X(\mathbf{K}, w)}{\delta Q^2}$$

On remplace X par  $\chi \cdot E$

$$X(\mathbf{K}, w, Q) = \chi_0(\mathbf{K}, w) \cdot E + \frac{\delta \chi(\mathbf{K}, w)}{\delta Q} \cdot Q_0 \cdot E + \frac{\delta^2 \chi(\mathbf{K}, w)}{\delta Q^2} \cdot \frac{Q_0^2}{2} \cdot E$$

On remplace  $Q_0$  par l'expression analytique pour un mode d'oscillation normal et  $E$  par celle pour un champ électrique oscillant

$$Q_0 = Q(\mathbf{q}) \times \cos(w_0 t) \quad E = E(\mathbf{k}) \times \cos(w_l t)$$

On obtient alors la réponse suivante

$$X(\mathbf{K}, w, Q) = \chi_0(\mathbf{K}, w) \cdot E(\mathbf{k}) \times \cos(w_l t) + \frac{\delta \chi(\mathbf{K}, w)}{\delta Q} \cdot \frac{Q(\mathbf{q}) \cdot E(\mathbf{k})}{2} \times \cos((w_l \pm w_0) \times t) \\ + \frac{\delta^2 \chi(\mathbf{K}, w)}{\delta Q^2} \cdot \frac{Q(\mathbf{q})^2 \cdot E(\mathbf{k})}{4} \times \cos((w_l \pm 2w_0) \times t)$$

Le premier terme correspond à la diffusion à la longueur d'onde de la lumière incidente (diffusion Rayleigh) : diffusion élastique. Les termes inélastiques suivants correspondent à la diffusion Raman : le second terme à la diffusion inélastique sur un phonon et le dernier terme à la diffusion inélastique sur 2 phonons. On peut aussi remarquer que si  $\frac{\delta \chi(\mathbf{K}, w)}{\delta Q}$  et  $\frac{\delta^2 \chi(\mathbf{K}, w)}{\delta Q^2}$  sont nuls, il n'y a pas d'interaction avec un phonon et donc pas de diffusion Raman.

## **B) Règles de sélection**

### B.1) Conservation du moment

La loi de conservation de l'énergie permet d'écrire les relations de conservation suivantes pour le moment d'un photon incident ( $k$ ), d'un phonon et d'un photon diffusé ( $k'$ ) selon si le phonon est créé ou détruit lors de l'interaction.

$$k = k' \pm q$$

Si on considère une excitatrice dans la gamme spectrale visible, 300-700nm, le nombre de vecteurs d'ondes associés à la première zone de Brillouin d'un solide quelconque est supérieur d'au moins 3 ordres de grandeur au nombre de vecteur d'onde composant la lumière visible. En conséquence, seuls les phonons de centre de zone se couplent avec la lumière incidente et on peut définir une première règle de sélection :  $q \approx 0$  (transitions quasi-verticales).

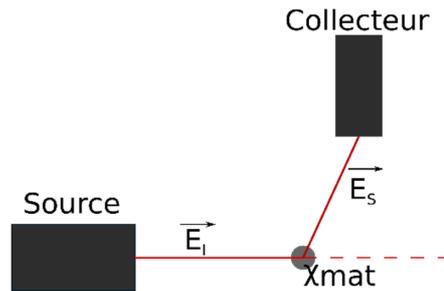
### B.2) Symétries

Les règles de sélection optiques sont basées sur le principe de Curie [4]. Celui-ci affirme que « lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets ». Plus formellement, une transition entre deux états différents est possible uniquement si certains éléments de symétrie sont communs à l'état initial et à l'état final (figure 2). Dans

le cas de la diffusion Raman, la susceptibilité électrique définit la transformation subie par le vecteur d'onde associé au photon incident en photon diffusé.

Si  $|\widehat{\mathbf{E}}_s(\omega_s) \cdot \frac{\delta\chi(K,\omega)}{\delta Q} \cdot \frac{Q(q)}{2} \cdot \widehat{\mathbf{E}}_i(\omega_i)|=0$  aucune transition n'est possible entre  $\widehat{E}_i$  et  $\widehat{E}_s$

Si  $|\widehat{\mathbf{E}}_s(\omega_s) \cdot \frac{\delta\chi(K,\omega)}{\delta Q} \cdot \frac{Q(q)}{2} \cdot \widehat{\mathbf{E}}_i(\omega_i)| \neq 0$  la transition est autorisée.



**Figure 2 :** Représentation schématique de l'irradiation d'un échantillon selon une polarisation incidente définie ( $k_i$ ) et rétrodiffusée selon une polarisation  $e_s \neq e_i$  selon les propriétés du tenseur  $\chi$

### **C) Appliqués aux matériaux carbonés.**

Les deux techniques les plus utilisées afin d'obtenir des informations sur la structure de différents allotropes du carbone à l'échelle nanométrique sont la diffraction par rayon X et la spectroscopie Raman. La diffraction par rayon X permet d'avoir la taille des cristallites de manière précise mais nécessite un volume d'échantillon assez important (cm) et une durée d'expérience de l'ordre de l'heure. Pour des caractérisations micrométriques et de surface, la spectrométrie Raman est intéressante du fait de la présence d'un signal exploitable même avec des petits volumes ( $\mu\text{m}$ ) et un temps d'exposition de l'ordre de la seconde. La fondation théorique pour l'analyse des spectres Raman d'échantillons carbonés est la relation de Tuinstra et Koenig [5] qui relie le rapport d'intensité des bandes D et G du graphite à la dimension des domaines graphités (cristallite). Cependant la comparaison des résultats obtenus par DRX et Spectroscopie Raman montre que les deux techniques ne donnent pas exactement les mêmes tailles de cristallites. La spectrométrie Raman est moins précise et utilise plutôt des lois empiriques associées aux matériaux utilisés.

Le spectre typique du graphite présente habituellement 4 bandes en l'absence de défaut [6]. La bande G autour de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , la bande 2D autour de  $2600 \text{ cm}^{-1}$ , la bande D+D' autour de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  et la bande 2D' autour de  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Les 3 dernières étant associées à des processus du second ordre mettant en jeu 2 phonons.

Le spectre de nanotubes de carbone simple-paroi métallique présente aussi une bande G à une position similaire au graphite. La forme générale du pic est cependant différente de celle du graphite avec un premier pic très large et un second plus fin [7]. Ce phénomène présent uniquement dans le nanotube

métallique émerge du couplage entre un continuum d'état pour le spectre électronique et un nombre discret d'état pour le spectre des phonons (effet Fano). On observe aussi la présence d'une bande D autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$  non présente dans le graphite. Celle-ci provient de la présence de défauts dans la structure  $sp^2$  du graphite (bords, trou, groupe fonctionnel). On observe aussi la présence de la bande 2D, cependant la forme générale est différente de celle du graphite et la fréquence est légèrement plus faible (elle dépend du diamètre du nanotube). La bande 2D' est trop faible pour être visible.

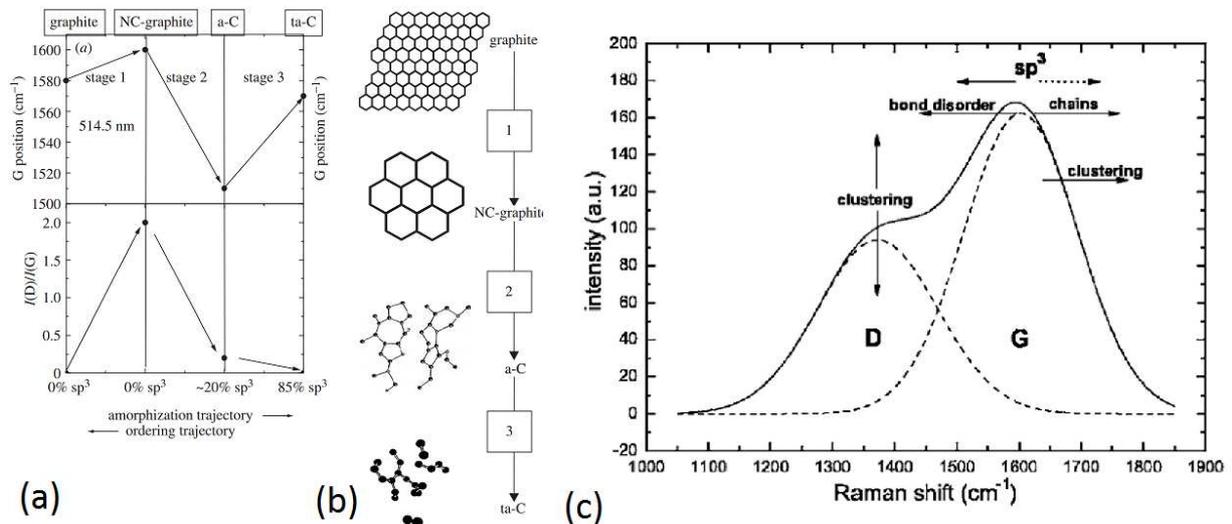
Pour les tubes semi-conducteurs, la bande G est dédoublée avec la bande à plus bas nombre d'onde moins intense que celle vers  $1590\text{ cm}^{-1}$ . La bande 2D est située au même endroit que pour le tube métallique et présente un profil identique.

Le spectre de la figure 3.c est typique des matériaux carbonés amorphes présentant une quantité de défauts, et en particulier hybridés en  $sp^3$ , beaucoup plus importante que dans le cas des nanotubes ou du graphite. La bande D est alors très large. La différence la plus frappante est l'augmentation de sa largeur qui se superpose en partie avec la bande G.

Les effets d'amorphisation sur le spectre Raman sont présentés sur la figure 3 [8]. On considère initialement le matériau comme graphitique. Dans un premier temps, la taille des domaines graphitiques diminue et l'empilement des plans devient turbostratique (aléatoire). On observe alors une augmentation de l'intensité de la bande D ainsi qu'un décalage de la bande G vers les hautes fréquences jusqu'à une valeur maximale qui est associée à une transition structurelle vers des domaines nanocristallins. On observe par la suite une diminution de la fréquence de cette bande, une diminution de l'intensité de la bande D associée à des domaines graphitiques de très petite taille et l'apparition de domaine amorphe. Par la suite le rapport  $I_D/I_G$  diminue alors que la quantité de sites  $sp^3$  continue à augmenter jusqu'à devenir majoritaire. Ceci entraîne l'apparition de domaine  $sp^3$  présentant une structure similaire au diamant appelée carbone de type diamant (diamond-like carbon).

### C.1) Transfert de charge

La position des bandes en fréquences est une mesure de la distribution en énergie des phonons dans le réseau cristallin. On peut associer à chacun des modes de vibration spectral un mode de vibration dans l'espace réel si ce mode n'est pas dégénéré. Dans l'espace réel, le remplacement d'un des atomes par un ion induit une contraction ou une dilatation des paramètres de maille (interaction entre les orbitales externes attractifs pour un transfert de charge positif et répulsive pour un transfert de charge négatif). Cet effet sur la longueur de liaison est une conséquence de la renormalisation de la structure électronique et n'est pas équivalente pour un dopage p ou n [9]. On observe alors un décalage des modes Raman dans le domaine des fréquences proportionnelles à la charge transférée en considérant la modification de la longueur de liaison et l'écrantage de la liaison. Dans le cas d'un transfert de charge positif, on observe un décalage vers les hautes fréquences dans le domaine spectral. Dans le cas contraire, on observe un décalage vers les basses fréquences. Il faut ensuite éventuellement inclure le couplage électron-phonon en fonction de la structure de bande au niveau de Fermi qui peut induire un décalage positif pour dopage p et n (important pour le graphène).

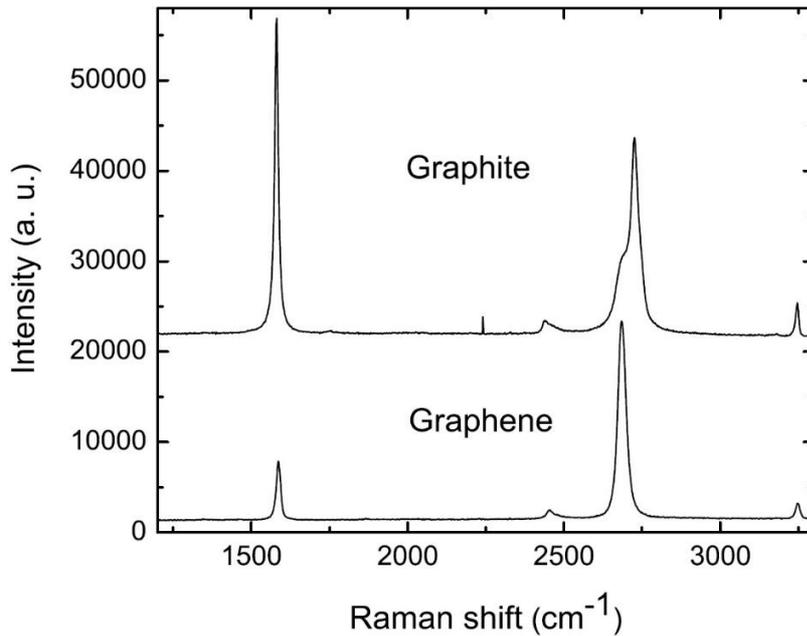


**Figure 3** : Evolution du spectre Raman de matériaux carbonés en fonction du rapport  $sp^3/sp^2$  [6]. (a) trajectoire de graphitisation. (b) évolution structurale au cours de l'amorphisation. (c) évolution des bandes D et G du spectre Raman au cours de l'amorphisation.[8]

Il est donc possible de mettre en évidence la présence de réaction chimique telle que la physisorption ou la chimisorption en observant le décalage des bandes si l'on peut discriminer expérimentalement les différentes contributions du milieu environnant (substrat, atmosphère ambiante). La spectroscopie Raman permet donc d'obtenir des informations très précises sur la structure des matériaux carbonés. Cependant, la phénoménologie développée ci-dessous dans le cas de matériaux carbonés présentant une structure tridimensionnelle est différente de ce qui est observé dans le cas des matériaux 1 ou 2D, tel que le graphène ou les nanotubes de carbone à cause des phénomènes de localisation.

#### **D) Appliquée au graphène et nanotube.**

Comme indiqué dans la première partie de la thèse, le graphène est constitué d'un plan de graphite individuellement obtenu par exfoliation mécanique de graphite présentant une orientation ordonnée des différents plans cristallins. Les éléments caractéristiques du spectre Raman du graphène sont similaires au graphite (Figure 4). Par la suite, le terme graphène a été employé pour un petit (<10) nombre de couches et a conduit à l'introduction du terme monographène pour éviter les ambiguïtés. En spectrométrie Raman, on observe une bande G, une bande 2D et une bande D+D'.



**Figure 4 :** Comparaison entre le spectre Raman du Graphite et d'un graphène. La différence la plus visible est la différence d'intensité entre les bandes G et 2D [6].

#### D.1) Bande G

La bande G est la bande la plus intense du spectre au premier ordre du graphène. Elle émerge du couplage électron phonon associé à l'anomalie de Kohn du point  $\Gamma$  des branches de phonon iLO et iTO. Elle est la seule bande du graphène associée à une diffusion sur un phonon unique et non activée par la présence de défaut (Figure 5). Pour la bande G, le processus se décompose en trois parties : la création d'une paire électron-trou associée à la promotion de l'électron en bande de conduction, suivie de l'interaction de l'électron excité ou du trou avec un phonon (création d'un phonon=diffusion Stokes, annihilation d'un phonon=diffusion anti-Stokes) puis de la recombinaison électron-trou, ce qui entraîne l'émission d'un photon d'énergie  $E = \hbar\nu_{\text{rayleigh}} \pm q_{\Gamma}$

#### D.2) Bande D

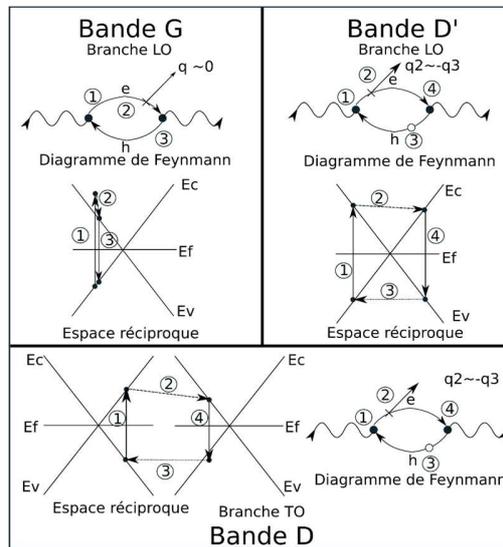
La bande D est caractéristique de la présence de défaut structurel dans les matériaux graphités. Le photon crée une paire électron-trou. Par exemple, l'électron interagit avec un phonon de grand vecteur d'onde alors que le trou est diffusé élastiquement sur un défaut (Figure 5). L'électron et le trou se retrouvent alignés dans une autre partie de la zone de Brillouin sur un cône de Dirac et se recombine. Il y a donc double résonance : une sur le photon incident, l'autre sur le photon diffusé. C'est un processus du 4<sup>ème</sup> ordre dans l'ordre des perturbations qui peut être traité en appliquant la règle d'or de Fermi. La position de la bande D augmente en fréquence avec la fréquence du laser à cause du vecteur d'onde du phonon qui n'est plus en centre de zone et qui est directement lié à l'énergie du photon. On l'utilise pour mesurer la taille des domaines cristallins et la densité de défaut. Pour la branche D, la diffusion prend place entre deux vallées K et K',  $E = \hbar\nu_{\text{rayleigh}} \pm q_{\text{TO}_K}$

### D.3) Bande D'

Cette bande apparaît à plus haute énergie que la bande G. On la nomme D' car elle émerge d'un processus similaire à celui de la bande D (Figure 5). Comme pour la bande D, la position varie avec la fréquence du laser bien que le décalage soit moins prononcé. Le rapport  $I_D/I_{D'}$  permet de savoir de quel type sont les défauts présents dans la structure ( $sp^3$ , bord, lacune) [9]. La bande D' est donc sensible à la façon dont la symétrie d'un cycle aromatique est brisée. Dans le cas de la bande D' la diffusion se fait sur la branche iLO et  $E = \hbar\nu_{rayleigh} \pm q_{LOr}$

### D.4) Bande 2D

L'intensité et la forme de la bande 2D ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) dépend de la présence d'un ordre à longue distance et peut être utilisée pour faire la différence entre le graphite et un graphène de quelques couches en empilement AB. Historiquement, cette bande était aussi utilisée pour caractériser le nombre de couches de graphène. Cependant, il existe un certain angle dit magique pour l'orientation relative des couches qui conduit à la formation de motifs de moirage et une forte augmentation de l'intensité de la bande 2D qui n'est pas directement reliée au nombre de couches. Cette approche doit donc être utilisée avec précaution. Actuellement, avec l'ingénierie des 2D, après les bi-couches [10], les tri-couches de graphène ABC et ABA ont des signatures Raman différentes, mais aussi des propriétés électriques particulièrement intéressantes pour les physiciens (supraconductivité de la tri-couche ABC sur BN). [11] La forme de cette bande étant liée à la structure électronique, elle est devenue un objet d'étude à part entière [11]. La bande 2D, aussi appelée G' suit un processus similaire à la bande D sur 2 phonons,  $E = \hbar\nu_{rayleigh} \pm 2q_r$ . Dans le cas du graphène, la symétrie de la première zone de Brillouin autorise la présence de processus toujours du 4<sup>ème</sup> ordre. Dans ce cas après la création de la paire électron-trou. L'électron et le trou sont diffusés tous les 2 dans des directions opposées avant recombinaison. Il n'y a pas besoin de défaut et cette bande est donc toujours présente si la structure de bande électronique n'est pas trop perturbée.



**Figure 5 :** Représentation schématique des processus de diffusion menant à l'apparition des bandes G, D et D' autour du point K dans le graphène. Les croix représentent les interactions sur phonon, les cercles vides les interactions sur défauts, les cercles pleins la création/annihilation d'une paire électron-trou par un photon. Les flèches ondulées représentent les photons incidents et réfléchis, les flèches courbées les électrons et les trous, les flèches droites les phonons.

#### D.5) Spectroscopie Raman appliquée aux nanotubes de carbone

La spectroscopie Raman est une méthode essentielle pour la caractérisation des nanotubes de carbone. Le spectre Raman permet d'obtenir des informations sur l'orientation générale des nanotubes, leur chiralité, la densité de défauts, la présence d'impuretés ou leur nature semi-conductrice ou métallique.

La bande G du graphite est séparée en deux modes distincts dans le cas des nanotubes. Un mode  $G^+$  associé à des oscillations dans la direction de l'axe du tube et un mode  $G^-$  associé à des vibrations dans la direction orthogonale à l'axe du tube dans le cas de nanotubes semi-conducteurs. Pour les nanotubes métalliques, le couplage électron-phonon inverse cette attribution [12]. Pour les nanotubes semi-conducteurs, cette séparation est induite par la quantification des fonctions d'ondes électroniques dans la direction parallèle à l'axe du tube. La bande  $G^+$  est statique alors que les propriétés de la bande  $G^-$  dépendent de la courbure de la surface du tube. Expérimentalement, pour des DWCNT, on observe une diminution de la fréquence du mode  $G^-$  inversement proportionnelle au diamètre du tube. De plus, la bande  $G^-$  possède un profil Lorentzien dans le cas où le tube est semi-conducteur et un profil Fano dans le cas où le tube est métallique. Ceci peut être compris en termes de couplage entre le continuum électronique et la valeur énergétique discrète du phonon.

Le spectre Raman des nanotubes est sensible à l'orientation de la polarisation de la lumière incidente relativement à l'axe des tubes. L'intensité de la bande G quand la polarisation incidente est parallèle à l'axe du tube est maximum et elle est minimum pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du tube. On peut donc mesurer l'orientation moyenne des nanotubes selon la façon dont l'intensité varie en fonction de la polarisation.

La bande D suit les mêmes tendances dans le cas des nanotubes et dans le cas du graphite ou du graphène. Mais expérimentalement, étant donné les procédés utilisés pour la synthèse des nanotubes, il n'est pas rare de trouver des traces de carbone amorphe. Il est alors nécessaire de décorrélérer la contribution du carbone amorphe à la bande D de celle des nanotubes.

## Références :

- [1] Haacke, G. (1976). *New figure of merit for transparent conductors*. *Journal of Applied Physics*, 47(9), 4086–4089. doi:10.1063/1.323240
- [2] Hu L. *et al.* Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks. *Nano letters* 4.12 (2004): 2513-2517.
- [3] Hayes, W., & Loudon, R. (2012). *Scattering of light by crystals*. Courier Corporation.
- [4] de Gennes, P. G. (1992). Pierre Curie et le rôle de la symétrie dans les lois physiques. *Simple Views on Condensed Matter*, 4, 394.
- [5] Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126-1130.
- [6] Reich, S., & Thomsen, C. (2004). Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2271-2288.
- [7] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics reports*, 409(2), 47-99.
- [8] Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2477-2512.
- [9] Lazzeri, M., & Mauri, F. (2006). Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Physical review letters*, 97(26), 266407.
- [10] Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1-2), 47-57.
- [11] Chen, G., Jiang, L., Wu, S., Lyu, B., Li, H., Chittari, B. L., Watanabe, K., Taniguchi, T., Shi, Z., Jung, J. Zhang Y., Wang, F. (2019). Evidence of a gate-tunable Mott insulator in a trilayer graphene moiré superlattice. *Nature Physics*, 15(3), 237.
- [12] Lazzeri, M., Piscanec, S., Mauri, F., Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2006). Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Physical review B*, 73(15), 155426.

# Partie III : Fabrication et caractérisation

## **1) Fabrication de films fin de nanotubes**

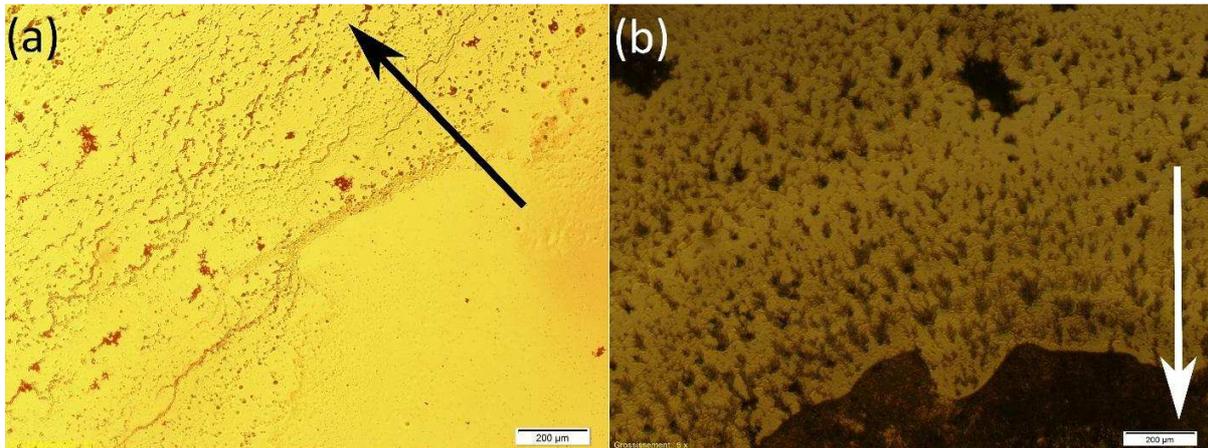
Parmi les différentes routes permettant la fabrication de couches composites fines développées plus haut, les méthodes par imprégnation de couches de nanotubes sont les plus adaptées à la fabrication de composites fonctionnels. La plupart des méthodes reposent sur l'utilisation d'un solvant, la polymérisation in-situ ou une combinaison des deux pour contrôler la viscosité du mélange et optimiser la pénétration du polymère dans le film de nanotubes. Une dernière voie moins explorée développée par E. Pavlenko *et al.* [1] au CEMES consiste à fabriquer des couches fines de composites par diffusion thermique de nanotubes déposés à la surface d'un polymère. Un protocole de fabrication expérimental a été développé pour une application avec du poly-éther-éther cétone. Celle-ci repose sur le dépôt goutte à goutte de dispersion de NMP/MWCNT à haute concentration à la surface du polymère suivi d'un recuit au-dessus du point de fusion du polymère après évaporation du solvant. Après recuit, on observe une imprégnation du film de nanotubes par le polymère et la formation d'une couche fine de nano-composite présentant une épaisseur moyenne d'un micromètre et une concentration élevée en nanotubes à la surface du polymère. La couche fabriquée est opaque et présente une résistivité de l'ordre de la dizaine de kOhm. Les nanotubes sont alignés préférentiellement dans la direction parallèle à la surface et on peut observer la présence d'un front de pénétration à l'interface entre la couche fine nano-composite et le polymère. Cependant, le dépôt goutte à goutte de la dispersion de nanotubes limite l'homogénéité des films de nanotubes fabriqués avant imprégnation. Le NMP possède une pression vapeur très faible et une température d'ébullition située autour de 150 °C et est très efficace pour solvater certains polymères. En conséquence la présence de NMP résiduel dans les couches de composites fabriqués peut dégrader les propriétés électriques et mécaniques des films fabriqués de façon imprédictible. L'utilisation de dispersion de nanotubes dans des solvants présentant une pression vapeur plus élevée et une affinité générale plus faible pour le polymère que le NMP doit permettre de mieux contrôler les propriétés des couches fines nano-composites fabriquées ainsi que d'accélérer le processus de fabrication. La recherche d'un procédé de fabrication rapide permettant la réalisation de couches fines de nanotubes homogènes sur des surfaces de quelques centimètres carrés permet d'envisager plusieurs possibilités d'utilisation telle que la fabrication de capteur de contraintes ou d'espèces chimiques, de bouclier électromagnétique ou encore de procédé de réparation pour la surface de nano-composites structurels.

Afin de réaliser les films de nanotubes de carbone, plusieurs méthodes ont été explorées pour remplacer le dépôt goutte à goutte utilisé précédemment. La difficulté principale étant d'inhiber la ré-agglomération des nanotubes dans la dispersion et après transfert lors de l'évaporation du solvant afin d'obtenir un dépôt le plus homogène possible.

### **A) Evaporation de gouttes**

La première méthode repose sur la réalisation de dépôts par évaporation directe de gouttes de solvant/MWCNT déposé sur un substrat tel qu'utilisé précédemment en considérant des solvants plus adaptés au polymère. Pour tous les solvants utilisés (acétone, éthanol, méthanol, chloroforme, eau distillée), on voit apparaître des dépôts de type taches de café à la surface du substrat après évaporation du solvant [2]. La structure des dépôts obtenus est influencée par le solvant utilisé, la concentration initiale de la dispersion en nanotubes ainsi que la tension de surface du substrat utilisé. Le dépôt de nanotubes agglomérés en périphérie de la goutte lors de l'évaporation du solvant s'explique par le mécanisme suivant. (1) l'évolution du front de récession de la goutte lors de l'évaporation du solvant est bloquée par la présence de nanotube adsorbé à la surface du substrat, ce qui force une diminution progressive de l'angle de contact de la goutte avec le substrat et provoque une augmentation de l'énergie de surface de

la goutte.(2) Quand l'augmentation de l'énergie de surface de la goutte compense la diminution d'énergie de surface associée au blocage de la goutte par la présence de nanotubes, le front de récession se déplace afin de minimiser l'énergie de sa surface . On observe alors un phénomène de glissement par à-coup associé à des dépôts successifs de nanotubes à la surface du polymère généralement alignés dans la direction parallèle au front de récession de la goutte. Ce phénomène est clairement observable sur la figure 1.a pour des dispersions dans de l'acétone. Simultanément, on observe une ré-agglomération progressive des nanotubes dans la phase liquide lors de l'évaporation. Celle-ci pourrait être due à la variation de vitesse d'évaporation entre la périphérie et le centre de la goutte (effet Marangoni).



**Figure 1 :** Motifs formés par les nanotubes lors de l'évaporation d'une goutte de solution contenant des MWCNT sur lame de verre. (a) acétone et (b) chloroforme. La flèche pointe dans la direction de récession du ménisque lors de l'évaporation de la goutte.

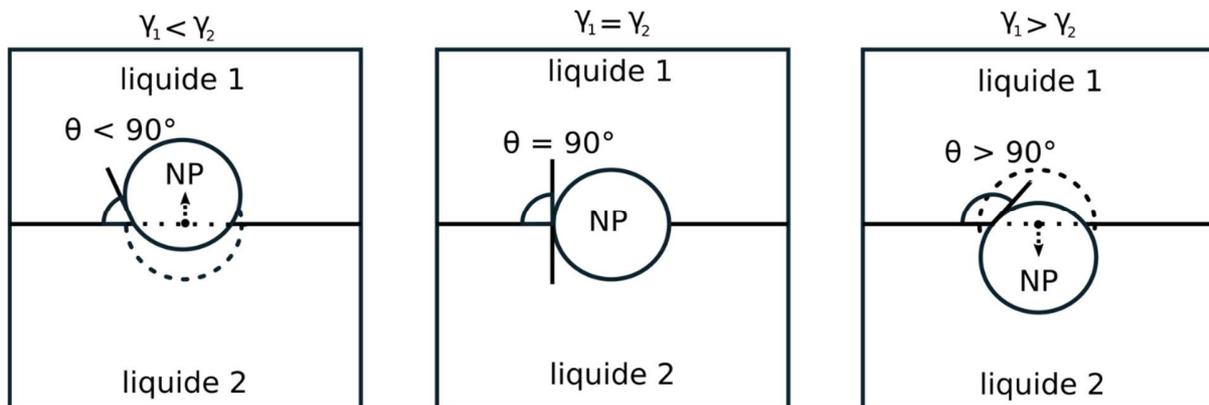
La figure 1.b présente le type de motifs obtenus à partir de dispersion dans du chloroforme, la structure des agglomérats est différente de celle observée dans le cas de l'acétone. Pour l'acétone, les motifs sont composés de micro-agglomérats de quelques micromètres de diamètre intégrés dans une structure resserrée assimilable à des agglomérats de diamètre de quelques dizaines de micromètres. Pour le chloroforme, les dépôts obtenus sont composés d'agglomérats continus de quelques dizaines de micromètres étalés sur le substrat dans une morphologie dendritique. Contrairement à l'acétone, les dépôts obtenus sont alignés préférentiellement dans la direction parallèle au front de récession. Les dépôts obtenus sont hétérogènes dans les deux cas de figures considérés ici.

L'évaporation dans une atmosphère contrôlée en termes de composition et de température permet un meilleur contrôle de la morphologie des dépôts lors de l'évaporation. Néanmoins, la fabrication de couches homogènes sur des échelles supérieures aux centimètres reste problématique et la surface du substrat doit être traitée afin d'assurer un mouillage complet du substrat et une couverture continue de la surface par la dispersion de nanotubes. L'utilisation d'un gradient de température entre le centre de la goutte et sa périphérie peut forcer une évaporation plus importante en son centre, ainsi que la formation d'un dépôt de nano-objet depuis le centre vers la périphérie. Ceci empêche le blocage du front de la goutte par la présence de nano-objets adsorbés à la surface du substrat. Ce procédé d'assemblage est connu sous le nom d'assemblage convectif et permet la réalisation de dépôts ordonnés d'épaisseurs variables de différents types de nano-objets de faible diamètre [3] (nanoparticules, virus, bactéries, nano-cristal).

## **B) Synthèse à l'interface entre deux liquides**

L'utilisation de l'interface entre deux liquides afin de fabriquer des structures intégrant des différents types de nano-objets a été largement explorée dans la littérature. Un système composé de deux liquides non-miscible peut exister sous différents états. A l'équilibre thermodynamique, le système présente deux phases séparées. Après agitation mécanique, on observe la formation d'une émulsion. La structure de l'émulsion obtenue dépend alors de la fraction de volume relative des différents liquides en présence. Le liquide ayant la fraction de volume majoritaire présente une phase continue dans laquelle est intégré le liquide présent en fraction de volume minoritaire sous forme de gouttes de taille variable. La quantité d'énergie cédée au système lors de la phase d'émulsification influence directement la taille des gouttes intégrées dans la phase continue [4, 5]. En absence d'agent stabilisant à l'interface entre les deux phases ou d'un apport d'énergie continue, les émulsions sont intrinsèquement instables et tendent à retourner vers un état présentant deux phases séparées sur des périodes variables. Ce changement est associé à la minimisation de la surface de contact entre les deux liquides à volume total constant et à la diminution d'énergie interne associée.

L'intercalation de nano-objet ou de molécules (surfactant) à l'interface entre deux liquides non miscibles permet d'augmenter la stabilité de l'interface entre les deux liquides en réduisant leur surface de contact commune [6]. La variation d'énergie interne associée peut être obtenue, en première approximation, sur la base d'argument géométrique simple. Il suffit de considérer, pour une interface plane, la variation de la surface de contact entre les deux liquides en fonction de la distance de la nanoparticule à l'interface et de la géométrie de la nanoparticule (figure 2). Pour une nanoparticule de volume fixé, l'énergie diminue selon qu'on considère respectivement un objet sphérique, tubulaire ou planaire. La position de la nanoparticule relativement à l'interface est déterminée par le rapport des tensions de surface entre les deux liquides. La diminution d'énergie associée à l'intercalation des nanoparticules à l'interface est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à l'énergie associée aux fluctuations thermiques à température ambiante ( $E=k_bT$ ), l'intercalation de nanoparticules à l'interface entre deux liquides permet donc la fabrication d'émulsion présentant une stabilité plus élevée dans le temps.



**Figure 2 :** Différentes configurations possibles pour un objet à l'interface entre deux liquides selon le rapport des tensions de surface des deux liquides. Dans le cas de l'eau et du chloroforme, l'énergie de surface plus élevée du chloroforme par rapport à l'eau induit un déplacement de la nanoparticule vers l'eau.

L'utilisation d'agents stabilisants (nano-particules ou surfactants) peut fortement modifier la morphologie des émulsions obtenues et stabiliser la fraction de volume liquide majoritaire comme phase

discontinue si sa viscosité est suffisamment élevée (phénomène utilisé pour réduire la viscosité d'émulsion de pétrole en solution aqueuse et faciliter son transport par exemple).

Après fabrication du film, plusieurs méthodes, que nous détaillerons dans les parties suivantes, permettent son transfert sur substrat. Le transfert peut se faire verticalement ou horizontalement. Le substrat peut être approché de l'interface liquide-liquide par le haut ou par le bas. Le choix de la direction d'approche dépend des interactions entre les différents liquides traversés et le substrat. Si des molécules de solvant sont adsorbées à la surface du substrat lors de son immersion, la présence d'une fine couche de molécules adsorbées peut empêcher le transfert des couches de nanotubes depuis l'interface liquide-liquide vers la surface du substrat.

#### B.1) Dans un système à l'équilibre

Comme dit précédemment, l'adsorption de nano-objets à l'interface entre deux liquides non-miscibles est un phénomène présent dans la plupart des systèmes biphasiques dont une phase au moins intègre des nano-objets. Ce phénomène peut être exploité afin de fabriquer des films fins de nano-objets. La formation de film peut s'opérer sur différentes interfaces du système considéré (liquide/liquide, liquide/air et liquide/solide) selon les rapports de tension interfaciale entre le contenant, les liquides en présence et les nano-objets utilisés.

Comme dit dans la section matériaux, les nanotubes utilisés forment des dispersions stables à concentration relativement élevée (0,1 wt %) dans le chloroforme. Il est donc intéressant d'étudier le comportement des nanotubes à l'interface entre les deux liquides ainsi que la possibilité de former des films fins à l'interface entre la dispersion de chloroforme et de l'eau distillée. Dans le cas d'un système biphasique ou d'une émulsion réalisée à partir d'eau distillée et d'une dispersion de nanotubes dans du chloroforme, étant donnée la différence de tension de surface entre l'eau et le chloroforme les nanotubes sont adsorbés du côté chloroforme de l'interface avec un angle de contact supérieur à 90° (figure 2).

Un premier essai a été réalisé en déposant 0,5 mL d'une dispersion de MWCNT/chloroforme haute concentration au fond d'une fiole par-dessus laquelle on vient déposer 3 mL d'eau distillée. Un fragment de lame de verre est alors introduit verticalement dans la solution par le haut à l'aide d'une pince jusqu'à être partiellement immergée dans la dispersion de chloroforme puis retirée. L'observation des fragments de lame de verre au microscope optique ne permet pas de mettre en évidence la présence de fragments de films ou d'agglomérats visibles de nanotubes à leur surface.

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer l'absence de film visible sur le fragment de lame de verre. (1) Etant donnée la différence de tension de surface entre l'eau et le chloroforme, la surface de contact entre la lame de verre et les nanotubes est limitée lors d'une approche à travers la phase aqueuse. (2) La présence de groupe polaire à la surface de la lame de verre peut forcer l'adsorption d'une fine couche d'eau à la surface lors du transfert, ce qui empêche le contact entre le réseau de nanotubes et la lame de verre à l'interface. (3) Le réseau de film de nanotube déposé à la surface de la lame de verre est trop fin ou trop fragmenté pour une observation au microscope optique ou à l'œil nu. De plus l'opacité de la dispersion de chloroforme empêche l'observation visuelle de la formation de film à l'interface.

Un second essai a été réalisé en utilisant une solution moins opaque et en considérant l'utilisation d'un solvant afin de déstabiliser l'interface entre les deux films dans l'idée d'accélérer l'adsorption de particule à l'interface et la formation de film en suivant l'idée développée par J. Matsui *et al.* [7]. 0,5 mL de MWCNT dispersés dans du chloroforme à une concentration approximative de 0,02 wt% sont déposés au fond d'une fiole puis recouvert de 3 mL d'eau distillée. Une faible quantité d'acétone est alors transférée à l'aide d'une pipette directement dans la dispersion de nanotubes. Directement après injection, le système est fortement perturbé et la délimitation de l'interface entre les deux liquides n'est

plus clairement visible. Dans le même temps, on observe l'apparition de structures dans un volume situé autour de la position initiale de l'interface. Après quelques secondes, l'interface entre les deux liquides réapparaît. Les structures s'alignent alors sur l'interface. On observe alors une mobilité importante de ces structures le long de l'interface et l'apparition progressive de structures assimilables à des fragments de film résultant probablement de la coalescence des agglomérats à l'interface. En répétant le processus d'injection de l'acétone dans la dispersion de nanotubes, des agglomérats supplémentaires sont adsorbés aux interfaces liquide-liquide et liquide-solide en contact direct avec la dispersion de nanotubes. En répétant le processus d'injection plusieurs fois, on finit par obtenir un film continu tel que celui montré sur la figure 3. La suppression temporaire de l'interface peut s'expliquer en considérant la variation de miscibilité de l'eau dans la solution chloroforme/acétone et du chloroforme dans la solution eau/acétone directement après injection de l'acétone. La mobilité des structures à l'interface entre les deux liquides après sa reformation pourrait être due à un effet Marangoni associé à la diffusion de l'acétone dans la phase aqueuse et au gradient de tension de surface associé. Un essai de transfert sur un fragment de lame de verre a été réalisé de la même façon que précédemment en approchant le fragment de verre verticalement dans la fiole depuis la surface mais aucun dépôt n'est visible sur la lame de verre après transfert. En considérant la figure 3, on peut observer que l'interface liquide-liquide présente une courbure continue de sa surface, ce qui tend à minimiser la surface de contact avec la fiole en verre et pourrait être la résultante d'une affinité beaucoup plus faible du film interfacial fabriqué pour le contenant en verre que pour la solution eau/acétone. Dans le même temps, le verre étant polaire, la formation d'une couche fine de nanotube en contact direct avec sa surface n'est pas favorable en considérant les interactions électrostatiques et les forces de van der Waals.



**Figure 3 :** Synthèse d'un film à l'interface entre l'eau distillée et la dispersion MWCNT/chloroforme après introduction d'une goutte d'acétone dans la phase inférieure.

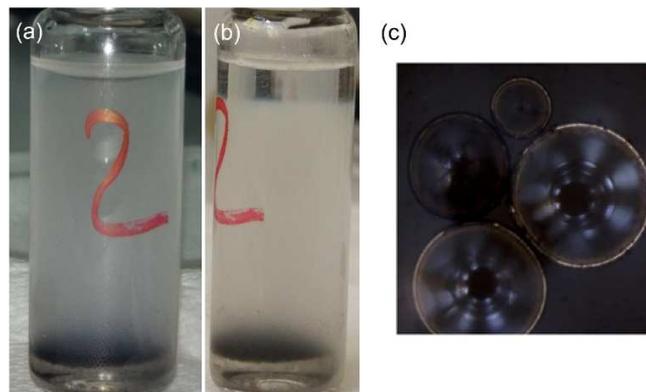
### B.2) Dans une émulsion

L'application de contraintes mécaniques à un système biphasique conduit à la formation d'une émulsion dont la structure dépend des fractions de volume des deux liquides et de l'énergie cédée au système. En présence de nanoparticules, ce comportement est modifié selon les affinités relatives des nanoparticules avec les deux phases liquides. Les émulsions stabilisées par l'utilisation de nanoparticules sont appelées émulsions de Pickering. Lors de la fabrication d'émulsions de Pickering avec des nanotubes de carbones, si ceux-ci sont initialement dispersés dans une des phases, ils s'alignent préférentiellement dans la direction parallèle à l'interface entre les deux liquides [8,9]. Si les nanotubes ne peuvent être dispersés dans aucun des deux liquides, l'émulsion est stabilisée par la présence d'agglomérats de nanotubes sans orientation définie aux interfaces [10]. La stabilisation de l'interface par les nanotubes est suffisante pour inhiber complètement l'inversion de phase normalement observée pour des fractions de volumes de 50% [11].

Les émulsions ont été fabriquées en préparant un système biphasique contenant 90 vol % d'eau et 10 vol % de dispersion de chloroforme. Le système transféré dans une fiole est placé dans un bain à ultrasons 15 minutes à une puissance de 150 W et 21 °C afin de former l'émulsion telle que montrée sur la figure 4.a. L'émulsion est composée de 3 phases superposées. De bas en haut : une phase transparente sans nano-objet, une macro-émulsion opaque composée de gouttes de quelques centaines de micromètres de dispersion de nanotubes / chloroforme insérées dans une phase aqueuse en une structure resserrée, et une micro émulsion blanchâtre composée de gouttes de diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$  (figure 4.c).

Après retrait de l'émulsion du bain de sonication, on dépose deux gouttes d'acétone à la surface du liquide, ce qui inhibe le changement de couleur au voisinage de la surface, tel que montré sur la figure 4.b. L'ajout d'acétone supplémentaire permet de libérer plus de structure à la surface du liquide jusqu'à formation d'un film continu à la surface.

Une image en microscopie optique de la surface de la phase supérieure en contact avec l'air est montrée sur la figure 4.c et permet de confirmer que la couleur blanchâtre est bien due à la présence de microgouttes et non à une dispersion colloïdale. Suite à l'introduction de l'acétone à la surface, on observe par réflexion lumineuse l'apparition de structures microscopiques à la surface du liquide. L'ajout de gouttes d'acétone supplémentaires permet l'apparition d'un nombre plus important de structure à la surface ainsi que la coalescence de ces structures sous formes de dendrites puis sous forme de films continus telles que montrées sur la figure 5.



**Figure 4 :** Emulsion d'une dispersion de chloroforme/nanotube multi-parois dans de l'eau. (a) après 15 minutes de sonication à 150 W, (b) après sonication et transfert de deux gouttes d'acétone à la surface. (c) image en microscopie optique de micro-gouttes à la surface de l'émulsion.



**Figure 5 :** Films formés à la surface de l'émulsion après intégration de différentes quantités d'acétone.

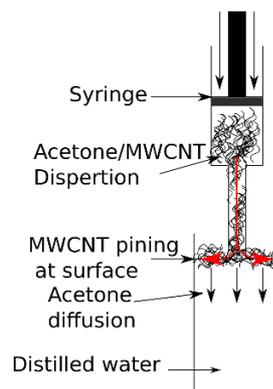
### **C) Synthèse à l'interface air-liquide**

La fabrication de films fins de nanotubes à la surface de liquide par des méthodes de type Langmuir-Blodgett a été explorée par plusieurs groupes de recherches [12-14]. Le principe de base consiste à transférer une dispersion de nanotubes à la surface de l'eau. La nature hydrophobe des nanotubes en l'absence de défaut les bloque à la surface. Le transfert des nanotubes à la surface peut se faire de façon continue ou goutte à goutte. La plupart des recherches présentes dans la littérature reposent sur un transfert de la dispersion goutte à goutte à la surface de l'eau. Dans ce cas, le déplacement des nanotubes depuis le point d'injection de la dispersion de nanotube vers la périphérie s'explique par la différence de concentration et de tension de surface entre le centre et la périphérie et son évolution au cours du temps (régime transitoire). Dans le cas d'un transfert effectué de manière continue, la variation de concentration en acétone en s'éloignant du point d'injection est constante au cours du temps.

L'utilisation d'une méthode de transfert goutte à goutte implique généralement l'utilisation de seringues de faible diamètre. Le passage de la dispersion de nanotubes à travers cette géométrie confinée peut forcer la réagglomération des nanotubes, l'amplitude de la réagglomération étant alors proportionnelle au temps de résidence de la dispersion dans la seringue. Afin de tester cette hypothèse, deux films ont été réalisés à partir de la même solution en considérant une aiguille de faible diamètre ainsi qu'un tuyau en plastique de diamètre moyen 1 mm résistant à l'acétone. Une observation de la surface des films fabriqués sur lame de verre au microscope optique permet de voir que la taille moyenne des agglomérats est plus faible dans le cas du transfert à travers le tuyau. Plusieurs géométries ont été testées pour le contenant, l'utilisation de géométrie carrée, ou rectangulaire présentant des angles bloque le déplacement des nanotubes. On observe alors la formation d'un film de nanotubes depuis un des angles vers le point d'injection (figure 6). Dans le cas de contenant de faible profondeur, la présence de flux de liquides entre la surface et le fond déstabilise la structure du film formé à la surface. En conséquence la synthèse des films fabriqués par la suite est faite dans un bécher rond de profondeur supérieur à 4 cm. La dispersion est transférée de manière continue à l'aide d'une seringue à travers un tuyau de diamètre 1mm. La distance entre l'extrémité du tuyau et la surface du liquide est inférieure à 2 mm tout en empêchant le contact direct avec la surface du liquide, ce qui permet la formation d'un pont liquide continu avec la surface lors du transfert de la dispersion et limite la perturbation de la surface du liquide. Un schéma de principe du système utilisé pour la synthèse des films est présenté sur la figure 7.



**Figure 6 :** Formation d'un film dans un contenant rectangulaire de faible profondeur obtenu par transfert d'une dispersion de chloroforme au centre du contenant.

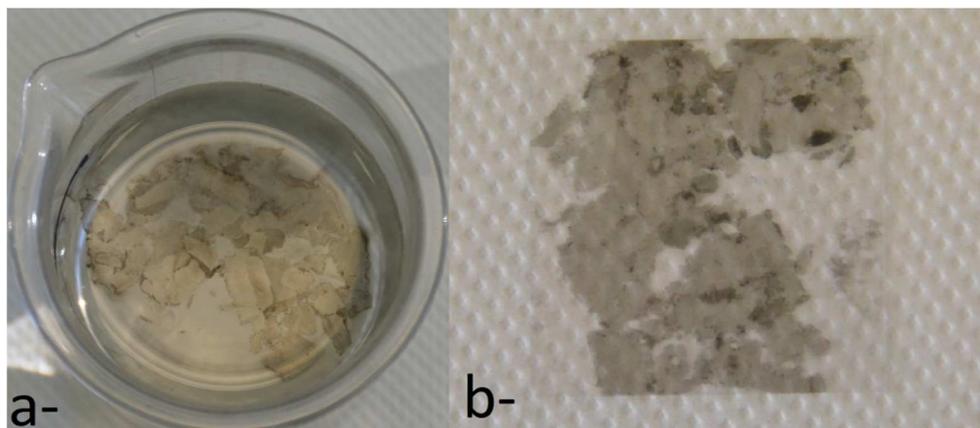


**Figure 7 :** Schéma de principe du système utilisé pour la synthèse de film.

Afin d'optimiser l'homogénéité du film fabriqué, plusieurs stratégies ont été mises en œuvre. Le suivi du recouvrement de la surface et de son homogénéité a été obtenu en faisant varier la concentration des MWCNT dans la dispersion, le volume d'eau initial, et le volume de dispersion transféré à la surface de l'eau. Le transfert de la dispersion à des débits supérieurs à 0,02 mL/s entraîne une agglomération le long de la périphérie du bûcher ainsi que la dispersion d'une partie des MWCNT dans le volume de la solution, ce qui limite la localisation des MWCNT à la surface du liquide. Le transfert doit donc être effectué à un débit moyen de 1 mL/min.

Lorsque la vitesse de transfert augmente, l'accumulation des agglomérats se produit dans la périphérie de la surface ; le film croît alors du bord du bûcher vers le centre. L'accélération dans la formation des agglomérats peut engendrer la compression du film contre les bords du bûcher et conduit à des films plus denses et opaques, avec une structure fragmentée qui est préjudiciable à l'optimisation des propriétés électroniques.

A très faible débit, la déformation de la surface du liquide au voisinage des agglomérats peut engendrer une ré-agglomération directement dans la zone de transfert dans le cas où les déplacements des agglomérats sont suffisamment faibles pour que la distance moyenne entre deux agglomérats à la surface de l'eau distillée soit inférieure à la longueur de déformation du liquide près de l'agglomérat. On observe alors la croissance du film depuis le centre du bûcher vers le bord. Les films réalisés de cette façon sont très fragiles et ont tendance à se fragmenter lors du transfert sur substrat (Figure 8.b). L'opacité des films fabriqués diminue avec la réduction du débit de transfert. Lorsque l'on ne transfère pas le film obtenu directement sur substrat et que la couverture de la surface n'est pas complète, on observe une augmentation de la couverture de la surface au cours du temps, ce qui se comprend en termes de diffusion sous l'influence du gradient de concentration entre les zones couvertes et non-couvertes. Les films obtenus de cette façon sont quasiment invisibles à l'œil nu. (Figure 9)



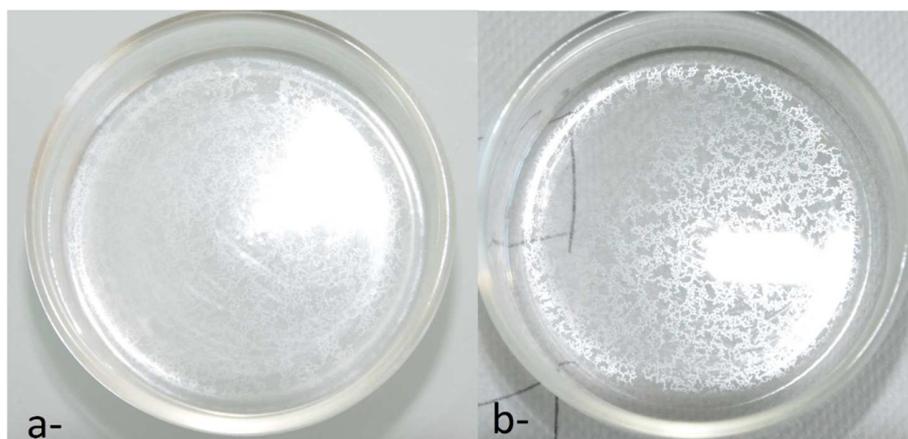
**Figure 8 :** Films fabriqués à une concentration comprise entre 0,1 et 0,5 wt%. (a) avant transfert sur lame de verre et (b) après transfert sur lame de verre de 5,75 cm<sup>2</sup>



**Figure 9 :** Film de MWCNT continu obtenu en diminuant la surface accessible à volume de solution transférée et volume d'eau distillée constant.

#### **D) Optimisation du procédé de fabrication et transfert des films**

La morphologie des films fabriqués dépend des paramètres suivants : la vitesse de transfert, la concentration en MWCNT, le volume transféré, le volume d'eau distillée et le rapport d'aspect du contenant. Afin de faciliter l'étude du phénomène, la quantité de dispersion transférée est gardée constante (1 ml) ainsi que le volume d'eau utilisée (50 ml). De plus, les films sont réalisés dans 2 béchers de rapport d'aspect différents afin de faire varier la surface accessible (14,5 cm<sup>2</sup> pour le premier bécher et 25,5 cm<sup>2</sup> pour le second). On observe alors deux tendances : à faible concentration (<0,1wt%) et volume transféré constant, les films fabriqués dans le bécher avec la surface accessible large présentent une structure dendritique (Figure 10) alors que dans le bécher avec la surface accessible réduite le film adopte une structure quasi continue (figure 9). Si l'on transfère une solution à concentration plus importante (~0,5 wt %) on observe l'apparition de fragments plus larges (quelques mm<sup>2</sup>) présentant une opacité plus importante. Cependant la rigidité de ces fragments altère la structure du film formé : celui-ci est composé de morceaux de fragments dont les bords sont visibles et se superposent (Figure 8).

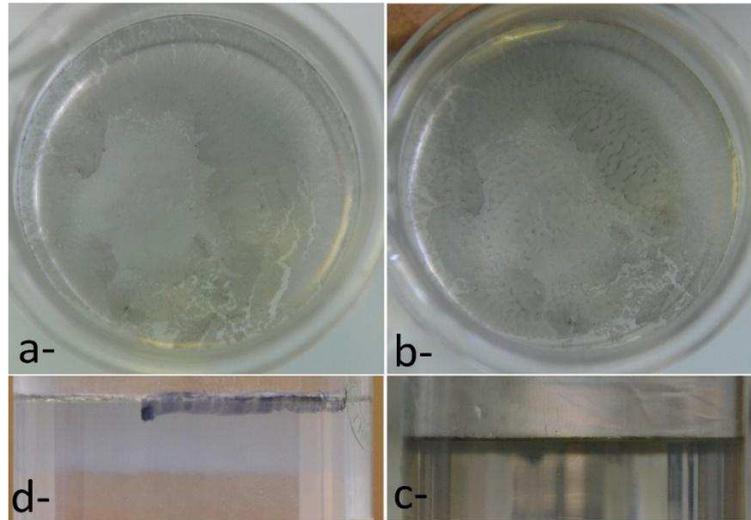


**Figure 10 :** Deux films dendritiques présentant différentes structurations. Les deux films ont été obtenus en transférant 1ml de solution à la surface de 50mL d'eau distillée. La surface accessible est de 25,5 cm<sup>2</sup>. La concentration de la solution pour les deux films est inférieure à 0,005 wt %.

La croissance macroscopique du film s'effectue donc par coagulation de fragments microscopiques qui se forment spontanément lors du transfert de la dispersion à la surface de l'eau distillée.

Lorsque la quantité de solution transférée dépasse un volume critique, fonction de la surface accessible et approximativement égal à 1mL dans le cas du couple eau distillée/acétone, on observe la formation de films fragmentaires superposés (Figure 11.a et 11.b) suivie du développement progressif d'une phase trouble (turbide) d'opacité variable localisée directement sous la surface (Figure 11.c et 11.d). Lors du développement de la phase trouble, on observe l'apparition de déformations sur la surface (Figure 11.b) associées à la diffusion de la phase trouble. Les films fabriqués de cette façon présentent une structure fortement désordonnée lorsqu'ils sont transférés sur un substrat avec une couverture discontinue de la surface et l'apparition d'empilements locaux.

La formation de la phase trouble peut être attribuée à l'accumulation d'une partie de l'acétone sur une distance de quelques cm sous la surface étant donné le faible débit lors du transfert de la solution d'acétone/MWCNT combiné à la diffusion d'impuretés depuis la couche de MWCNT. La phase trouble diffuse dans le volume grâce au gradient de température induit par la large plage d'absorption optique des objets présents dans la phase trouble. L'introduction d'un gradient de température supplémentaire dans la solution permet d'accélérer la diffusion de la phase trouble dans l'eau distillée. La présence d'une phase trouble est habituellement associée à la présence d'émulsion ou de particules colloïdales. L'observation au microscope optique de gouttes de la phase trouble déposées sur lame de verre montre la présence de structure sphérique semblable à des microgouttes dispersées dans l'eau distillée. Ces structures ne sont à l'origine pas présentes dans la dispersion d'acétone/MWCNT, dans l'eau distillée ou lorsque ces deux composants sont mélangés. Elles résultent donc de l'interaction entre l'acétone, l'eau distillée et les objets diffusés depuis la couche de MWCNT.

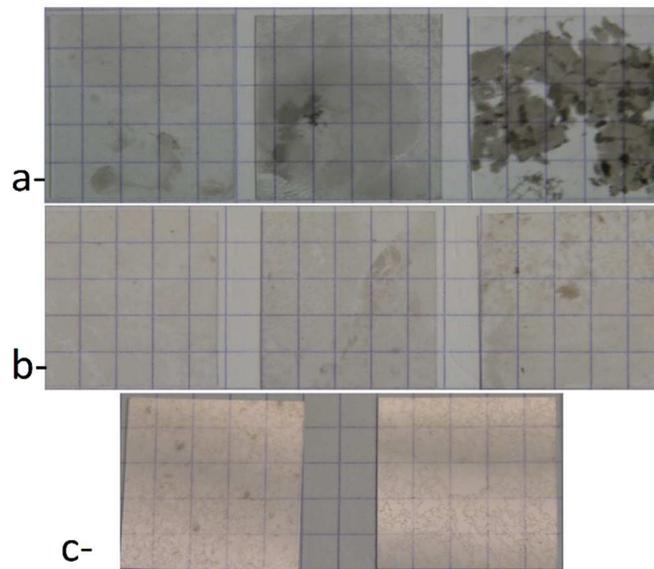


**Figure 11 :** Evolution structurelle d'un film obtenu avec 2mL de solution à concentration de NTC entre 0,05 et 0,1 wt%. **(a)** Directement après la fin du transfert de la solution, on observe la présence de domaines d'opacité différente au centre et sur la périphérie du bécher. **(b)** même solution 12 minutes après la fin du transfert, on observe l'apparition de ligne d'opacité supérieure à la moyenne serpentant à la surface accompagnée du développement de la phase trouble**(c)**. **(d)** phase trouble après 1h.

Réduire la surface accessible au film de nanotubes à volume d'eau distillée et volume de solution de MWCNT/acétone constants permet de contrôler la morphologie du film. En passant d'une surface accessible de 25,5 cm<sup>2</sup> à 14,5 cm<sup>2</sup>, on observe la formation d'un film continu. Cependant la rigidité des fragments de films épais ne permet pas de fabriquer un film continu homogène à l'aide de solution à une concentration supérieure à 0,1 wt %. Les films fabriqués présentent donc une très faible opacité et sont quasiment invisibles à l'œil nu en observation directe. La Figure 9 a donc été obtenue en tirant partie de la réflexion de la lumière à la surface du film. Le blanchissement de la surface provient d'un effet de moyenne induit par la distribution de taille et d'orientation des agglomérats de nanotubes à la surface du liquide.

Les films ainsi fabriqués peuvent être transférés facilement sur des lames de verre par contact mécanique horizontal avec la surface. Dans le cas de film continu d'opacité faible, il est nécessaire de faire attention à l'angle de retrait de la lame de verre afin de ne pas fragmenter le film lors du transfert. La figure 12 présente plusieurs morphologies de films transférés selon différentes conditions. Sur la figure 12.a on peut observer l'augmentation progressive de l'opacité du film en fonction de la concentration de la solution pour les échantillons de gauche et du centre. Dans l'échantillon de droite, la rigidité des fragments empêche la formation d'un film continu. On peut remarquer une augmentation progressive de l'inhomogénéité macroscopique du film lorsque la concentration augmente. La figure 12.b présente 3 films fabriqués à partir des mêmes paramètres initiaux. On observe des changements de morphologie entre les trois échantillons qui sont induits par de légères variations de positionnement de la seringue, du débit de transfert et de la distance entre la seringue et la surface du liquide.

La figure 12.c présente deux films dendritiques obtenus dans des conditions expérimentales équivalentes. En comparaison avec la figure 12.a et 12.b, on peut observer que la morphologie de ces films est beaucoup moins sensible aux conditions initiales que les films de MWCNT continus à cause de la surface de contact limitée.



**Figure 12 :** (a) A gauche et au milieu : films obtenus à partir de solutions à une concentration comprise entre 0,01 et 0,05 wt%. A droite : film obtenu à partir d'une solution de concentration supérieure à 0,1 wt%. (b) 3 films continus réalisés à partir de mêmes conditions initiales et une concentration comprise entre 0,005 et 0,01 wt%. (c) films dendritiques obtenus dans les mêmes conditions expérimentales avec des solutions de concentration inférieure à 0,005 wt%

En conclusion, nous avons étudié plusieurs procédés de fabrication de film fin adapté depuis la littérature aux propriétés des nanotubes utilisés (nanotubes de carbone multi-parois oxydés). Les procédés de fabrication étudiés sont simples et ne nécessitent pas d'équipement spécifique pour une fabrication à l'échelle du laboratoire. La différence principale entre les films synthétisés à l'interface entre deux liquides et les films synthétisés à l'interface air-liquide vient du fait qu'il est nécessaire de tenir compte des interactions entre les divers liquides en présence et le substrat sur lequel le film doit être déposé dans le premier cas. L'immersion des échantillons dans la phase inférieure afin de procéder au transfert du film lors du passage du substrat à travers l'interface présente une alternative intéressante. Elle nécessite cependant la fabrication d'une nacelle ou d'un système permettant l'insertion et le retrait facile de l'échantillon de manière répétable. De plus, dans le cas de la synthèse entre deux liquides, le substrat étant alors immergé directement dans la dispersion de nanotubes, on peut avoir formation graduelle d'un film à la surface de l'échantillon selon le temps passé dans la dispersion et une altération des propriétés de surface du polymère par le solvant. En conséquence, les films de nanotubes fabriqués dans le but d'une intégration dans un composites sont transférés par contact horizontal depuis la phase gazeuse (atmosphère ambiante). Le film de PEEK est contacté à l'aide d'une bande adhésive collé sur sa face arrière et est approché de la surface du système à faible vitesse (de l'ordre du millimètre par seconde) en essayant de maintenir une orientation parallèle entre le film et la surface du liquide. On peut remarquer que la différence de tension de surface entre le substrat et les différents liquides en présence peut être exploitée en utilisant des substrats fonctionnalisés avec des groupes hydrophiles afin de contrôler la forme du film transféré.

Une fois les films transférés sur substrat, ceux-ci sont traités afin de supprimer le maximum de solvant et d'humidité de leur surface. Pour les échantillons transférés sur PEEK, le solvant est évaporé à température ambiante sous vide afin de minimiser son impact sur la surface du composite. Pour les

échantillons transférés sur lame de verre, les échantillons sont chauffés dans un four à 70 °C ou sur une plaque chauffante à la même température durant une heure. A noter que pour les films transférés sur PEEK, les échantillons sont soumis à une seconde phase de dégazage lors de la mise sous vide du four avant le recuit des échantillons. On peut aussi réaliser des films d'opacité plus élevée en empilant successivement plusieurs couches fines de NTC, ce qui permet d'obtenir des couches épaisses possédant un coefficient de transmission moyen inférieur à  $T \sim 0,4$  par cette méthode. Les interactions entre couches lors des transferts successifs peuvent cependant empêcher l'adsorption de certaines zones du film de nanotubes nouvellement déposé à la surface, l'opacité de la couche fabriquée n'est alors pas constante en fonction de la position.

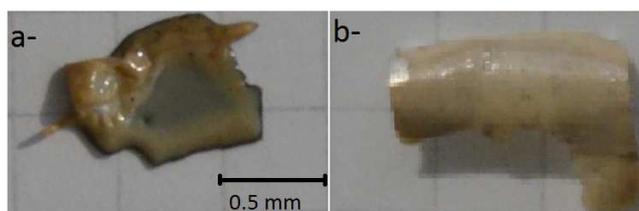
Nous avons démontré ici un procédé de synthèse de couches fines de nanotubes simple à mettre en œuvre, potentiellement adaptable à plusieurs couples de solvant selon les propriétés des tubes que l'on souhaite utiliser et permettant d'obtenir des couches d'opacité variable. De plus, la phase aqueuse permet la diffusion d'une partie des impuretés dans le volume, ce qui peut contribuer, dans une certaine proportion, à une augmentation des surfaces de contact entre les tubes et avec le milieu extérieur. Ce phénomène peut être bénéfique pour la fabrication de matériaux composites où l'on cherche à améliorer la surface d'interaction entre les NTC et le milieu extérieur.

Seules les tendances générales sont présentées. Cependant, comme le montre la figure 12, il est possible de contrôler la continuité du film sur des surfaces de quelques  $\text{cm}^2$ , son opacité et la distribution de taille des agglomérats, ce qui est suffisant si l'on s'intéresse aux propriétés macroscopiques du film.

L'utilisation d'une seringue à débit contrôlée, devrait permettre d'obtenir une meilleure répétabilité du procédé et devrait permettre de mieux comprendre comment sont reliés les paramètres initiaux à la morphologie finale du film fabriqué. Il devrait aussi être possible de contrôler la variation d'épaisseur du film en contrôlant le débit et la concentration en temps réel.

#### **E) recuit des films transférés sur PEEK**

Les échantillons sont recuits dans un four. A pression atmosphérique, la température mesurée au centre du four s'écarte de  $\pm 5^\circ\text{C}$  de la température mesurée par le thermocouple assurant l'asservissement de la température qui est lui placé à l'extérieur. Une première série d'échantillons a été réalisée sur une plage de température comprise entre 350 et 400 °C, soit une gamme de température de  $5^\circ\text{C}$  à  $55^\circ\text{C}$  au-dessus du point de fusion du PEEK qui est voisin de  $343^\circ\text{C}$ . On n'observe aucune altération de l'état de surface pour les échantillons recuits à  $350^\circ\text{C}$ . Pour les échantillons recuits à  $390^\circ\text{C}$ , le polymère adhère fortement au substrat utilisé (lame de verre ou graphite souple de marque Papyex) lors du recuit (figure 13). Dans ce cas, la déformation de la couche lors de la libération du substrat implique l'apparition de contraintes internes importantes. Un échantillon recuit une minute à  $360^\circ\text{C}$  met en évidence l'initiation du mouillage de la couche de MWCNT par le polymère. Ainsi, tant que la température interne du four est inférieure à  $360^\circ\text{C}$ , la durée de la rampe de montée en température n'influe pas sur la diffusion des MWCNT à travers la surface.

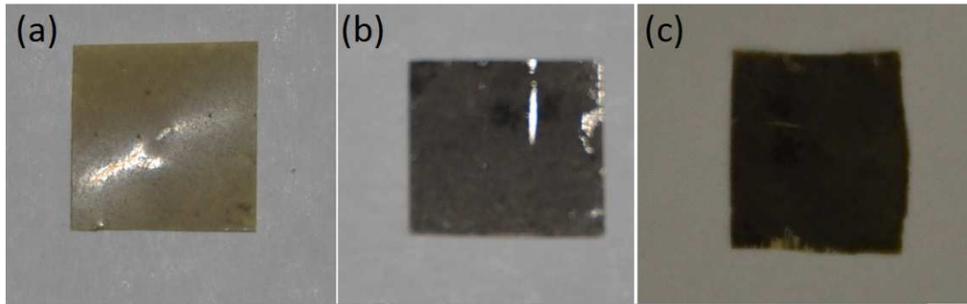


**Figure 13 :** composites sur graphite souple (a-) et sur lame de verre (b-) recuit à une température supérieure à 380 °C. La barre d'échelle est la même pour les deux images.

Cette température permet aussi de mesurer la résistance électrique des échantillons fabriqués en l'absence de contrainte interne et sans avoir à les déformer fortement pour les libérer de leur substrat, ce qui est nécessaire pour mesurer les performances des films fabriqués en tant que capteur de déformations. La présence de courbure à la surface des échantillons peut aussi introduire une incertitude sur la mesure des propriétés optiques. En conséquence, les échantillons fabriqués par la suite seront fabriqués à une température de recuit de 360 °C en faisant varier le temps de recuit des films ainsi que l'opacité initiale des couches de nanotubes déposé avant recuit (figure 14.a).

Afin d'accélérer la fabrication des échantillons composites. Certains échantillons ont été fabriqués à l'intérieur d'une cryostat/four Linkam permettant d'avoir des températures de -195°C à 600°C avec une fenêtre optique pour la visualisation. La fabrication des films de nanotubes et le transfert sur le substrat de PEEK se fait selon la même procédure que pour les échantillons recuit dans le four. La température de recuit est aussi conservée à 360 °C. L'atmosphère de la cellule est évacuée et remplacé par de l'azote gazeux avant la montée en température afin d'éviter l'oxydation de la surface. La principale différence entre les deux procédés de fabrication est la vitesse de montée et descente en température qui est contrôlable et potentiellement beaucoup plus importante pour les échantillons fabriqués dans la cellule cryostat/four, ce qui peut limiter le développement de la phase cristalline du polymère lors de la descente à température ambiante par rapport aux échantillons fabriqués dans le four. L'utilisation de la cellule cryostat/four permet de plus de tremper les échantillons chauds directement dans un bain d'eau froide afin d'inhiber complètement le développement de la phase cristalline et de fabriquer des échantillons amorphes qui présentent une transparence sans diffusion.

L'utilisation de la cellule cryostat/four permet de plus de fabriquer rapidement des échantillons plus épais en réalisant des dépôts couche par couche de nanotubes à la surface des composites. Ceci sera utilisé par la suite pour étudier l'évolution de la morphologie des échantillons composite au cours de l'intégration du film de nanotubes dans la surface du polymère. Dans ce but, deux échantillons différents ont été préparés. Le premier en réalisant 5 dépôts successifs de film de nanotube suivi d'un recuit d'une minute (figure 14.c). Le second en réalisant des cycles « dépôts plus recuit » répéter 5 fois successivement (figure 14.b). Les variations structurelles et des propriétés optiques et électroniques de ces échantillons seront évaluées de la même façon que les échantillons recuits dans le four.



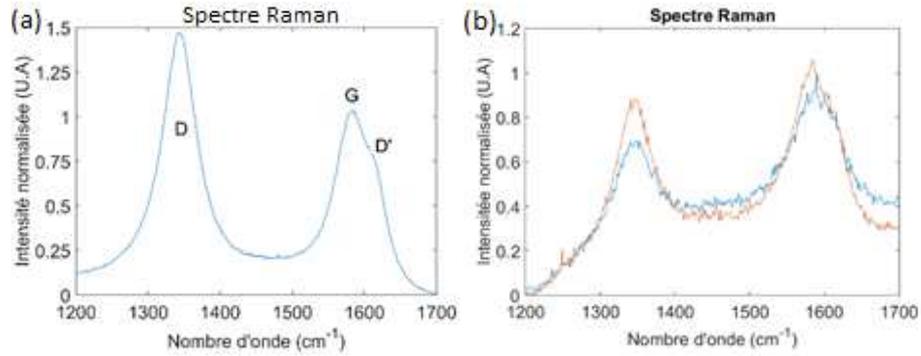
**Figure 14 :** (a) échantillon 1 dépôt, un recuit (b) échantillons 5 dépôts recuit 5 fois, (c) échantillon 5 dépôts recuit 1 fois

## **2) Spectroscopie Raman appliquée aux films fabriqués**

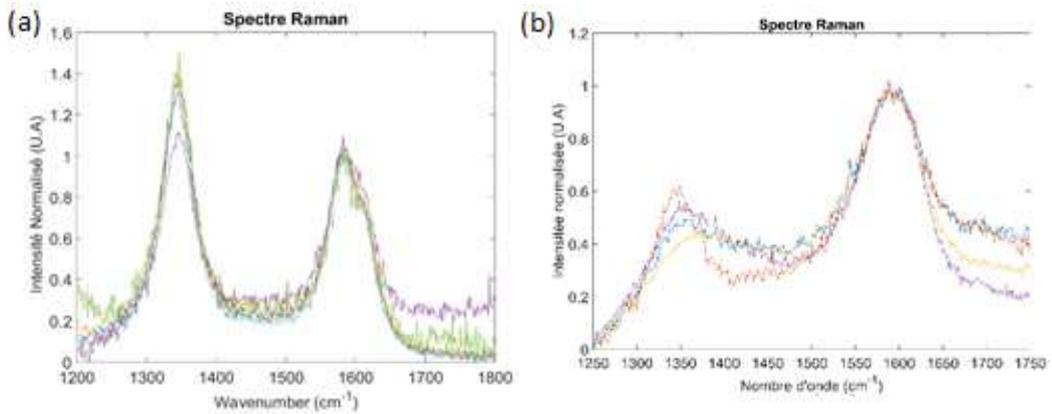
Afin de vérifier l'effet du processus de fabrication sur les propriétés intrinsèques des MWCNT, un échantillon réalisé à une concentration comprise entre 0,1 et 0,5 wt % a été analysé par spectroscopie Raman. Le spectre moyen sur 6 points est présenté sur la figure 15.a . La bande D est située à  $1344\text{ cm}^{-1}$ , la bande G à  $1582\text{ cm}^{-1}$  et la bande D' à  $1616\text{ cm}^{-1}$ , le rapport  $I_D/I_G$  est égal à  $1,48 \pm 0,05$ . Le rapport  $I_D/I_{D'}$  est égal à  $3,58 \pm 0,11$ , ce qui indique la présence d'une distribution de type de défaut composée de bords et de trous [15]. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues sur la poudre de MWCNT sans traitement et la déviation standard est dans la limite de la résolution du spectromètre. Les spectres présentés sur la figure 15.b diffèrent clairement des spectres obtenus sur la figure 15.a . L'intensité de la bande D est inférieure à celle de la bande G et on peut observer un fond de luminescence superposé au spectre Raman. La position des bande D et G sur la figure 15.a est la même que sur la figure 15.b dans la limite de la résolution du spectromètre. Cependant la largeur de la bande D sur la figure 15.b est plus importante que sur la figure 15.a et la différence de largeur entre les deux bandes D sur la figure 15.b n'est pas corrélée avec l'évolution du rapport  $I_D/I_G$  entre les deux spectres.

L'analyse Raman de la phase trouble déposée sur la lame de verre est présentée sur la figure 16. On retrouve des MWCNT (figure 16.a), ainsi que d'autres types de structures (Figure 16.b). Le rapport  $I_D/I_G$  sur la figure 16.a augmente de 1,26 à 1,71 et le rapport  $I_D/I_{D'}$  couvre une plage de valeur comprise entre 2,81 et 3,54. La bande D est située à  $1344\text{ cm}^{-1}$  la bande G à  $1581\text{ cm}^{-1}$  et la bande D' à  $1615\text{ cm}^{-1}$ . Etant donné les rapports  $I_D/I_G$  et  $I_D/I_{D'}$ , la distribution de type de défaut des MWCNT dans la phase trouble est donc plus importante que dans le film. La distribution de densité de défaut est aussi plus large que dans le film. A partir de la forme des spectres, il est probable d'avoir une fonctionnalisation de la surface.

Sur la figure 16.b on peut remarquer un décalage progressif de la bande D de  $1344\text{ cm}^{-1}$  vers  $1354\text{ cm}^{-1}$  corrélé avec une diminution du rapport  $I_D/I_G$  de 0,69 à 0,52. La bande G est située à  $1590\text{ cm}^{-1}$  et ne présente pas de décalage visible, cependant elle est deux fois plus large que la bande G associée aux MWCNT.

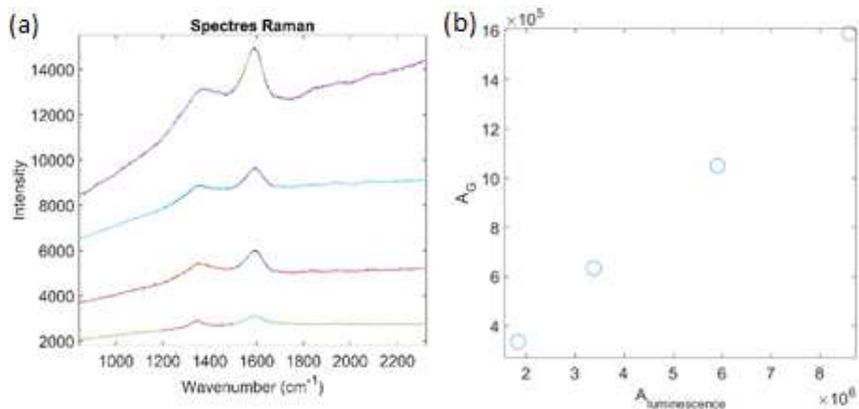


**Figure 15 :** Spectres caractéristiques des films de MWCNT déposés sur une lame de verre. (a) Spectres Raman moyens autour des bandes D et G du film de nanotubes de carbone sur 6 points obtenus avec une excitatrice à 532 nm. (b) Les spectres de deux points présentant une divergence importante par rapport aux spectres moyens.



**Figure 16 :** Spectres caractéristiques obtenus dans la phase trouble déposée sur lame de verre normalisée par rapport à la bande G. (a) MWCNT dans la phase trouble. (b) autres types de structures carbonées présentes dans la phase trouble.

La figure 17 permet de mettre en évidence l'évolution linéaire de l'intensité de la bande G par rapport au plafond de luminescence, ce qui pourrait indiquer une cause commune aux deux phénomènes.



**Figure 17 :** (a) Spectres élargis de la figure 8b non normalisés. (b) Evolution de l'aire de la bande G en fonction de l'aire du plafond de luminescence soustrait de la bande D et G.

En comparant les propriétés des spectres obtenus avec la trajectoire de graphitisation du carbone introduit par Ferrari *et al.* [16], les spectres présentés sur les figures (15.b) et (16.a) sont caractéristiques du carbone amorphe. La corrélation entre la variation de l'intensité du spectre Raman du carbone amorphe avec le spectre de luminescence est donc induite par les différents groupes fonctionnels présents dans le carbone amorphe. Les variations de rapport  $I_D/I_G$  pour les films étant aussi accompagnées d'un fond de luminescence, celles-ci peuvent être attribuées à des quantités non négligeables de carbone amorphe accumulé à certains points du film. Cependant aucun des spectres Raman mesurés sur le film ne présente de carbone amorphe uniquement, ce qui indique que le carbone amorphe dans les films est présent uniquement en combinaison avec des nanotubes. Il est à noter que dans la solution, certains points ne présentent aucune trace de MWCNT. Par conséquent, lors de la synthèse du film, une partie du carbone amorphe hydrophile est directement diffusée dans le volume de la solution en même temps qu'une partie des MWCNT. Les MWCNT s'auto-assemblent à l'aide des molécules d'acétone afin de produire une phase similaire à une émulsion. Ceci explique à la fois la phase trouble et l'opacité observée.

La présence de micro-gouttes dans la phase trouble peut être mise en évidence par microscopie optique sur des gouttes de solution déposées sur lame de verre, si l'on considère la nature hydrophobe des nanotubes. Le fait que l'acétone et l'eau distillée sont normalement miscibles en toutes proportions et que ces micro-gouttes ne sont pas présentes dans des solutions d'acétone/eau distillée seules, celles-ci doivent être composées d'agglomérats de nanotubes, d'acétone et de certains des co-produits de synthèse. Le carbone amorphe pouvant être dispersé dans l'eau distillée, celui-ci doit être absent ou présent en quantité très limitée dans les micro-gouttes et dispersé majoritairement dans la phase aqueuse. En conséquence, la phase trouble est induite par des microstructures composées de MWCNT, d'acétone et d'impuretés non hydrophiles dispersées dans la phase aqueuse. Elle est combinée avec un changement d'opacité induit par la dispersion du carbone amorphe dans cette phase aqueuse. La phase trouble est un phénomène connu résultant de la variation d'indice de réfraction entre deux milieux liquides, répartie en une phase continue et une phase discrète. Les éléments de la phase discrète ont un diamètre du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière visible incidente.

### **3- Dynamique de mouillage des couches en l'absence de contraintes extérieures**

D'après [17], la pénétration de chaînes de polymères dans un agglomérat de NTC s'opère de la façon suivante : dans un premier temps, la surface de l'agglomérat est mouillée par le polymère, puis les chaînes de polymère pénètrent dans le volume de l'agglomérat de NTC, entraînant la suppression des forces de van der Waals entre les tubes ce qui permet de disperser les tubes individualisés et d'éroder l'agglomérat par le polymère. Dans le cas des couches fabriquées, l'effet d'érosion doit être fortement réduit étant donné l'absence de contraintes mécaniques appliquées lors de la synthèse. En conséquence la désagglomération doit être induite par le mouillage des NTC par le polymère et la présence du gradient de température induite par la plage d'absorption optique très large du film de nanotube, leur conductivité thermique élevée [18] et la conductivité thermique très faible du PEEK. D'après [19], dans le cas de couche de composite MWCNT/PMMA fine (épaisseur de 2  $\mu\text{m}$ ) irradiée dans le proche infrarouge, toute la puissance émise est absorbée dans une couche de composite inférieure à 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. D'après Burlaka *et al.* [20], l'augmentation de température locale de nanotubes dispersés en solution aqueuse (0,1  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) et irradiée dans le proche infrarouge ( $\lambda=0,78\text{-}1,4 \mu\text{m}$ ) à une puissance de 3,4  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  est de 0,4  $^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'irradiation sous pression réduite permet une augmentation beaucoup plus importante de la température de film de nanotube en limitant les transferts thermiques avec l'atmosphère. Liu *et al.* [21]

ont rapporté qu'une différence de température de 1400 °C est observée entre des tubes irradiés sous atmosphère ambiante et sous vide. A l'air, il faut de plus tenir compte que l'oxydation des tubes autour de 500 °C à pression atmosphérique limite la différence de température mesurable. D'après Inoue *et al.* [22], la différence de température locale entre le tube et l'environnement direct dans une solution aqueuse peut dépasser plusieurs dizaines de degrés avec une puissance optique transmise de 0,675 mW.µm<sup>2</sup>.

En conséquence, le gradient de température induit à la surface du PEEK peut être suffisant pour induire un échauffement local suffisant pour augmenter la température locale du polymère au-dessus de son point de transition vitreuse. Le fait que les échantillons n'attachent pas à la lame de verre lors du recuit montre que la température sur la face arrière des échantillons est inférieure à la température de transition vitreuse du PEEK. Dans le même temps, les nanotubes diffusent à travers la surface sur laquelle ils sont déposés, ce qui implique que la température à la surface est supérieure à la température de transition vitreuse à partir d'une minute de recuit à 360 °C. L'absorption importante du verre dans l'infrarouge pourrait aussi jouer un rôle en limitant l'absorption directe des radiations par le polymère sur la face arrière. La viscosité du PEEK diminue fortement selon le poids moléculaire et la température. Dans le cas du PEEK utilisé, la viscosité dynamique est de 350 Pa.s à un taux de cisaillement de s<sup>-1</sup> et 400 °C d'après le guide des propriétés matériaux Victrex [23] (à titre de comparaison, la viscosité de l'eau est de 10<sup>-3</sup> Pa.s et celle de la glycerine de 1,5 Pa.s). Le taux de cisaillement est défini comme le rapport entre la distance entre les cylindres et la vitesse du cylindre mobile. Pour un taux de cisaillement de 1000 s<sup>-1</sup>, cela indique que pour une distance entre les deux cylindres de 1 cm, la vitesse de rotation du cylindre mobile est de 10 m.s<sup>-1</sup>. Une des caractéristiques des fluides non-newtoniens étant que leur viscosité augmente avec les contraintes mécaniques appliquées, la viscosité dynamique du PEEK en l'absence de contrainte mécanique au-dessus de son point de fusion doit être inférieure à 350 Pa.s<sup>-1</sup>. De plus la viscosité diminue avec l'augmentation de la température et si l'on considère la nature non-newtonienne du polymère, la viscosité est aussi plus faible en l'absence de forces extérieures. En conséquence le PEEK est susceptible de présenter un gradient de viscosité en présence d'un gradient de température.

La diffusion du polymère à travers un agglomérat peut être approximé par l'équation de Lucas Washburn [17]. Celle-ci ayant été initialement utilisée pour décrire la distance de diffusion d'un liquide h(t) en fonction du temps à travers un agglomérat de capillaires.

$$h(t) = \sqrt{\frac{r \times 0273 \times \gamma \cos(\theta) t}{2\eta_l}} \quad (1)$$

Avec r le diamètre des nanotubes, γ la tension de surface entre les deux milieux, θ l'angle de contact, t le temps et η<sub>l</sub> la viscosité dynamique du liquide.

En dérivant la formule précédente, on peut obtenir une quantité équivalente à la vitesse de diffusion du liquide ou du polymère dans un faisceau de nanotubes [23].

$$v_{poly/cnt} = \frac{dh}{dt} = \sqrt{\frac{r \times 0273 \times \gamma \cos(\theta)}{2\eta_l}} \frac{1}{2\sqrt{t}}$$

Cette équation permet de montrer que la vitesse de diffusion à l'intérieur des agglomérats est inversement proportionnelle à la viscosité du polymère, et est directement proportionnelle au diamètre des pores et à la mouillabilité de la surface par le liquide. Dans le cas d'agglomérats de NTC, le diamètre des pores est équivalent au volume exclu induit par la courbure de surface des NTC telle que présentée sur la figure 18. De plus, la vitesse d'infiltration est proportionnelle à la tension de surface entre le liquide et les NTC. Ainsi, un liquide ayant une tension de surface similaire à celles des NTC doit diffuser plus

rapidement. On peut cependant remarquer que l'équation (1) ne considère pas une diffusion selon une direction spécifique, ce qui est le cas des couches fabriquées pour lesquelles la surface de diffusion est limitée à l'interface NTC/PEEK (voir partie suivante).

D'après les données fabriquant [23,25], la tension de surface du PEEK est comprise entre 34 et 38 mJ.cm<sup>-2</sup> et celle de graphite. La différence de tension de surface faible entre le PEEK et les nanotubes permet de rationaliser le mouillage complet des nanotubes par le polymère comme il sera montré par la suite.

D'après Nuriel *et al.* [26], pour le polyéthylène glycol (PEG) possédant une tension de surface de 48,3 mJ.cm<sup>-2</sup>, l'angle de contact avec un MWCNT individuel est de 25 °.

D'après Barber *et al.* [27] pour le même polymère (PEG), l'angle de contact mesuré est de 57,4 °

La différence d'angle de contact entre ces deux expériences s'explique en considérant la densité de défauts à la surface de nanotubes et la présence de groupes fonctionnels présentant une affinité spécifique avec certains des groupes chimiques du PEEK. De même, la rugosité de la surface des tubes tend à augmenter la surface de contact efficace entre le polymère et les tubes. Finalement, les faibles angles de contact mesurés sont principalement dus au désordre à la surface des nanotubes et à la présence de groupe fonctionnel possédant une affinité avec le polymère.

Les agglomérats de MWCNT, qui n'ont pas subi de traitement afin de faciliter leur dispersion après synthèse, possèdent localement une structure dense en faisceaux comme schématiquement représenté sur la figure 18. En négligeant en première approximation l'effet de la géométrie du pore sur la vitesse de diffusion, on peut utiliser le rayon efficace du volume exclu représenté sur la figure 18 afin de calculer la profondeur de pénétration dans un réseau en faisceaux.

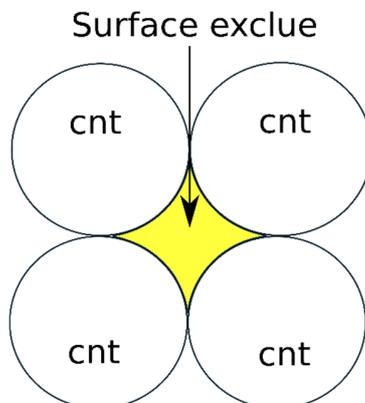
$$S_{excl} = (4 - \pi)r_{cnt}^2$$

Ainsi qu'un rayon efficace assimilable au diamètre d'un pore dans le modèle de Lucas-Washburn :

$$R_{eff} = \sqrt{\frac{S_{excl}}{\pi}} = \sqrt{\frac{(4 - \pi)r_{cnt}^2}{\pi}} 0.273 * r_{cnt} (3)$$

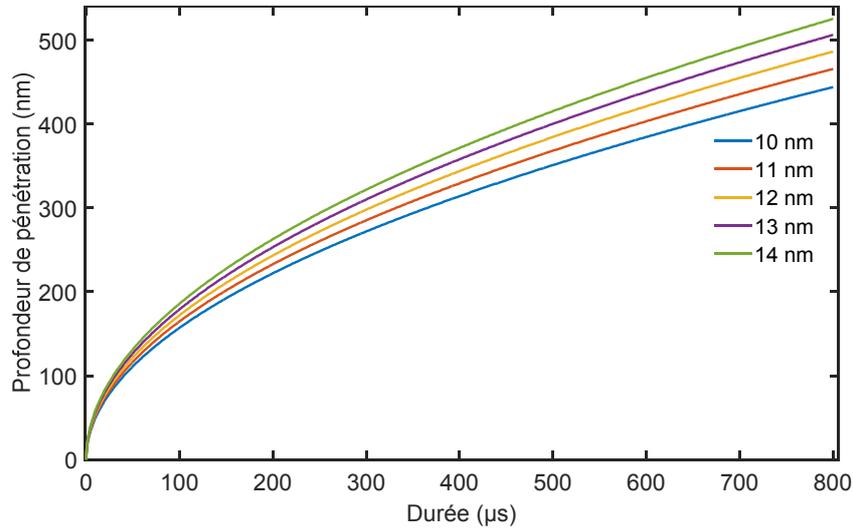
La formule précédente est valide si on suppose que la vitesse de diffusion à l'intérieur des pores dépend uniquement de la surface accessible et non de la géométrie.

On peut alors calculer la profondeur de pénétration dans les agglomérats en fonction du diamètre moyen des NTC tel que présenté sur la figure 18. On peut observer que la profondeur de pénétration est supérieure à la taille des agglomérats à partir de 10 secondes, ce qui implique que les agglomérats sont entièrement mouillés.



**Figure 18 :** Volume exclu entre 4 NTC assemblés en faisceau dans une structure carrée.

Expérimentalement, pour l'échantillon recuit une minute, on n'observe pas d'agglomérat à la surface et un début de mouillage des tubes par la surface. Ceci peut s'expliquer par la variation importante de la viscosité dynamique autour du point de transition vitreuse. Etant donné la température du four, la viscosité dynamique du PEEK doit être beaucoup plus importante que la valeur de 350 Pa.s utilisée pour générer la figure 19.



**Figure 19 :** Evolution de la profondeur de pénétration en fonction du diamètre des tubes dans l'approximation de la surface exclue (équation (3)).

De plus, si on considère que la cohésion des agglomérats est majoritairement due aux interactions de van Der Waals entre les tubes, on peut exprimer la force adhésive par unité de longueur entre deux tubes selon [28] :

$$\frac{F_{cnt}}{cnt} = \frac{-LA\sqrt{R}}{16D^{5/2}}$$

Avec  $A=0.284 \cdot 10^{-19}$  J la constante d'Hamaker d'un nanotube [29], L la longueur de contact, R le diamètre des deux tubes et D la distance inter-tube. En posant une longueur de  $1 \mu\text{m}$ , un rayon de 12,5 nm et une distance inter-tube égale à la distance inter-plan du graphite (0,34 nm), on peut calculer une force adhésive entre nanotubes :

$$\frac{F_{cnt}}{cnt} = 93 \text{ nN} \cdot \mu\text{m}^{-1}$$

Il faut cependant noter qu'étant donné le rapport d'aspect élevé des nanotubes, le mouvement d'un tube isolé peut être limité par la présence d'un autre nanotube sur son chemin jusqu'à l'interface du polymère. Ce phénomène doit être moins important à la surface des agglomérats que dans le volume. En conséquence la désagglomération doit suivre deux processus distincts : (1) les agglomérats sont mouillés depuis la surface en contact avec le polymère et (2) les nanotubes isolés à la surface de l'agglomérat peuvent ensuite diffuser à travers la surface du polymère ce qui induit une réduction progressive de diamètre de l'agglomérat. La désagglomération se fait donc suivant un processus similaire au pelage des différentes couches d'un oignon au cours du temps. Cette explication est supportée par les images

obtenues en microscopie électronique pour les échantillons de coefficient de transmission optique  $T=0,7$  où l'on observe le développement d'un halo circulaire autour des agglomérats au cours du recuit. De plus, l'absence de phénomènes d'interférences optique sur les films de NTC avant recuit, associée à l'opacité des agglomérats individuels permet d'affirmer que l'épaisseur des agglomérats avant recuit est supérieure à celle du film de composite après recuit. Cela implique une diffusion préférentielle dans la direction parallèle à la surface lors du recuit. Etant donné le rapport d'aspect important des nanotubes, la présence d'un gradient de viscosité dans la direction parallèle à la surface permet d'expliquer ce phénomène d'alignement.

Du point de vue des propriétés optiques, la mesure du coefficient de transmission avant et après recuit permet d'observer une diminution du coefficient de transmission optique moyenne des couches de  $2 \pm 2 \%$  cohérent avec la dilatation de la couche composite lors de l'imprégnation du polymère.

Une fois les nanotubes isolés des agglomérats et dispersés dans une couche d'une centaine de nanomètres sous la surface du polymère, ceux-ci continuent à diffuser progressivement dans le volume. Dans le même temps, le gradient de viscosité induit par le gradient de température influence différemment le processus de diffusion selon la profondeur de diffusion des tubes. Si on considère la conductivité thermique élevée des nanotubes, leur diffusion augmente progressivement la conductivité thermique de l'interface. Ceci permet un meilleur transport de chaleur dans le volume. Lors du mouillage et la diffusion du film de NTC, la puissance absorbée directement par le polymère augmente, et la puissance transférée directement au film de NTC diminue. Ceci pourrait impliquer l'existence d'une profondeur de diffusion maximale pour le film de NTC.

L'augmentation de la résistance électrique en fonction de la durée du recuit observée expérimentalement s'explique par la diffusion progressive des tubes dans le volume associé à l'augmentation de la distance inter-tube et la destruction progressive de chemins de conduction. En conséquence, le phénomène de percolation observé est un phénomène de percolation dynamique dans lequel les propriétés du réseau percolant ne dépendent pas uniquement des conditions initiales mais aussi de la durée des recuits [30]. Cette dépendance permet un meilleur contrôle des propriétés finales du réseau et des propriétés finales des composites. Dans notre cas, l'augmentation de la distance inter-tube permet théoriquement de contrôler la position du seuil de percolation. Pour des temps de recuit courts, le mouillage des tubes par le polymère permet de contrôler le rapport entre la surface couverte et la surface accessible du réseau de tube. Ceci peut avoir un intérêt pour le contrôle des propriétés de transport entre deux interfaces, le mouillage et la diffusion des tubes permettant une modulation de la surface de contact efficace du polymère et du réseau de nanotubes.

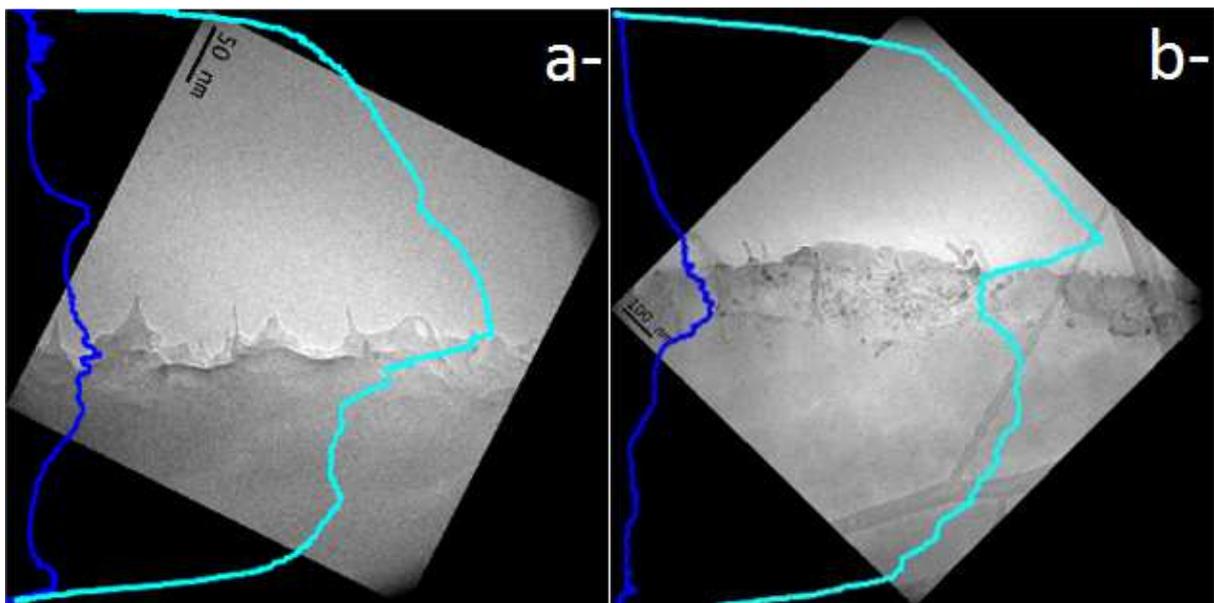
#### **4-Evolution structurelle au cours du recuit**

##### **A) Microscopie Electronique en Transmission**

Afin de pouvoir décorrélérer l'impact sur la morphologie des composites obtenus l'influence du temps écoulé durant la montée en température par rapport au temps passé par l'échantillon à la valeur de consigne, une série d'échantillons a été préparée en faisant varier la durée du recuit entre 15 min et 1h pour une température de recuit constante de 360 °C (échantillons d'opacité variable). La modulation d'opacité est obtenue en faisant varier la concentration de la dispersion des MWCNT ainsi que le volume transféré.

La profondeur de pénétration moyenne est extraite à l'aide d'un traitement statistique reposant sur le fait que la présence de nanotubes entraîne une variance plus importante de la valeur moyenne des niveaux de gris des pixels des images MET par rapport à l'absence de nanotubes. En calculant la variance

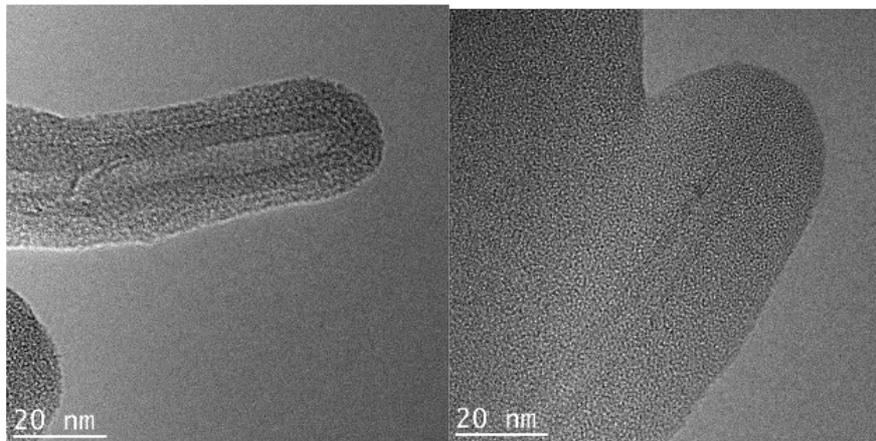
et la valeur moyenne des niveaux de gris par ligne de pixel en fonction de la profondeur, on obtient respectivement les courbes bleu clair et bleu foncé présentées sur la figure 20 pour deux échantillons recuits 1 minute (figure 20.a) et 30 minutes (figure 20.b). On peut remarquer que la densité de tubes à la surface des deux échantillons est très différente. Sur la figure 20.a représentant la surface d'un échantillon recuit 1 minute, on observe l'absence de front de diffusion sous la surface du polymère ainsi que la présence de tubes mouillés par le polymère et orientés quasiment perpendiculairement à sa surface. Sur la figure 20.b on peut clairement observer la présence d'un front de pénétration sous la surface du polymère. De plus, la surface de la figure 20.b présente moins de rugosités et on observe moins de MWCNT sortant de la surface dans une direction perpendiculaire à celle-ci. L'épaisseur du polymère peut être aussi faible que 5 nm avec une répartition homogène sur la surface (figures 21 et 22). L'extraction de la profondeur moyenne du front de diffusion en fonction de la durée du recuit et du coefficient de transmission pour différents échantillons est présentée sur la figure 23. Les deux points les plus à gauche présente deux échantillons fabriqués à partir de 5 dépôts de nanotubes. Le premier point (bleu foncé) présente un échantillon ayant été fabriqué à partir de 5 dépôts successifs suivis d'un seul recuit dont l'épaisseur moyenne est de 407 nm, le second point (violet) présente un échantillon ayant été fabriqué à partir de 5 cycles « dépôts plus recuits » successifs dont l'épaisseur moyenne est de 272 nm. Les échantillons fabriqués à partir d'un seul dépôt présentent une épaisseur moyenne de  $179 \pm 15$  nm.



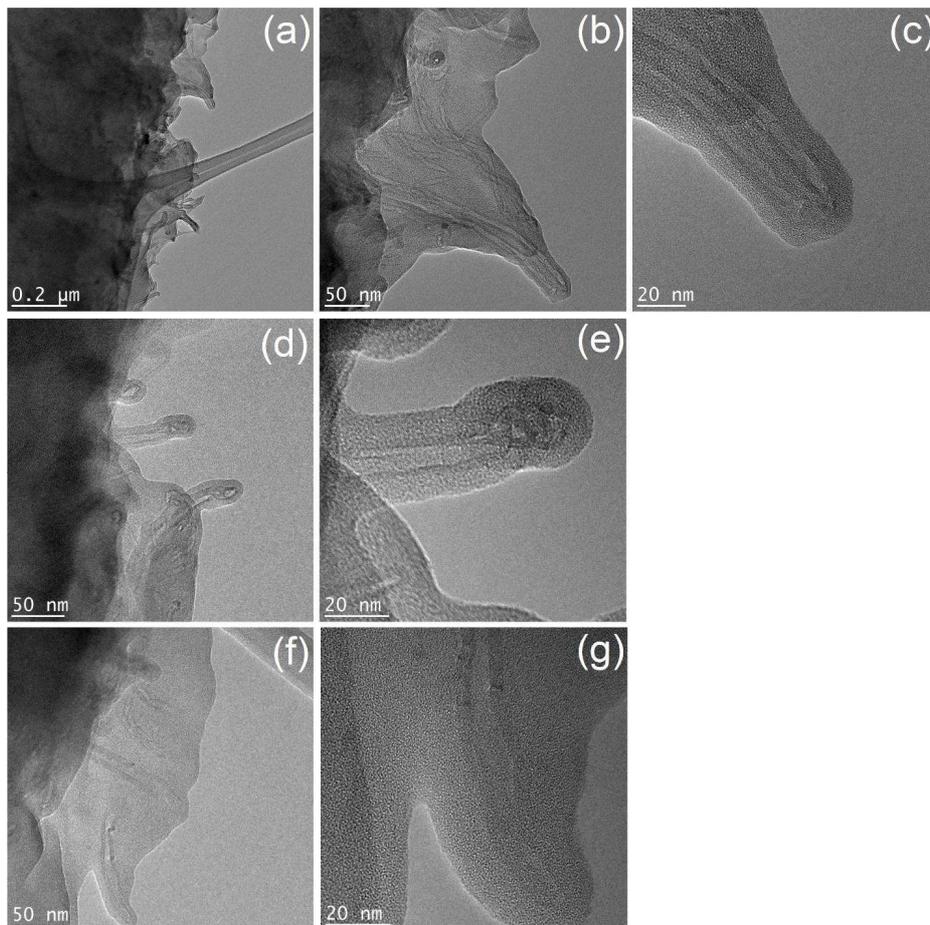
**Figure 20 :** Augmentation de la profondeur de pénétration en fonction de la durée du recuit. (a) échantillon recuit 1 minute et (b) échantillon recuit 30 min. Les courbes bleu clair représentent les déviations standards du niveau de gris pour chaque ligne de pixel et les courbes bleu foncé les valeurs moyennes telles qu'indiquées dans le texte.

La figure 24 présente un histogramme du nombre de micrographe MET en fonction de la profondeur de pénétration pour l'échantillon ayant subi 5 cycles « dépôt plus recuit ». On peut voir que la distribution d'épaisseur de la courbe est centrée autour de 200 nm avec quelques micrographes présentant une épaisseur supérieure à 600 nm, en conséquence, la valeur moyenne calculée précédemment n'est pas représentative de l'épaisseur moyenne de la couche. L'ajustement de l'histogramme à l'aide

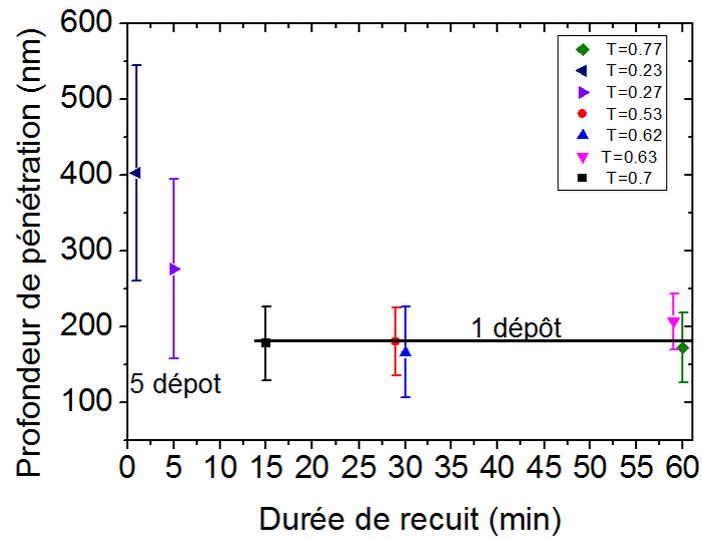
d'une loi Gaussienne entre 0 et 450 nm donne un centre de distribution autour de  $216 \pm 75$  nm. Cette valeur est très proche de l'épaisseur moyenne des monocouches composites (180 nm)



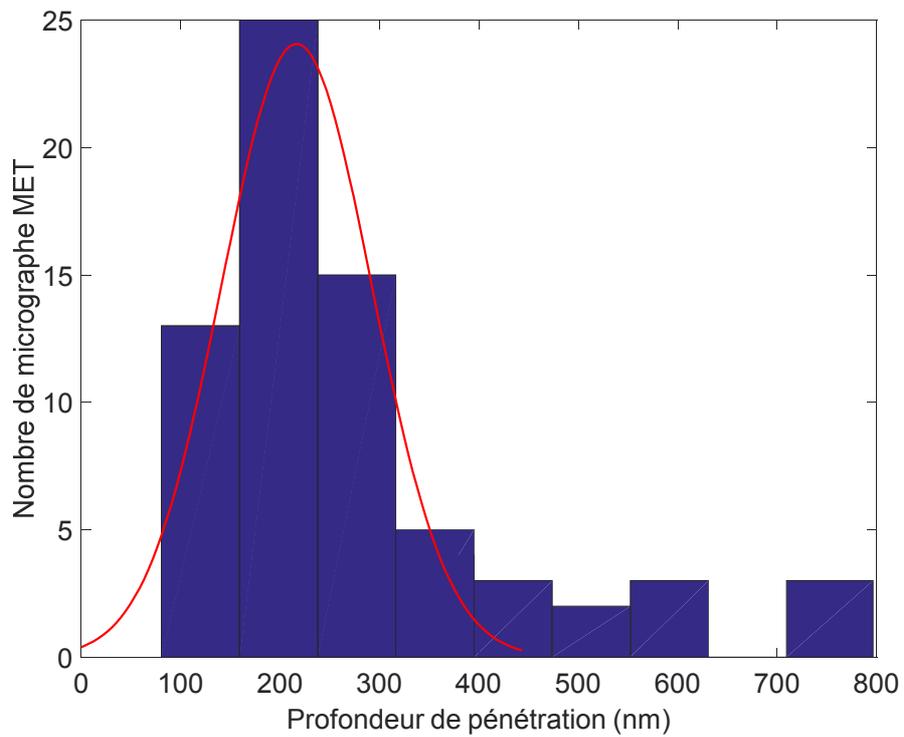
**Figure 21 :** Structure détaillée de l'extrémité de deux tubes mouillés par le polymère.



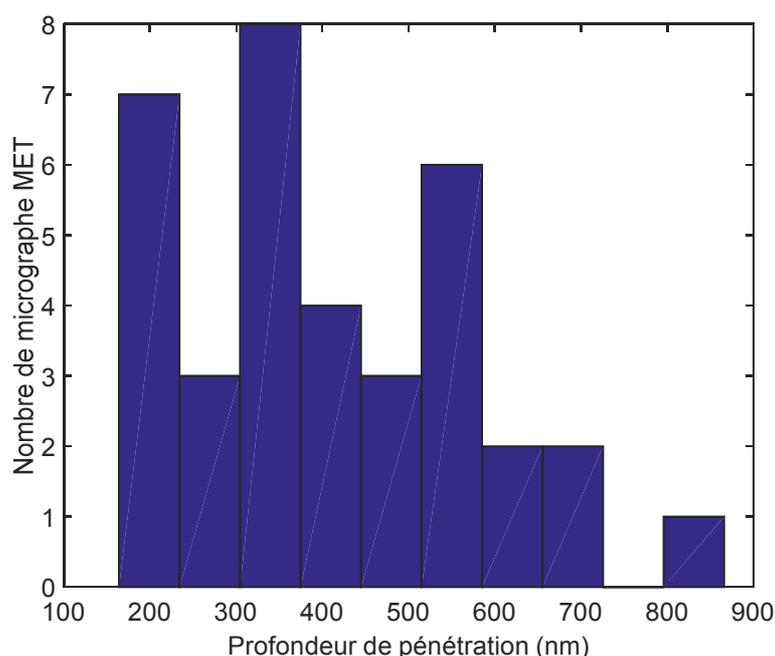
**Figure 22 :** Micrographe MET haute résolution de la surface d'un même composite à différents agrandissements. Les image (a),(d) et(f) présentent l'état de surface du composite. Et les images (b),(c),(e) et (g) un agrandissement sur les images précédentes.



**Figure 23 :** Evolution de la profondeur du front de pénétration en fonction de la durée du recuit.



**Figure 24 :** Histogramme de la profondeur de pénétration en fonction du nombre de micrographe en microscopie électronique pour les échantillons fabriqués à l'aide de 5 cycles «dépôt plus recuit » successifs

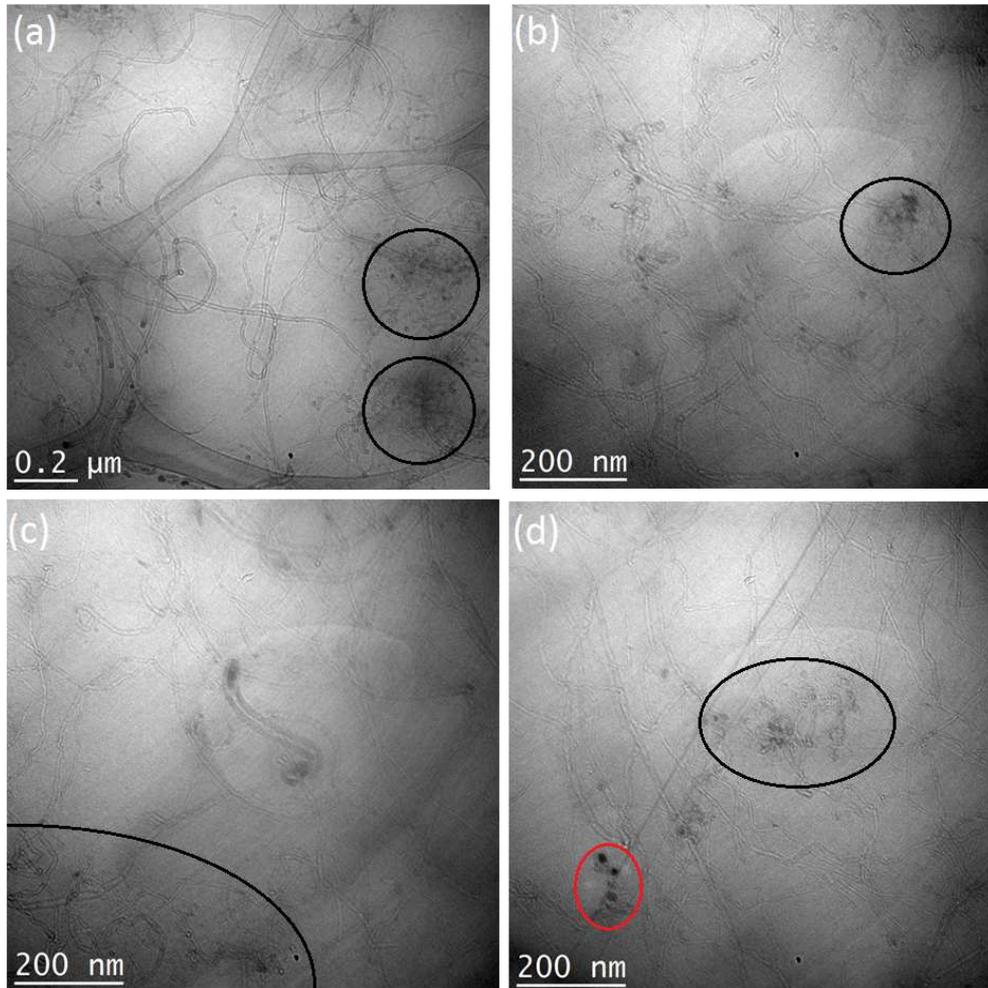


**Figure 25 :** Histogramme de la profondeur de pénétration en fonction du nombre de micrographie en microscopie électronique pour l'échantillon fabriqué à l'aide de 5 dépôts suivi d'un seul recuit.

La figure 25 présente l'historgramme du nombre de micrographie MET en fonction de la profondeur de pénétration pour l'échantillon ayant subi 5 dépôts successifs suivi d'un seul recuit. La distribution de profondeur ne suit pas une distribution Gaussienne, le profil de l'historgramme montre la présence de différentes épaisseur distinctes (200nm, 340 nm, 550 nm) coexistant dans la couche composite. En considérant l'épaisseur de la couche et la faible durée de recuit (1 minute), la couche de nanotube est mouillée par le polymère, mais contrairement à l'échantillon ayant subi des cycles « dépôt plus recuit », la diffusion des nanotubes dans le polymère est limitée par le temps de recuit et la vitesse d'imprégnation du polymère. Le profil de l'historgramme reflète la présence de vestige de la structure multicouche après recuit. Dans le même temps, le recuit 1 minute d'un composite monocouche ne permet pas de mettre en évidence l'imprégnation des nanotubes par le polymère comme montré sur la figure 20.a, en considérant la densité beaucoup plus faible de nanotube dans la monocouche, l'absence de diffusion peut être associé à l'absence d'effet de capillarité dans le cas de la monocouche recuit 1 minute si la quantité de nanotubes à la surface est trop faible.

D'après la figure 21, on n'observe pas de diminution de l'épaisseur de la gaine de PEEK selon la hauteur des nanotubes, ce qui indique que le mouillage des tubes par le PEEK est complet et que la tension de surface du PEEK est inférieure à celle des nanotubes. La taille de la gaine de PEEK est comprise entre 4 et 8 nm et son épaisseur est constante. On peut observer que la rugosité de la surface est induite par la présence de tubes mouillés par le polymère formant des protubérances sur les surfaces. Sur la figure 22.c, 22.d, 22.e, 22.f et 22.g les tubes sont complètement mouillés sur des distances allant de 20 à 100 nm le long de leur axe. Sur la figure 22.c, 22.d et 22.e on peut observer que l'épaisseur de la couche de PEEK adsorbée sur les NTC est constante et l'interface entre le MWCNT et le PEEK n'est pas clairement visible. Ceci confirme l'adsorption de PEEK sur toute la surface. Sur la figure 22.b et 22.c on peut observer que certains tubes sont orientés parallèlement l'un à l'autre et que leur extrémité pointe préférentiellement

dans la direction de la surface. Ceci implique que leur mouillage n'est pas suffisant pour individualiser tous les nanotubes. Sur la figure 22.c on peut observer que le niveau de gris est plus homogène à l'intérieur qu'à l'extérieur du tube, ce qui implique une absence de diffusion du polymère dans le nanotube.



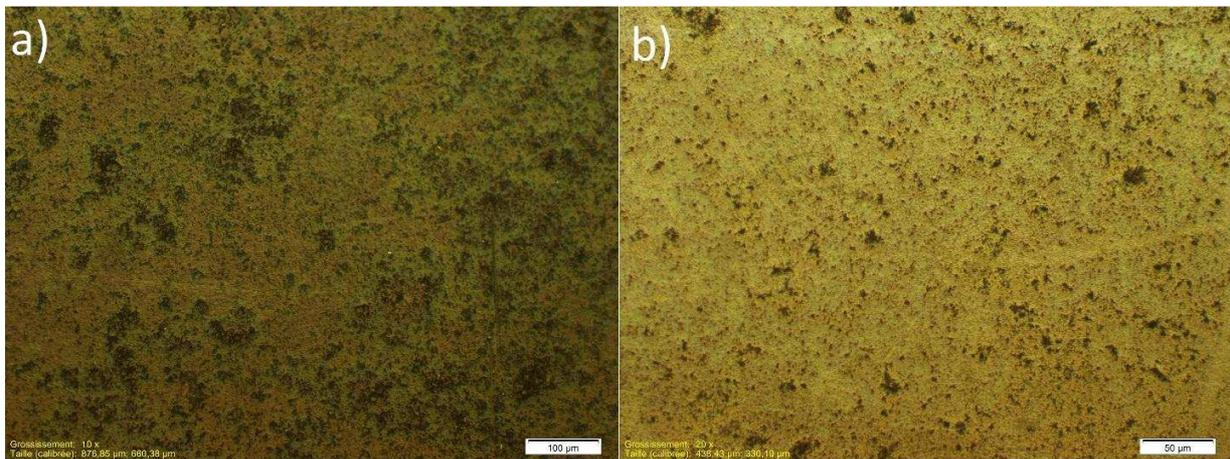
**Figure 26 :** Micrographe MET d'un film de nanotubes de coefficient de transmission optique supérieur à 0,7 synthétisé par la méthode décrite plus haut et transféré par contact mécanique direct sur des grilles de MET. Les cercles noirs indiquent la présence d'agglomérats. Le cercle rouge représente des impuretés résiduelles.

La figure 26 présente l'état de surface d'un film fabriqué selon le protocole précédent et transféré par contact direct sur une grille de MET. On peut observer la présence d'un grand nombre de tubes individualisés ainsi que la présence d'agglomérat de nanotubes non dispersés de diamètre inférieur à 500 nm. On n'observe pas d'orientation préférentielle des nanotubes et le nombre d'impuretés visibles (carbone amorphe, nanoparticule catalytiques) est faible. Ceci implique qu'une quantité non négligeable de ces impuretés ont effectivement diffusé dans la solution alors que les nanotubes sont restés bloqués à la surface. Le procédé de synthèse de film permet donc de fragmenter partiellement les agglomérats et de libérer des tubes individuels. Cette quantité inhabituelle de tubes dispersés peut s'expliquer par la formation très rapide du film à la surface qui bloque le déplacement des tubes et empêche leur ré-

agglomération. L'évaporation du solvant depuis le film de NTC peut aussi induire une fragmentation partielle des agglomérats par érosion.

## **B) microscopie optique**

Les figures 27 à 29 montrent l'évolution de l'état de surface au microscope optique pour trois séries d'échantillons. L'intensité de la source lumineuse n'a pas été calibrée et la couleur des échantillons n'est pas représentative de la concentration en nanotube des couches. La figure 27 montre l'évolution de l'état de surface pour deux composites recuits 15 minutes et ayant un coefficient de transmission optique  $T=0,43$  (figure 27.a) et recuit 30 minutes et ayant un coefficient de transmission optique  $T=0,53$  (figure 27.b). Les figures 28.a et 28.c montrent l'état de la surface pour un échantillon de coefficient de transmission optique  $T=0,6$  avant recuit, la figure 28.b et 28.d le même échantillon après un recuit de 15 minutes. Finalement, la figure 29 montre l'état de surface après un recuit de 30 minutes (figure 29.a), 60 minutes (figure 29.b) et 90 minutes (figure 29.c) pour trois échantillons de coefficient de transmission optique similaire  $T=0,78 \pm 0,02$ .

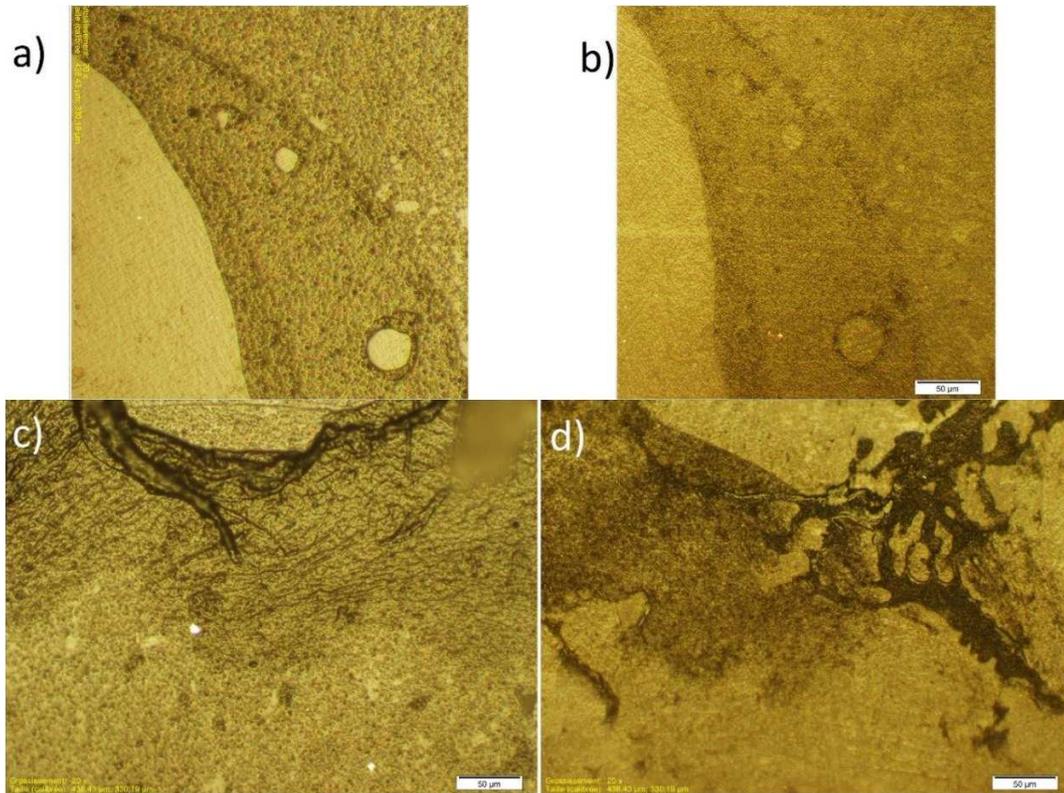


**Figure 27 :** Etat de la surface pour deux échantillons de coefficient de transmission optique  $T=0,43$  recuit 15 minutes (**a**) et de coefficient de transmission optique  $T=0,53$  recuit 30 minutes (**b**). Les images ont été prises avec une source lumineuse non calibrée, la variation de couleur entre les deux images n'est alors pas relié à la variation de concentration en nanotube entre les deux images.

En comparant la figure 27 avec les figures 28 et 29 on observe une diminution progressive de la taille des agglomérats visibles à la surface pour toutes les durées de recuit quand le coefficient de transmission optique augmente et que la concentration diminue. L'état des surfaces présentées sur les figures 28 et 29 est plus homogène que la surface de la figure 27 et on peut clairement observer sur cette figure des agglomérats de taille supérieure à 10 micromètres alors que la taille des agglomérats majoritaires sur les figures 28 et 29 sont inférieures à 5 micromètres.

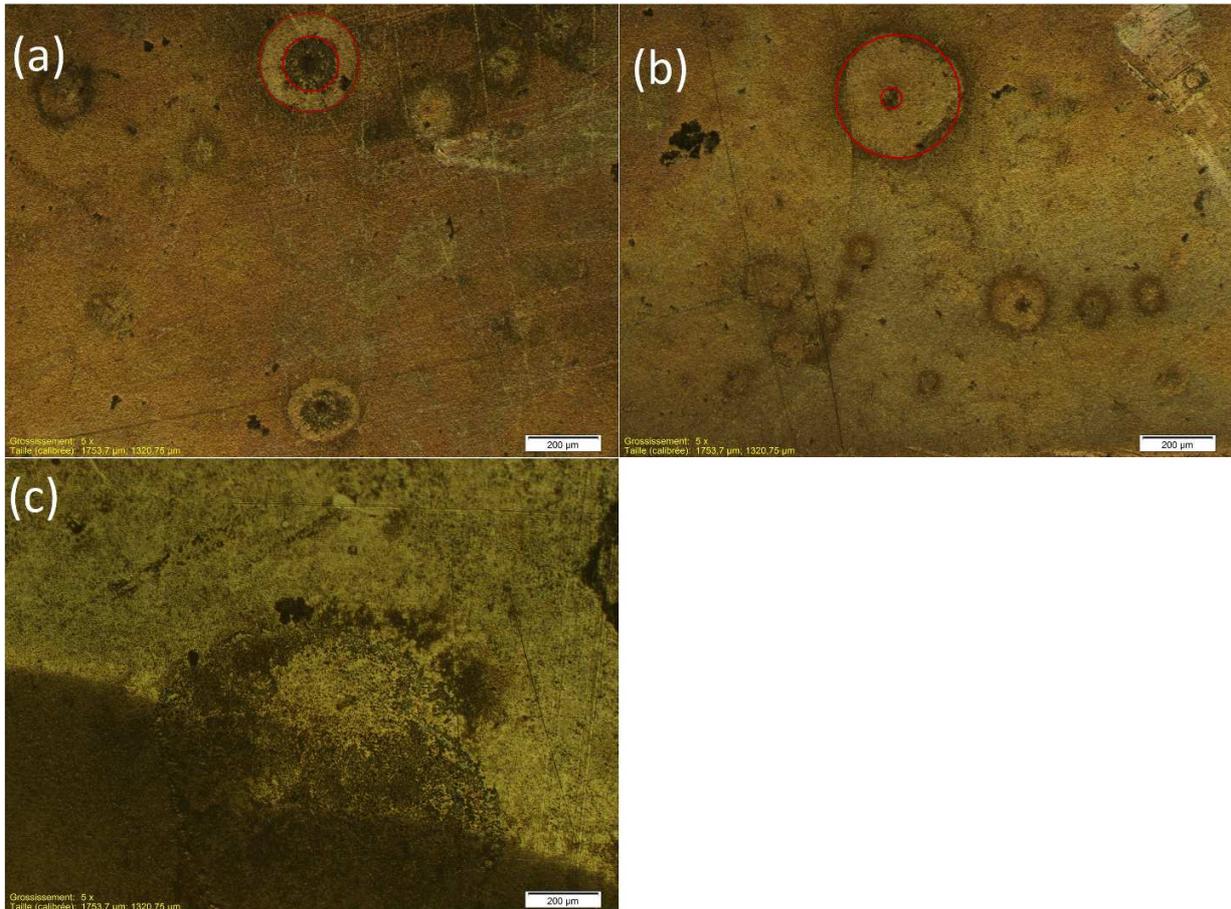
Sur la figure 29.a et 29.b on peut observer la présence de halos quasi circulaires autour des agglomérats représentés par un cercle rouge sur les images. En comparant les figures 28.a et 28.b on observe que la taille des agglomérats diminue quand la durée du recuit augmente et que le rapport de surface entre le cercle rouge intérieur représentant la surface de l'agglomérat et le cercle rouge extérieur représentant la surface affectée par celui-ci diminue. Pour la figure 29.c, on observe l'apparition de

structure ainsi qu'une diminution de l'homogénéité de la surface par rapport aux figures 29.a et 29.b. En comparant la figure 30.a et 30.b avec 30.c on peut remarquer que la diminution de l'homogénéité à l'échelle macroscopique observée sur la figure 29.c s'accompagne de l'apparition de microstructure de même couleur que le PEEK pour les échantillons recuit 90 minutes.

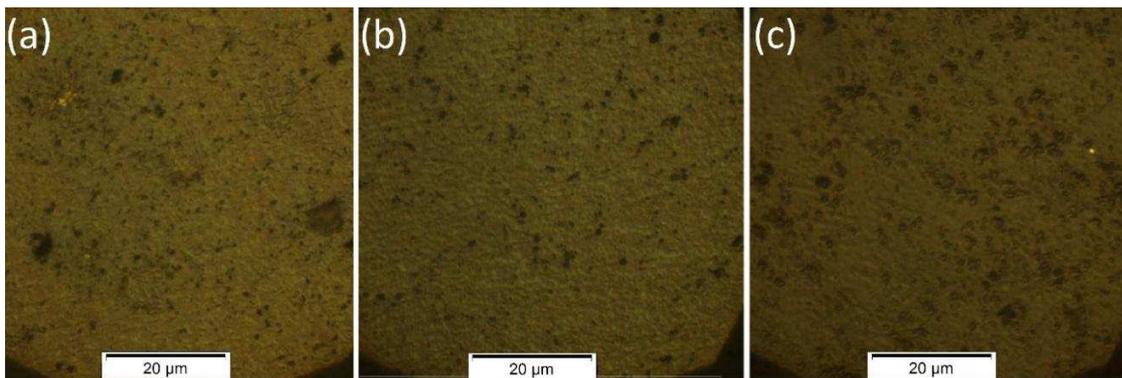


**Figure 28 :** (a) et (c) état de la surface pour deux couches de MWCNT déposées à la surface d'un film de PEEK avant recuit. (b) et (d) état de la surface après recuit pour les échantillons a) et c) recuit respectivement 15 minutes et 30 minutes et possédant les deux un coefficient de transmission optique  $T=0,6$ .

La figure 30 montre un agrandissement des images présentées sur la figure 29 de façon à discerner les agglomérats présents à la surface du composite. Les échantillons présentés sur les figures 30.a et 30.b présentent une distribution de taille des agglomérats et une répartition des agglomérats sur la surface similaire. En revanche pour l'échantillon représenté sur la figure 30.c, on observe une diminution du contraste de la surface, la disparition des inclusions opaques associées aux agglomérats de NTC sur les figures 30.a et 30.b ainsi que le développement de structures de même couleur que le PEEK. Ces changements sont corrélés avec les changements macroscopiques observés entre les figures 29.a, 29.b et 29.d .



**Figure 29 :** Etat de la surface pour trois échantillons de coefficient de transmission optique  $T=0,78 \pm 0,02$  recuit 30 minutes (a), 60 minutes (b) et 90 minutes (c). Les cercles rouges permettent de visualiser l'évolution du rapport entre la taille des agglomérats et la surface affectée par les agglomérats quand la durée du recuit augmente.



**Figure 30 :** (a) Agrandissement de la surface de l'échantillon associée à la figure (29.a), (b) agrandissement de la surface de l'échantillon associée à la figure (29.b), (c) agrandissement de la surface de l'échantillon associée à la figure (29.c).

## 5- Caractérisation électrique

### A) Courant continu et température ambiante

Le transport électrique ne s'effectue pas de la même façon dans les matériaux désordonnés et cristallins. Les matériaux désordonnés représentent une gamme très large allant des polymères organiques aux semi-conducteurs poly-cristallins. Théoriquement, la différence entre le transport dans les milieux ordonnés et désordonnés est induite par l'absence de symétrie de translation dans les matériaux désordonnés. Il n'est donc pas possible d'un point de vue mathématique de définir un espace réciproque pour ces matériaux. En conséquence, il n'est pas possible de calculer une densité d'état ou un courant électrique de la même manière que dans les matériaux cristallins. Dans le cas des composites à base de nanotubes de carbone, l'évolution de la résistance en fonction de la concentration en nanotubes peut être ajustée à l'aide d'une loi de percolation telle que décrit dans la première partie.

$$\sigma = \sigma_0(C - C_t)^{-t}$$

D'après Balberg *et al.* [31], pour des objets de formes oblongues, il est possible de remplacer la concentration au seuil de percolation par une fraction de volume critique au seuil de percolation. On considère alors le volume moyen occupé par deux tubes en contact calculé sur toutes les configurations possibles.

La figure 31 présente l'évolution de la résistance électrique en fonction du coefficient de transmission optique à une longueur d'onde de 532 nm. On peut observer une transition depuis un état isolant au-dessus de  $T=0,8$  vers un état semi-conducteur en-dessous. La transition suit une loi exponentielle caractéristique des systèmes percolants qui est ajustée à l'aide de la formule suivante.

$$\sigma = \sigma_0(C - C_t)^{-t} = \sigma_0(\theta - \theta_t)^{-t}$$

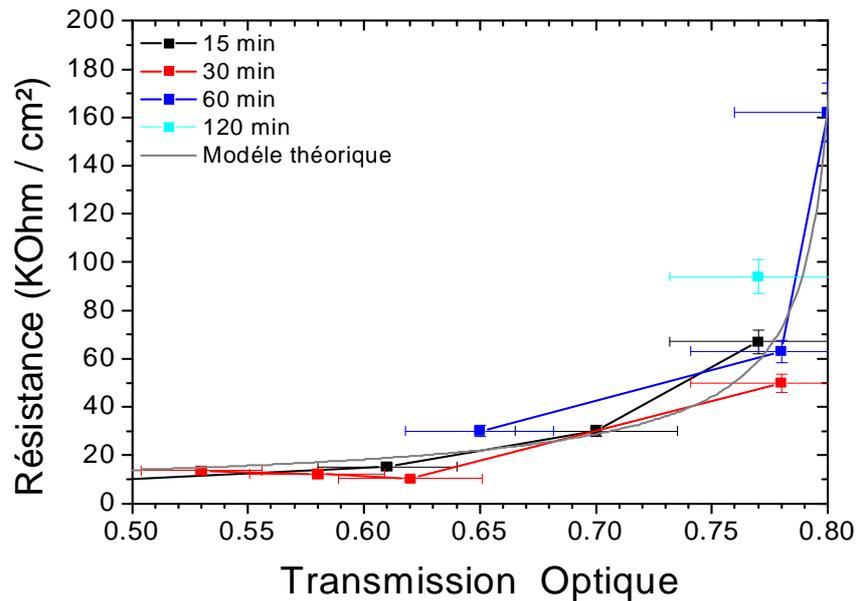
La seconde représentation a été introduite par Foygel *et al.* [32]  $\theta$  représente alors la fraction de volume associée à la phase percolante. Dans le cas d'objet de rapport d'aspect différent de 1, remplacer la concentration par la fraction de volume permet d'intégrer la dépendance du rapport d'aspect sur le seuil de percolation. De plus, pour des objets de rapport d'aspects supérieur à 100, on peut montrer que la fraction de volume critique au seuil de percolation peut être approximée par :

$$\theta_t \cong \frac{06}{a} = \frac{0.6}{650} \cong 0.092 \pm 0.014 \text{vol}\%$$

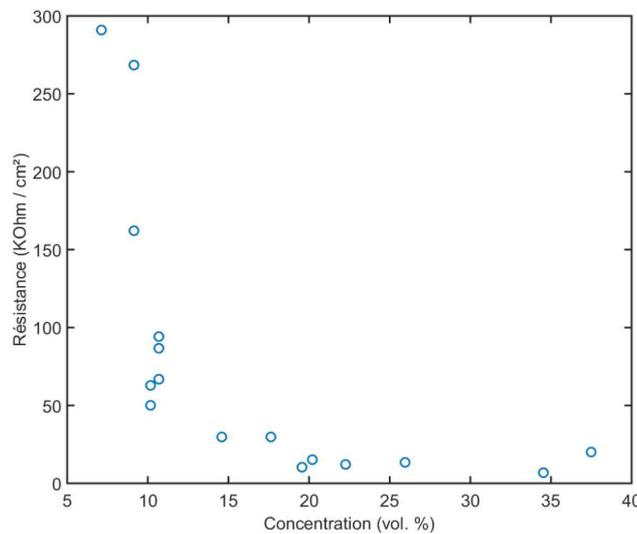
L'erreur introduite par l'approximation diminue en inverse du rapport d'aspect et est inférieur à 1% pour des tubes de rapport d'aspect supérieur à 100.

Comme dit précédemment, la connaissance de l'épaisseur des couches et du coefficient d'extinction des nanotubes de carbone permet d'approximer la concentration à partir de la transmission optique à travers les couches. D'après A. Combessis *et al.* [33], le coefficient d'extinction des nanotubes de carbone Arkema Graphistrength par fraction relative de poids est compris entre 2,38 et 4,35  $\mu\text{m}^{-1}$  selon la taille des agglomérats. D'après C. Laurent *et al.* [34], la densité moyenne de nanotube de diamètre externe 12 nm intégrant 10 parois est de 1,9  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . La densité du PEEK est de 1,3  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  d'après les données techniques constructeurs. La concentration déduite est utilisée comme abscisse dans la figure 32. Le coefficient d'extinction des nanotubes en fraction relative de volume dans le cas d'un système PEEK / nanotube évolue de 5,9 à 3,2 quand la taille des agglomérats diminue. Si on considère un coefficient d'extinction de 3,2  $\mu\text{m}^{-1}$ , pour un coefficient de transmission de 0,53, l'épaisseur d'une couche composée uniquement de nanotube est de 200nm, ce qui n'est pas complètement cohérent avec les épaisseurs moyenne mesurés expérimentalement par MET. En conséquence la valeur de 5,9 est utilisée afin d'estimer

la concentration en nanotubes, ce qui implique la présence d'agglomérat ou une dispersion non-homogène des nanotubes dans la matrice.



**Figure 31 :** Evolution de la résistance de l'ensemble de nos échantillons excepté les échantillons utilisés pour les mesures sous contraintes en fonction du coefficient de transmission optique de ceux-ci. Différentes durées de recuit sont représentées sur le même graphe.



**Figure 32 :** Evolution de la résistance de l'ensemble de nos échantillons intégrant les échantillons utilisés pour les mesures sous contraintes en fonction de la concentration approximée à l'aide de la loi de Beer-Lambert en considérant un coefficient d'extinction par fraction de volume  $\epsilon$  égal à  $5,9 \mu\text{m}^{-1}$

Dans le cas d'un réseau de percolation bidimensionnelle, l'exposant prend une valeur comprise entre 1 et 1,3 et dans le cas d'un système tridimensionnel entre 1,6 et 2,0. D'après les images obtenues en microscopie électronique à transmission, l'épaisseur de la couche est comprise entre 50 et 150 nm, ce

qui autorise le développement du réseau dans un volume restreint, et la création de contacts dans l'épaisseur de la couche. En conséquence le système ne peut pas être considéré comme rigoureusement bidimensionnel mais dans un état intermédiaire entre un système bidimensionnel et tridimensionnel.

Le tableau 1 présente l'évolution de la résistance en fonction de la durée du recuit pour des échantillons de coefficient de transmission optique voisin. On peut remarquer que pour les échantillons 1 et 2, la résistance est multipliée par 3 lorsque la durée du recuit est multipliée par 6. La tendance est la même pour les échantillons 3 et 4

En revanche pour les échantillons possédant un coefficient de transmission supérieur à 0,7 cette tendance disparaît. On peut cependant remarquer que les échantillons 7 et 8 possèdent une résistance inférieure à l'échantillon numéro 5 alors que leurs coefficients de transmission optique sont plus élevés. En conséquence, la durée du recuit altère les propriétés électriques différemment selon la durée du recuit et il n'est pas possible d'ajuster la courbe obtenue expérimentalement avec différents temps de recuit à un seul modèle de percolation.

Pour les échantillons 1 à 4, la résistance suit une loi dérivée de celle d'une marche statistique aléatoire pour laquelle la distance de diffusion augmente avec la racine carrée du temps écoulé.

Echantillon	Transmission	Durée Recuit (min)	Résistance (kOhm.cm <sup>-2</sup> )
1	0,4	90	20,2
2	0,43	15	7
3	0,61	15	15,3
4	0,62	30	10,3
5	0,77	15	67
6	0,77	120	94
7	0,78	30	50
8	0,78	60	63

**Tableau 1 :** Evolution de la résistance en fonction de la durée de recuit pour des échantillons de coefficient de transmission optique similaire.

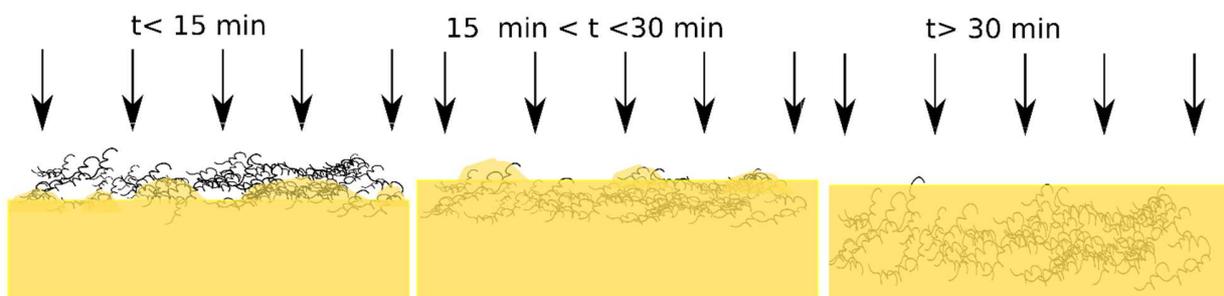
La résistance de nanotube légèrement comprimé dans un capillaire de verre est inférieure à 40 Ohm/cm<sup>-1</sup>, ce qui est supérieur de 15 ordres de grandeurs à la résistance du PEEK sans nanotube et de 4 ordres de grandeur des composites fabriqués. La résistance électrique de couches fines de nanotubes déposés sur lame de verre est de 25 MOhm.cm<sup>-2</sup> avec un coefficient de transmission optique de 0.7. Cette valeur élevée peut s'expliquer par plusieurs phénomènes : la présence d'une fine couche d'eau ou de solvant adsorbé à la surface des nanotubes limite leur contact. Le film est composé principalement de micro-agglomérats et les contacts inter-agglomérats sont limités. L'augmentation de volume des agglomérats lors de l'imprégnation du film de nanotube ainsi que la diffusion des nanotubes hors des agglomérats après imprégnation peut expliquer la différence de résistance électrique entre les films de nanotube avant et après recuit. Il faut cependant remarquer qu'étant donnée la concentration très élevée de tubes et donc de contacts dans le composite et en considérant une série de contacts parallèles, la résistance macroscopique diminue en inverse de la résistance de contact du fait de l'augmentation du

nombre de contacts parallèles. La résistance macroscopique peut donc être inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la résistance intrinsèque d'un contact entre tubes. Le courant électrique décroît exponentiellement avec la distance entre les contacts et avec la hauteur de barrière du diélectrique entre les contacts. Le modèle de Simmons [35] peut être utilisé pour modéliser l'effet tunnel entre deux électrodes métalliques séparées par un diélectrique et peut être utilisé pour modéliser la résistance de contact inter-tube en première approximation.

$$\rho_{tunnel} = \frac{h^2}{e^2 \sqrt{2m\lambda}} \exp\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m\lambda}\right)$$

Où  $d$  représente la distance entre les objets et  $\lambda$  la hauteur de barrière dans le diélectrique. Dans un composite réel le passage des électrons à travers le polymère est assisté par phonons.

De plus, étant donné que les tubes mouillés sont plus faciles à séparer des agglomérats, il est possible que ceux-ci commencent à diffuser avant la fin du mouillage complet de la couche de nanotubes. Ainsi, la morphologie de la surface doit dépendre de la différence de vitesse entre le processus de mouillage des agglomérats et la diffusion des tubes mouillés. Une représentation schématique simplifiée des différentes étapes du mouillage et de la diffusion est présentée sur la figure 33.



**Figure 33 :** Représentation schématique du mouillage et de la diffusion de la couche de nanotubes au cours du recuit (1) initiation du mouillage des nanotubes, (2) mouillage complet de la couche de nanotubes, (3) diffusion progressive dans le volume.

### **B) Courant continu en fonction de la température**

La dépendance de la résistance électrique sur la température peut être décomposée en 3 types selon la structure de bande dans le cadre de la mécanique classique.

Dans le cas des métaux, la résistance électrique augmente quand la température augmente à cause de l'augmentation de la densité de phonons. Le mouvement des électrons est brownien (conduction diffusive)

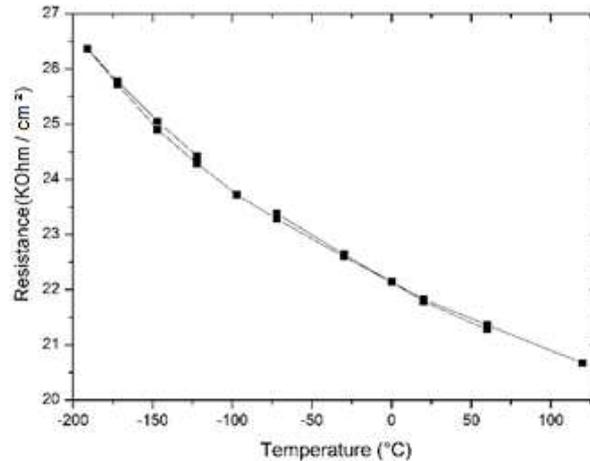
Dans le cas des semi-conducteurs, seuls les électrons possédant une certaine énergie sont libres de se déplacer et uniquement dans certaines directions spécifiques selon la structure cristalline. Pour les semi-conducteurs, la résistance diminue quand la température augmente car les électrons sont excités thermiquement vers la bande de conduction.

Dans le cas de matériaux isolants non-organiques, la situation est similaire aux matériaux semi-conducteurs, mais l'énergie nécessaire pour extraire les électrons de la bande de valence est plus élevée. On peut de plus faire la différence entre isolant en silicium amorphe, ou poly-cristallin et isolant diélectrique. Ces derniers étant polarisables, ils interagissent avec les champs électriques alternatifs.

Dans le cas des matériaux composites, la différence de coefficient d'expansion thermique entre les deux phases en fonction de la température peut induire des contraintes supplémentaires et faire varier

la géométrie des contacts entre tubes. La plupart des matériaux possèdent un coefficient d'expansion thermique positif et se dilatent quand la température augmente, alors que les nanotubes de carbone possèdent un coefficient d'expansion négatif et se contractent dans la direction du tube quand la température augmente.

Afin de déterminer le mode de transport préférentiel dans les composites fabriqués, la variation de la résistance en fonction de la température a été mesurée dans une cellule cryogénique fonctionnant à l'azote liquide (Figure 34). Les contacts en laque d'argent sont suffisamment conducteurs pour ne pas modifier les grandeurs électriques mesurées.



**Figure 34 :** Evolution de la résistance d'un échantillon en fonction de la température après recuit.

La diminution de la résistance avec l'augmentation de la température est caractéristique des systèmes semi-conducteurs. De plus, pour un matériau dont le transport est dominé par l'effet tunnel, l'énergie cinétique cédée aux électrons par le bruit thermique permet à ceux-ci de passer la barrière tunnel. Ainsi, la résistance diminue quand la température augmente. Plusieurs régimes de transport différents reposent sur l'effet tunnel. Certains d'entre eux pouvant être distingués en observant leurs évolutions sur des graphes en coordonnées logarithmiques. Il faut noter que l'on se réfère aux différents mécanismes de transport reposant sur l'effet tunnel comme étant des mécanismes de transport par sauts [36]. Dans ce cadre, on considère des chemins de conduction activés par la température et/ou le champ électrique local dans le cas de matériaux diélectriques. Aucun des modèles ne permet d'ajuster l'évolution observée expérimentalement sur toute la plage de température. En conséquence, le transport doit être régi par différents mécanismes agissant simultanément ou sur des plages de température proches mais des énergies d'activation différentes. De plus dans le cas de polymères possédant des températures de transition vitreuse faible, le déplacement des chaînes de polymère peut aussi jouer sur les caractéristiques électriques relevées. La présence de réaction électrochimique entre les différentes phases peut aussi induire des contributions supplémentaires au courant mesuré.

De manière générale, dans le cas de composite intégrant des nanotubes de carbone, les régimes de transport observés sont principalement la conduction par sauts sur distance variable (variable range hopping), caractéristique des systèmes désordonnés [36]. Dans ce cas, le transport s'effectue par sauts entre des défauts ponctuels dont l'énergie est située près du niveau de Fermi. L'effet tunnel induit par fluctuations thermiques vient de la modulation des distances entre les contacts.

En conséquence, le transport électronique dans les composites intégrant des nanotubes de carbone est complexe et différents régimes de transport coexistent selon la plage de température considérée.

### **C) Courant alternatif à température ambiante**

Afin de mesurer l'impact de la concentration sur les propriétés électriques en champ alternatif, les échantillons ont été caractérisés en régime alternatif à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4192A sur la plage 5Hz-13 MHz. La compensation des éléments parasites est réalisée avant chaque mesure.

Les propriétés de transport électroniques dans un composite à base de nanotubes dépendent des propriétés électriques de la matrice ainsi que des propriétés électriques des nanotubes. Le PEEK étant isolant, il possède une résistivité supérieure à 10 TOhm à température ambiante [23] et est supérieure de 16 ordres de grandeur à la résistivité intrinsèque des tubes. Si on considère en première approximation le transport dans le composite à l'aide de la théorie des milieux effectifs, on peut assigner une résistance électrique au PEEK et une au réseau de nanotubes. Le contact électrique à la surface se faisant à la fois sur le réseau de nanotubes et le polymère des deux côtés du contact, la différence de potentiel électrique appliquée à l'échantillon lors de la mesure est la même pour le réseau de nanotubes et le polymère. On peut donc les considérer comme étant connectées en parallèle.

$$R_{composite} = \frac{R_{réseau} \times R_{peek}}{R_{réseau} + R_{peek}} \approx \frac{R_{réseau} \times R_{peek}}{R_{peek}} = R_{réseau}$$

Où  $R_{réseau}$  représente la résistance électrique du réseau de nanotubes et  $R_{peek}$  la résistance électrique de la matrice PEEK. Etant donnée la différence d'ordre de grandeur entre la résistance électrique du réseau et celle du PEEK, la résistance électrique du PEEK est négligeable au dénominateur en introduisant une marge d'erreur de l'ordre de  $10^{-16}$  assimilable au courant de fuite dans le PEEK.

On décompose alors la résistance du réseau de nanotubes de carbone en une composante associée à la résistance intrinsèque des tubes et une autre composante associée à la résistance de contact entre les tubes.

$$R_{réseau} = n \times R_{cnt} + (n + 1) \times R_{contact}$$

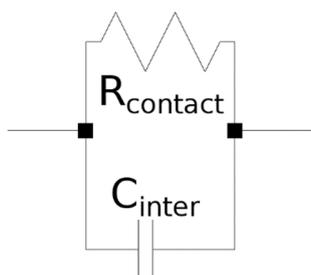
De plus, les tubes ont tendance à former des agglomérats, ce qui induit des interactions électrostatiques entre eux et qui peuvent être modélisées par la présence d'une capacité de couplage entre les tubes dont la valeur dépend de la distance les séparant. La capacité électrostatique entre deux fils métalliques placés en parallèle peut être calculée à l'aide de la formule suivante [24].

$$C_{intertube} = \frac{\pi \epsilon l}{\ln \left[ \frac{d}{2a} + \left( \frac{d^2}{4a^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right]}$$

Avec  $\epsilon$  la permittivité électrique du milieu environnant les tubes,  $l$  la longueur des tubes,  $d$  la distance entre les fils et  $a$  le rayon des fils. Cette formule n'est valide que si la distance entre les tubes est supérieure à leur diamètre. Pour des NTC de rayon  $a=7\text{nm}$ , en acceptant une distance minimum entre les NTC  $d=15\text{nm}$  et des tubes de longueur  $l=1 \mu\text{m}$ .

$$C_{intertube} = 250aF. \mu\text{m}^{-1}$$

De plus, la capacité évolue en inverse de la distance entre les fils. Ainsi, la capacité inter-tube calculée représente une limite basse pour la capacité associée à deux tubes séparés par une distance inférieure à 15 nm tant que le transport par effet tunnel entre les deux tubes est négligeable.

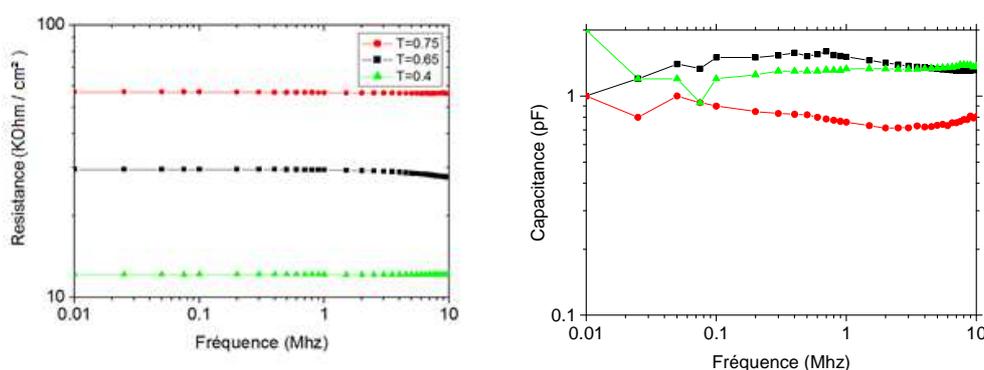


**Figure 35 :** Schéma électrique équivalent des composites fabriqués en première approximation.

Un modèle simplifié (figure 35) peut être ajusté directement par un analyseur d'impédance en utilisant la formule suivante représentant une capacité et une résistance en parallèle si R est indépendant de C :

$$Y = G + jB = \frac{1}{R} + jC\omega \text{ si R est indépendant de C}$$

Pour l'échantillon 1 de résistance  $R_0=60 \text{ KOhm}$ , la variation de la partie réelle de la résistance en fonction de la fréquence sur la plage 5 Hz, 10 MHz est inférieure à 1% de la résistance en courant continu et dans la limite de résolution de l'appareil de mesure. Ceci indique que le modèle RC parallèle utilisé pour extraire la capacité est correcte en première approximation. Pour l'échantillon 2 de résistance  $R_0=30 \text{ KOhms}$ , la partie réelle de la résistance diminue progressivement avec la fréquence du champ électrique appliquée jusqu'à une valeur de 27 kOhms à 10 Mhz. Ceci indique que pour l'échantillon 2, il doit exister un élément réactif supplémentaire en série avec la résistance intrinsèque des tubes et la résistance de contact.



**Figure 36 :** Evolution de la résistance électrique et de la capacité en champ alternatif pour trois composites de coefficient de transmission optique donné.

La figure 36 présente l'évolution des propriétés électroniques de 3 composites de coefficient de transmission optique variable en champ alternatif. La résistance mesurée est constante sur la gamme de fréquence utilisée pour les échantillons de coefficient de transmission optique  $T=0,75$  et  $0,4$ . Pour le troisième échantillon, on peut observer une faible diminution de la résistance à partir de 4 Mhz.

La dépression située entre 90 et 100 kHz pour les échantillons  $T=0,4$  et  $0,65$  est un artefact de mesure due à la proximité du palier 100 kHz auquel la calibration doit être refaite.

La capacité est en dessous du seuil de détection du banc de mesure pour tous les échantillons en dessous de 100 kHz. L'échantillon de coefficient de transmission  $T=0,75$  présente une capacité très proche de celle d'un film de PEEK pur mesurée expérimentalement entre 0,71 et 0,74 pF

Pour les échantillons de coefficient de transmission  $T=0,65$  et  $T=0,64$ , la capacité est augmentée d'approximativement 30% par rapport au PEEK pur et à l'échantillon de coefficient de transmission  $T=0,75$ .

Le fait que la résistance électrique soit constante sur la gamme de fréquence considérée permet de confirmer la justesse du modèle RC parallèle utilisé pour extraire la résistance et la capacitance. Contrairement à ce qui est observé dans la littérature sur l'évolution des propriétés électriques dans des matériaux désordonnés composites [38], la variation de la capacité n'est pas directement reliée à la fréquence sur la plage de fréquence utilisée. Ainsi, les propriétés de transport dans le film sont homogènes et indépendantes des propriétés structurales. Ceci peut s'expliquer en partie par la faible dimensionnalité du composite réalisé qui force le transport dans une direction spécifique.

Les couches de composites réalisées peuvent être approximées par des résistances pures en champ continu et jusqu'à 10 MHz en champ alternatifs. La capacité est relativement constante sur la plage considérée, ce qui indique une dispersion homogène des nanotubes.

#### **D) évolution de la résistance en présence de contraintes mécaniques**

L'évolution de la morphologie du réseau de nanotubes en présence de déformations mécaniques modifie la résistance intrinsèque du réseau de nanotubes, ce phénomène peut être exploité pour fabriquer des capteurs de déformations ou de contraintes mécaniques. Si les nanotubes sont mouillés par le polymère lors de leur intégration, on observe la présence d'une fine couche de polymère autour des nanotubes. Cet enrobage fait obstacle au contact direct entre les nanotubes et implique la présence d'une résistance électrique de contact élevée entre les nanotubes. En considérant un modèle électrique parallèle pour le contact des nanotubes tel que décrit dans la partie caractérisation électronique, la résistance intrinsèque des nanotubes est négligeable par rapport à la résistance de contact entre les nanotubes. La probabilité de passage des électrons entre deux nanotubes dépend alors de la largeur de la zone interdite du polymère ainsi que de l'épaisseur de l'enrobage. La variation de la résistance électrique des composites sous contrainte dépend alors principalement de la variation de la distance inter-tube en fonction des contraintes appliqués. Le seuil de percolation étant défini comme la concentration minimale en nanotubes nécessaire pour l'établissement d'un chemin de conduction continu entre les deux électrodes, l'impact de la variation de la distance moyenne inter-tube en présence de contraintes sur la résistance électrique est maximum autour du seuil de percolation.

Les contraintes mécaniques sont appliquées à l'aide d'un banc de test de flexion trois points fabriqué au CEMES. Il est composé d'une pièce mobile sur laquelle est collé un patin qui est actionné manuellement à l'aide d'une vis millimétrique. Une seconde pièce fixe sur laquelle sont collés deux patins sert de support pour l'échantillon. La partie centrale de l'appareil est présentée sur la figure 37. Les mesures électriques sont réalisées en régime continu à l'aide d'un banc de mesure Keithley 6517B en imposant un potentiel de 10V aux bornes de l'échantillon. Les contacts électriques sont réalisés en laque d'argent et disposés sur des bords opposés de l'échantillon du côté de la surface composite.

La flexion trop importante de l'échantillon engendre un décollement progressif des contacts en laque d'argent de la surface et une augmentation progressive de la résistance électrique mesurée. En conséquence la flexion des échantillons est limitée à 1 mm afin de mesurer uniquement les variations de résistance associées à la déflexion des échantillons et non à la dégradation des contacts électriques. Les mesures de contraintes ont été réalisées sur des échantillons dont le coefficient de transmission est compris entre 0,74 et 0,84 et proche du seuil de percolation afin d'obtenir une sensibilité maximum. Dans un premier temps, la résistance a été mesurée uniquement sous contraintes maximum en réalisant 100 cycles de torsion pour chaque échantillon afin d'évaluer la stabilité de la résistance en fonction du nombre de

cycles. Une augmentation de résistance de quelques centaines d'Ohm peut être mesurée après 100 cycles. Cette augmentation est du même ordre de grandeur que la variation de résistance électrique d'un échantillon sous contrainte maximum rapportée dans le tableau 2.

Les contraintes internes sont mesurées à l'aide du profil de l'échantillon sous torsion obtenu à partir d'une image optique de l'échantillon montré sur la figure 38. La portion centrale de l'échantillon présentant une courbure constante est ajustée à l'aide d'un cercle. Les contraintes mécaniques étant limitées en première approximation à la partie centrale de l'échantillon, il est nécessaire d'utiliser une règle de mélange afin d'extraire la variation de résistance dans cette zone. En considérant que la résistivité de la zone ne présentant pas de contrainte ( $\sigma_{\bar{\varepsilon}}$ ) est calculable à partir de la résistance de l'échantillon en l'absence de contrainte ( $R_{\bar{\varepsilon}}$ ), on peut utiliser un modèle de résistance parallèle pour calculer la variation de résistance de la partie centrale telle que définie sur la figure 38. On peut alors calculer la variation de résistance sous contrainte ( $\Delta R_{\varepsilon}$ ) selon la formule suivante avec  $\sigma_{\varepsilon}$  la résistivité de l'échantillon en présence de contrainte,  $L_{tot}$  la longueur totale de l'échantillon (courbe bleu sur la figure 38) et  $L_{\varepsilon}$  la longueur de la zone contrainte (courbe rouge sur la figure 38) :

$$\Delta R_{\varepsilon} = \frac{\Delta \sigma_{\varepsilon}}{L_{\varepsilon}} = \frac{\sigma_{\varepsilon} - \sigma_{\bar{\varepsilon}}}{L_{\varepsilon}} = \frac{\sigma_{\varepsilon} - R_{\bar{\varepsilon}}(L_{tot} - L_{\varepsilon})}{L_{\varepsilon}}$$

La contrainte moyenne dans la couche de composite surfacique est calculée à l'aide de la formule suivante selon la théorie des faisceaux de Bernoulli si on considère le module d'Young de l'échantillon constant sur toute son épaisseur.  $h$  représente alors l'épaisseur de l'échantillon et  $R$  le rayon de l'arc de cercle ajusté sur le profil de l'échantillon (courbe rouge sur la figure 38) :

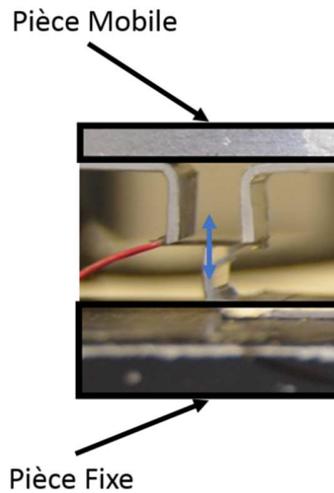
$$\varepsilon = \frac{h}{2R}$$

A partir de notre modèle représenté sur la figure 39, la contrainte moyenne extraite de la figure 38 est de 0,011 et sera utilisée par la suite pour évaluer la sensibilité aux contraintes des 3 échantillons testés. Celle-ci est évaluée à l'aide d'un facteur de jauge définit de la façon suivante :

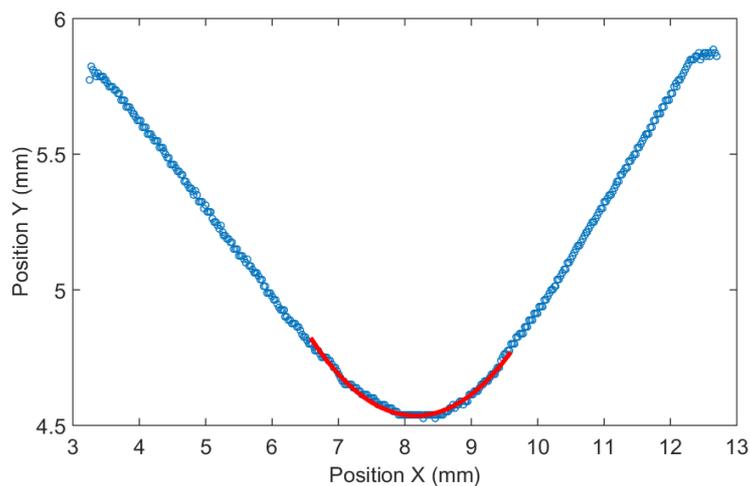
$$G = \frac{\Delta R_{\varepsilon}}{R_{\bar{\varepsilon}}\varepsilon}$$

**Tableau 2 :** Propriétés caractéristiques des échantillons testés.

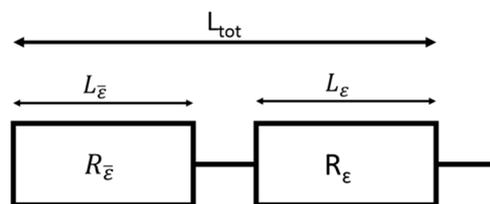
Echantillon	Transmission	$R_{\bar{\varepsilon}}$ (KOhm / cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{\varepsilon}$ (KOhm)	$\Delta R_{\varepsilon}$ (KOhm / cm <sup>2</sup> )	G
1	0,76	86,8	87,1	24,5	25,3
2	0,8	268,5	268,8	75,7	25,4
3	0,84	290,8	291,6	82,1	25,4



**Figure 37:** Image d'un échantillon inséré entre deux patins mobiles et un patin fixe afin de créer un banc de test de flexion trois points.



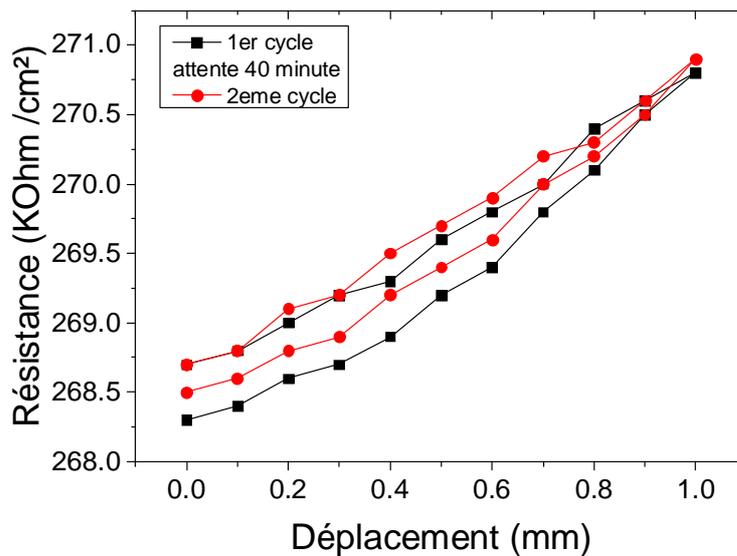
**Figure 38 :** Profil de la fibre d'un échantillon sous contrainte dont la portion centrale est ajustée à l'aide d'un arc de cercle.



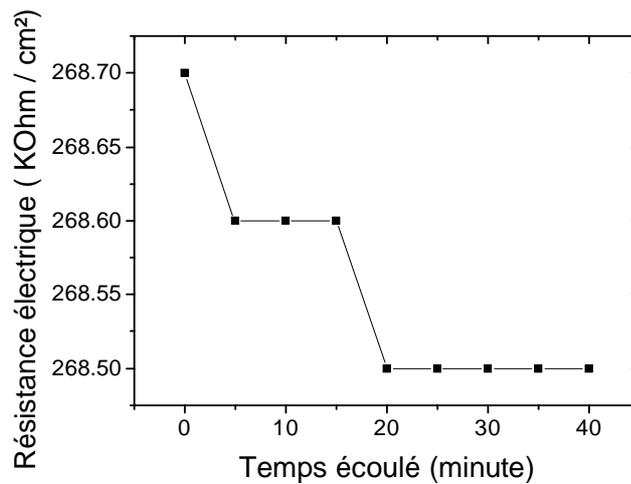
**Figure 39 :** Modèle Equivalent pour l'extraction de la résistance sous contrainte.  $L_{\bar{\epsilon}}$  Représente la longueur de la zone non-contrainte,  $L_{\epsilon}$  la longueur de la zone contrainte et  $L_{tot}$  la longueur totale de l'échantillon.

Les valeurs mesurées sont très proches de celles obtenues par Hu N. *et al.* [29] pour des composites à base de nanotubes de carbone multi-parois autour du seuil de percolation. L'évolution de la

résistance en fonction de la flexion pour l'échantillon 2 est montrée en noir sur la figure 40. La mesure est réalisée en considérant des pas de 50  $\mu\text{m}$  avec un délai de 5 secondes entre chaque pas. L'évolution de la résistance électrique est affichée en fonction du déplacement relatif de la partie mobile de l'appareil. La résistance électrique au déplacement maximum (1 mm) devrait donc être égale à la valeur rapportée dans le tableau 2 si la vitesse d'actionnement n'a pas d'influence sur la variation de résistance mesurée (régime élastique). Cependant la variation de résistance maximum mesurée est de 2 KOhm, ce qui pourrait indiquer une relaxation mécanique du réseau de nanotube si la vitesse d'actionnement de l'échantillon est suffisamment faible. Afin de tester cette hypothèse, l'évolution de la résistance électrique de l'échantillon après une torsion à faible vitesse a été mesurée en fonction du temps sur une période de 40 minutes. Les résultats sont présentés sur la figure 41. On peut observer une diminution progressive de la résistance électrique de l'échantillon sans contrainte appliquée. Ce comportement pourrait être associé à un échauffement local par effet joule de l'échantillon placé dans un potentiel constant durant une période prolongée ainsi qu'à une relaxation progressive des contraintes internes développées lors de la torsion de l'échantillon. Dans le cas d'un effet Joule important, la relaxation des contraintes internes peut être favorisée si l'on considère la transition de régime élastique à régime plastique en fonction de la température (autour de 110 °C pour le PEEK).



**Figure 40 :** Evolution de la résistance en fonction du déplacement de la partie mobile du banc de test pour l'échantillon 2. Un délai de 40 minutes a été imposé entre les courbes noires et rouges. L'évolution de la résistance durant cette période est présentée sur la figure 41.



**Figure 41 :** Diminution progressive de la résistance en fonction du temps après 1 cycle de torsion à faible vitesse.

En conclusion, l'évolution de la résistance des couches fabriquées en fonction des contraintes mécaniques est fortement dépendante de la vitesse d'application des contraintes. Quand la variation des contraintes est rapide, la variation de résistance électrique est minimale (valeur rapportée dans le tableau 2). Il est alors difficile d'estimer la contribution de la fatigue du composite en fonction du nombre de torsions subies et celle des contraintes mécaniques appliquées aux composites. Les couches fabriquées peuvent avoir un intérêt afin de mesurer l'évolution de la fatigue d'un composite à l'aide de la variation de résistance. L'utilisation comme capteur de déformation peut être envisagé pour des déformations lentes. L'augmentation de résistance électrique en fonction de la fatigue du composite fabriqué peut potentiellement être limitée. L'étude de la relaxation élastique du réseau de nanotube sous et en l'absence de potentiel électrique peut permettre de décorrélérer l'impact de relaxation mécanique induite par effet joule et de la relaxation mécanique intrinsèque au composite.

### **E) Conclusion**

Nous avons étudié l'évolution structurelle à l'aide de la microscopie optique et électronique ainsi que l'évolution des propriétés de transport électronique de composites nanotubes de carbone / PEEK en couche fine. L'évolution des propriétés de transport électrique en fonction de la concentration en nanotubes peut s'exprimer par une loi de percolation. L'évolution des propriétés de transport électrique avec la température est caractéristique des matériaux désordonnés et associable à un mode de transport électronique par sauts. Le mouillage complet des nanotubes par le polymère lors de la diffusion empêche la création de contact direct entre les nanotubes dans le réseau et la contribution principale à la résistance électrique macroscopique est due à la résistance tunnel entre les nanotubes. Ceci est cohérent avec un mode de transport par sauts. La synthèse du film en phase aqueuse permet d'individualiser une partie des nanotubes. Le reste des agglomérats est fragmenté par inhibition des forces de van der Waals entre les tubes lors du mouillage. La tension de surface du polymère est alors suffisante pour permettre la diffusion des tubes mouillés. Dans un premier temps, la présence d'un gradient de température dans la direction parallèle à la surface engendre une diffusion dans cette même direction. La vitesse de diffusion est principalement dépendante de la viscosité et de la température du polymère. Une fois le réseau de tubes

entièrement mouillé, la diffusion s'opère dans le volume, ce qui engendre une augmentation progressive de la résistance des composites réalisés avec la durée des recuits. La réalisation de capteurs piézo-électriques n'est pas possible à cause de la relaxation des contraintes mécaniques du réseau de nanotubes lorsque soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Cette relaxation pourrait potentiellement être compensée en insérant un réseau fin de nanotubes entre deux couches de polymère avant diffusion.

Le contrôle de la pression permet de limiter l'échauffement thermique de la couche de NTC et apporte un paramètre supplémentaire pour contrôler la diffusion du film de NTC à la surface. L'utilisation d'une atmosphère non réactive empêche l'oxydation des nanotubes à haute température tout en assurant une thermalisation de la couche de NTC. La résistance électrique élevée des couches obtenues associée à la résistance du PEEK permet d'envisager leur utilisation afin de réaliser des éléments de chauffage par effet joule déployables dans des environnements agressifs [39]. Le phénomène de percolation dynamique observé permet le contrôle de l'état de surface et de la résistance électrique de la surface par la durée du recuit et la concentration initiale en nanotubes. Ce phénomène possède plusieurs applications pratiques : il pourrait être utilisé pour réparer la surface de couche de composite endommagée et rétablir partiellement certaines des propriétés de transport électrique ou thermique originales uniquement par irradiation lumineuse sous la forme d'un laser ou d'un rayonnement infrarouge. On peut aussi fabriquer des couches fines de nanotubes entre deux polymères différents possédant une absorption modérée dans l'infrarouge : la diffusion des nanotubes de manière contrôlée permettrait de moduler les propriétés mécaniques ou électroniques de l'interface.

## **Référence :**

- [1] Pavlenko E. *et al.* SELF-DISPERSION OF CARBON NANOTUBES IN THERMOPLAST POLYMER. ICCM-19 Montreal, Canada, 2013. Available online.
- [2] Bodiguel, H., Doumenc, F., & Guerrier, B. (2010). Stick– slip patterning at low capillary numbers for an evaporating colloidal suspension. *Langmuir*, 26(13), 10758-10763.
- [3] Denkov, Nikolai D., *et al.* Two-dimensional crystallization. *Nature* 361.6407 (1993): 26.
- [4] Tcholakova, S., Valkova, Z., Cholakova, D., Vinarov, Z., Lesov, I., Denkov, N., & Smoukov, S. K. (2017). Efficient self-emulsification via cooling-heating cycles. *Nature communications*, 8, 15012.
- [5] Liu, C., Li, M., Han, R., Li, J., & Liu, C. (2016). Rheology of water-in-oil emulsions with different drop sizes. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(3), 333-344.
- [6] Binks, Bernard P., and Tommy S. Horozov, eds. *Colloidal particles at liquid interfaces*. Cambridge University Press, 2006.
- [7] Matsui *et al.* Simple fabrication of carbon nanotube monolayer film. *Chemistry letters* 35.1 (2005): 42-43.
- [8] Briggs, Nicholas, *et al.* Stable pickering emulsions using multi-walled carbon nanotubes of varying wettability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 537 (2018): 227-235.
- [9] Wang, Wenda, *et al.* Bending single-walled carbon nanotubes into nanorings using a Pickering emulsion-based process. *Carbon* 50.5 (2012): 1769-1775.
- [10] Wang, Howard, and Erik K. Hobbie. Amphiphobic carbon nanotubes as macroemulsion surfactants. *Langmuir* 19.8 (2003): 3091-3093.
- [11] Shen, Min, and Daniel E. Resasco. Emulsions stabilized by carbon nanotube– silica nanohybrids. *Langmuir* 25.18 (2009): 10843-10851.
- [12] Krstic, Vojislav, *et al.* Langmuir– Blodgett films of matrix-diluted single-walled carbon nanotubes. *Chemistry of materials* 10.9 (1998): 2338-2340.
- [13] Li, Xiaolin, *et al.* Langmuir– Blodgett assembly of densely aligned single-walled carbon nanotubes from bulk materials. *Journal of the American Chemical Society* 129.16 (2007): 4890-4891.
- [14] Cao, Qing, *et al.* Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics. *Nature Nanotechnology* 8.3 (2013): 180.
- [15] Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., Casiraghi, C. (2012). Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*, 12(8), 3925-3930.
- [16] Ferrari, A. C., Robertson, J. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2477-2512.
- [17] Alig, I., Pötschke, P., Lellinger, D., Skipa, T., Pegel, S., Kasaliwal, G. R., & Villmow, T. (2012). Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. *Polymer*, 53(1), 4-28.

- [18] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., & McEuen, P. L. (2001). Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical review letters*, 87(21), 215502.
- [19] Gokhale, V. J., Shenderova, O. A., McGuire, G. E., & Rais-Zadeh, M. (2014). Infrared absorption properties of carbon nanotube/nanodiamond based thin film coatings. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 23(1), 191-197.
- [20] Burlaka, A., Lukin, S., Prylutska, S., Remeniak, O., Prylutsky, Y., Shuba, M., ... & Scharff, P. (2010). Hyperthermic effect of multi-walled carbon nanotubes stimulated with near infrared irradiation for anticancer therapy: in vitro studies. *Experimental Oncology*.
- [21] Liu, M., Jiang, K. L., Li, Q. Q., Yang, H. T., & Fan, S. S. (2007). Laser-induced high local temperature in carbon nanotube. In *Solid State Phenomena* (Vol. 121, pp. 331-336). Trans Tech Publications.
- [22] Inoue, Y., & Ishijima, A. (2016). Local heating of molecular motors using single carbon nanotubes. *Biophysical reviews*, 8(1), 25-32.
- [23] Materials Properties Guide – Victrex (disponible sur le site de Victrex)
- [24] Jackson, J. D. (1975). *Classical Electrodynamics*.
- [25] Surface Treatment and Adhesion of APTIV® Film (disponible sur le site de Victrex)
- [26] Nuriel, S., Liu, L., Barber, A. H., & Wagner, H. D. (2005). Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. *Chemical Physics Letters*, 404(4-6), 263-266.
- [27] Barber, Asa H., Sidney R. Cohen, and H. Daniel Wagner. Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes. *Physical review letters* 92.18 (2004): 186103.
- [28] Israelachvili, J. N. (2011). Intermolecular and surface forces. Academic press. (pp. 255)
- [29] Dong, L., Arai, F., & Fukuda, T. (2003). Nanoassembly of carbon nanotubes through mechanochemical nanorobotic manipulations. *Japanese journal of applied physics*, 42(1R), 295.
- [30] Hu, Ning, *et al.* Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon* 48.3 (2010): 680-687.
- [31] Balberg, I., Binenbaum, N., & Wagner, N. (1984). Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system. *Physical Review Letters*, 52(17), 1465.
- [32] Foygel, M., Morris, R. D., Anez, D., French, S., & Sobolev, V. L. (2005). Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. *Physical Review B*, 71(10), 104201.
- [33] Combessis, Anthony, *et al.* Optical density as a probe of carbon nanotubes dispersion in polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 130.3 (2013): 1778-1786.
- [34] Laurent, Ch, Emmanuel Flahaut, and Alain Peigney. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. *Carbon* 48.10 (2010): 2994-2996.
- [35] Simmons, John G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of applied physics* 34.6 (1963): 1793-1803.

- [36] Shklovskii, B. I., & Efros, A. L. (2013). *Electronic properties of doped semiconductors* (Vol. 45). Springer Science & Business Media.
- [37] Kymakis, E., & Amaratunga, G. A. (2006). Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films. *Journal of applied physics*, 99(8), 084302.
- [38] McLachlan, David S., et al. AC and DC percolative conductivity of single wall carbon nanotube polymer composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43.22 (2005): 3273-3287.
- [39] Jia, S. L., Geng, H. Z., Wang, L., Tian, Y., Xu, C. X., Shi, P. P., Kong, J. (2018). Carbon nanotube-based flexible electrothermal film heaters with a high heating rate. *Royal Society open science*, 5(6), 172072.

# Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à différents aspects liés à la fabrication de couches de composites fines par diffusion thermique d'une couche de nanotubes de carbone multi-parois à la surface d'un film de polymère poly-éther-éther-cétone. Ce dernier point est le sujet principal développé dans cette thèse, les études sur les nano-carbones dans des environnements spécifiques sont présentées en annexe.

La méthode de synthèse de couche de nanotubes fine en phase liquide proposée est facile à mettre en place et est potentiellement adaptable à différents couples de liquides. Les propriétés finales du film peuvent être modulées entre opaque et transparent en changeant les conditions expérimentales. Les films résultants sont composés d'agglomérats de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres de diamètre dans le cas de couche d'opacité élevée ( $T=0.4$ ). Pour les couches d'opacité faible ( $T=0.7$ ) la taille des agglomérats est inférieure ou égale à 1 micromètre et la microscopie électronique permet de montrer la présence de tube individualisé. Pour les couches d'épaisseur plus importante, la présence de solvant limite la continuité de couches fabriquées. De plus, une partie des sous-produits de synthèse composés principalement de carbone amorphe est évacuée directement lors de la formation du film à la surface du liquide. Ceci permet d'augmenter la probabilité de contact entre tubes et donc la conductivité des couches fabriqués.

Les composites fabriqués présentent un comportement typique des matériaux composite avec une transition entre un état isolant et semi-conducteur pour un coefficient de transmission optique de 0.8. La résistance des couches fabriquées augmente avec la durée du recuit à concentration constante à cause de l'augmentation de la profondeur de diffusion et de la distance inter-tubes au cours du recuit visible sur des images obtenues en microscopie électronique. Celle-ci a aussi permis d'observer le mouillage complet des nanotubes par le polymère et l'absence de contact direct entre les nanotubes. Ceci explique la différence entre la résistance électrique élevée du composite au-dessus du seuil de percolation rapportée à la conductivité intrinsèque des nanotubes utilisés.

La fabrication de capteur piézo-électrique est compliquée par le mauvais transfert des contraintes mécaniques entre le réseau de nanotubes et le polymère qui limite la réversibilité des propriétés électriques en présence de contraintes mécaniques cycliques.

D'après l'étude réalisée sous champ alternatif, les propriétés électriques du composite peuvent être modélisées en première approximation par un simple circuit RC parallèle sur la plage de fréquence 100 kHz-10 MHz, la résistance R exprime la résistance de contact entre les nanotubes et plus précisément, le phénomène de conduction par effet tunnel à travers une fine couche de polymère entre deux nanotubes, la capacité C est associée aux interactions électrostatiques entre les nanotubes proches voisins.

Les motifs observés en microscopie optique associés à la diffusion progressive des nanotubes dans le polymère et la compréhension des interactions entre les nanotubes et entre nanotube et polymère permettent de présenter un mécanisme pour la fragmentation des agglomérats en l'absence de contraintes mécaniques. Le polymère diffuse dans les pores des agglomérats de nanotube par capillarité, ce qui inhibe les forces de van der Waals entre les tubes. La diffusion du polymère dans l'agglomérat induit une augmentation de la surface de contact effective du polymère et donc l'apparition d'une force de rappel dirigée dans la direction normale à la surface du polymère, dont la valeur est proportionnelle au volume de polymère déplacé lors du mouillage et qui compense l'augmentation de tension de surface du

liquide. L'augmentation de la température du polymère étant induite par la localité des nanotubes irradiés par la source infrarouge, la couche de polymère présente un gradient de température dans la direction normale à la surface qui force l'alignement des nanotubes dans la direction parallèle à celle-ci.

La compréhension des interactions entre polymère et nanotubes à l'échelle du nanotube individuel est fondamentale pour comprendre le mécanisme de formation global des nano-composites à base de nanotubes de carbone ainsi que pour leur utilisation dans les processus de micro-fabrication reposant sur les méthodes dites de lithographie douce. La forte adhésion entre certains polymères et le nanotube de carbone pourrait être utilisée en conjonction avec différents traitements de surface afin de développer des méthodes d'auto-assemblage pour contrôler le placement de nanotubes. Les développements expérimentaux récents de méthode reposant sur le phénomène d'élasto-capillarité (déformation plastique de matériaux solides par des liquides quand les effets de la gravitation sont négligeables) devrait aussi permettre de développer de nouveaux processus de fabrication et de mise en forme ainsi que de nouveaux outils pour caractériser les interactions entre nano-objets solides et liquides à l'échelle sub-micrométrique.

Le procédé de diffusion par irradiation infrarouge peut être utilisé pour réparer la surface de couche composite et rétablir partiellement les propriétés mécaniques et électriques originelles ainsi que pour la création d'interface polymère/NTC/polymère fine avec des surfaces de contact effectives larges en jouant sur le mouillage des tubes individuels et l'intégration simultanée des nanotubes dans les deux couches.

La résistance électrique élevée des composites fabriqués ainsi que la faible réactivité du polymère utilisé permettent la fabrication d'élément chauffant utilisable dans des environnements réactifs. La dépendance de la conductivité du composite à la température ambiante permet parallèlement la fabrication de capteur de température de faible sensibilité.

La présence de nanotubes ayant partiellement diffusé à la surface permet potentiellement de transférer des charges accumulées sur les tubes en surface dans le réseau embarqué dans le polymère. Exploiter cette propriété permettrait la fabrication de capteur chimique pour des environnements liquides et gazeux.

Déposer une couche de polymère supplémentaire par-dessus la couche fine de composite peut agir comme couche protectrice et limiter l'impact de l'environnement sur les performances électriques tout en améliorant le transfert des contraintes entre le polymère et le réseau de nanotubes, ce qui pourrait permettre un meilleur transfert des contraintes mécaniques au réseau de nanotube pour la réalisation de capteurs piézo-électriques.

**Annexe :**  
**Spectroscopie Raman de nano-**  
**carbones**

## **1) La pression peut-elle aider à la compréhension de la largeur de la bande Raman G?**

La largeur de la bande G est souvent utilisée comme paramètre d'ordre. Ici, afin de bien comprendre son évolution, nous avons utilisé un paramètre intensif : la pression. D'après la littérature sa variation entraîne celle de la largeur de la bande G. L'idée est de voir ce qui peut être compris en complément des modèles actuels. En effet, dans le graphite, la largeur de la bande G est due à l'interaction électron-phonon et non pas à la désintégration en 2 phonons acoustiques. A haute pression, autour de 10 GPa, la largeur se met à croître rapidement. La question est de savoir si, en introduisant des défauts ou des limitations de taille de domaine, ce comportement évolue et peut expliquer l'évolution de la largeur de la bande G.

Cette partie un peu technique est un élément important pour avoir une stratégie cohérente d'approche de l'ensemble des nano-carbones. Sans connaissances préalables, leurs diversités et le grand nombre de lois empiriques empêchent d'avoir une analyse fine des spectres.

### **1.1) Introduction**

Le spectre Raman de forme faiblement ordonnée de carbones graphéniques est constitué de deux bandes de nombre d'onde inférieure à  $2000 \text{ cm}^{-1}$  : la bande D due à la présence de défauts (au sens large, incluant les bords du graphène par exemple) et activée par un double effet de résonance d'autant plus intense que le  $L_a$  moyen (c'est-à-dire le diamètre du graphène calculé depuis la taille moyenne des cristallites) est faible ( jusqu'à 2 nm ), et la bande G correspondant au mode des atomes de carbone se déplaçant en opposition de phase.

Il existe plusieurs approches différentes pour extraire des informations de spectre Raman : la décomposition en deux bandes, D et G, de Ferrari et Robertson [1] avec la possibilité de donner des trajectoires cohérentes pour de nombreux types de carbones, et la décomposition en plusieurs bandes de 3 [2] à 5 [3] comme application de l'analyse par composantes principales.

Les paramètres de la bande G sont comparés aux paramètres de la bande D dans un graphique bidimensionnel pour classer différents types de matériaux à base de carbone [4]. La largeur des bandes D et G est sensible à la taille des cristallites et augmente lorsque la taille des cristallites diminue. De plus, celle-ci peut être estimée théoriquement.

Pour les matériaux carbonés peu défectueux, comme le graphite par exemple, et les échantillons irradiés [5], une bande D 'située aux nombres d'onde proches de  $1620 \text{ cm}^{-1}$  est observée. Cette bande provient d'un processus de double résonance dans le même cône de Dirac alors que la bande D implique deux cônes de Dirac K et K' [6]. Pour les échantillons très défectueux, cette bande D' n'est pas observée.

Le but de cette étude est de prendre en compte tous les paramètres intensifs (pression, température) afin de comprendre leurs contributions à la largeur de bande.

Expérimentalement, pour le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), la largeur de la bande G est presque constante lorsque la température se situe entre 0 et 1 000 K, tandis que le nombre d'onde des phonons diminue comme attendu [7]. Ce comportement est typique du carbone, car généralement, dans le silicium par exemple, la largeur de bande d'un phonon

optique est liée à la désintégration en deux phonons acoustiques, conduisant à une augmentation monotone avec la température [8].

La largeur de la bande G est presque constante par rapport à la longueur d'onde d'excitation si l'ajustement à deux bandes est adopté [9]. Bien que la température ait un effet très limité comme montré sur la figure (3.b), un autre paramètre intensif est utilisable, à savoir la pression. La largeur de la bande G pour le HOPG varie avec l'augmentation de la pression : elle reste constante jusqu'à 9 GPa et augmente brusquement à une pression supérieure.

Jusqu'à présent, aucune mesure Raman à haute pression pour une série d'échantillons recuits à une température inférieure et supérieure à la température de graphitisation n'a été rapportée dans la littérature. Une seule étude [10] existe sur le carbone amorphe, où la taille des domaines  $sp^2$  est inférieure à 2 nm et se comporte différemment [1]. Elle a révélé que la largeur de bande augmente dès le début avec la pression.

De plus, même si la largeur de la bande G est corrélée à la taille des cristallites, un modèle de confinement simple avec de vraies trajectoires de phonons dispersives échoue à reproduire ces modifications, principalement en raison de la fusion des bandes G et D' et de l'impossibilité de les dissocier [9].

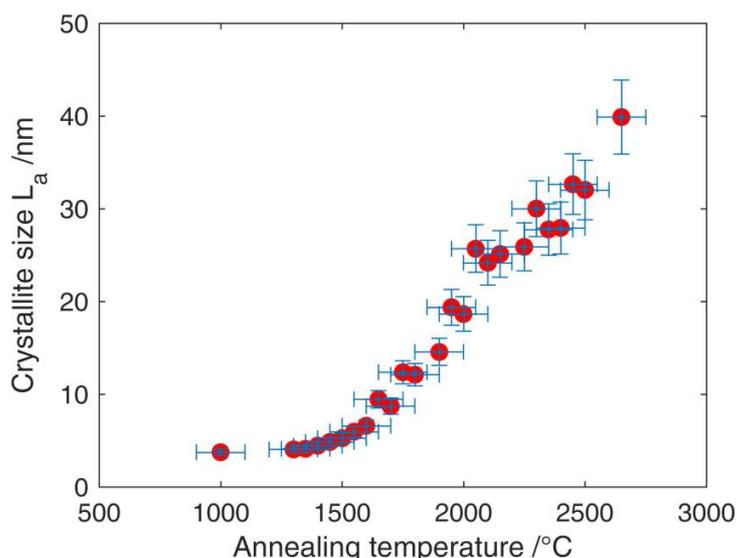
Afin de répondre à la question de la présence de contraintes locales et de voir si la bande fusionnée peut être scindée par la pression ou si le changement de comportement de la largeur de bande à 10 GPa pour le HOPG est modifiée en fonction de la taille des cristallites, nous avons mesuré le spectre de Raman d'une série de coques recuits en fonction de la haute pression appliquée dans une cellule à enclumes de diamant. Des mesures en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la température ont également été effectuées pour compléter l'étude.

## **1.2) Conditions expérimentales**

Les spectres Raman à pression atmosphérique ont été acquis avec un Labram Evo sur deux longueurs d'onde (532 et 633 nm) et une température (cryostat PI d'Oxford) allant de 100 à 400 K. La cellule à enclumes de diamant a été chargée avec l'échantillon en utilisant un mélange méthanol-éthanol 4:1 et un fragment de cristal de rubis pour l'étalonnage de la pression via sa luminescence et les spectres Raman en fonction de la pression ont été obtenus avec un spectromètre Renishaw à une longueur d'onde de 633 nm.

Les mesures ont été réalisées sur une série de coques à base de brai de houille (GFEC-1) recuits sous atmosphère inerte, dont les températures finales de carbonisation / graphitisation sont comprises entre 1000 et 2500 ° C. Les échantillons ont été fournis par la Société française du carbone (SFEC, anciennement GFEC) et par Le Carbone Lorraine (aujourd'hui MERSEN). Ils servent d'échantillon de référence pour les matériaux carbonés graphitisables.

La taille des cristallites,  $L_a$ , de chaque échantillon a été déterminée à partir de la diffusion par rayons X en utilisant la méthode de Debye-Scherrer et en suivant la procédure décrite dans Puech *et al.* [11]. Les valeurs sont reportées sur la figure 1.



**Figure 1 :** Taille des cristallites déduite du pic de 10 (0) dans le diagramme de diffraction par rayons X [11].

### **1.3) Résultats**

#### **a) Dépendance des variations de température et de la longueur d'onde sur la largeur de la bande G**

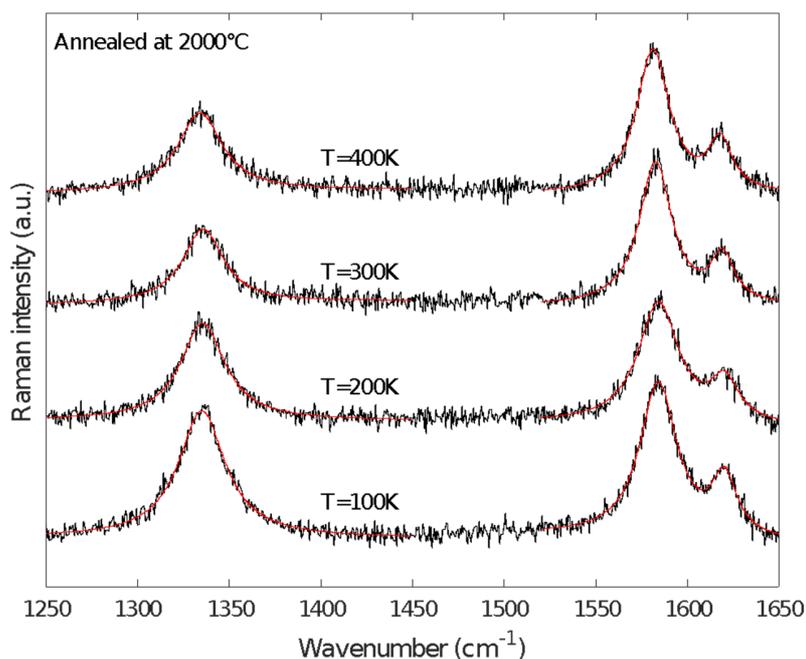
Nous avons reporté sur la figure 2 les spectres Raman d'un échantillon en fonction de la température. Alors que la position des phonons change légèrement comme indiqué précédemment pour les échantillons carbonés [7], la largeur de bande reste constante.

La figure 3 présente plusieurs paramètres déduits de l'ajustement des spectres Raman obtenus en fonction de la température ou de l'énergie d'excitation pour la série de coques. Comme notre intérêt est de discuter par la suite de la largeur de bande, nous avons extrait les paramètres pertinents pour la discussion.

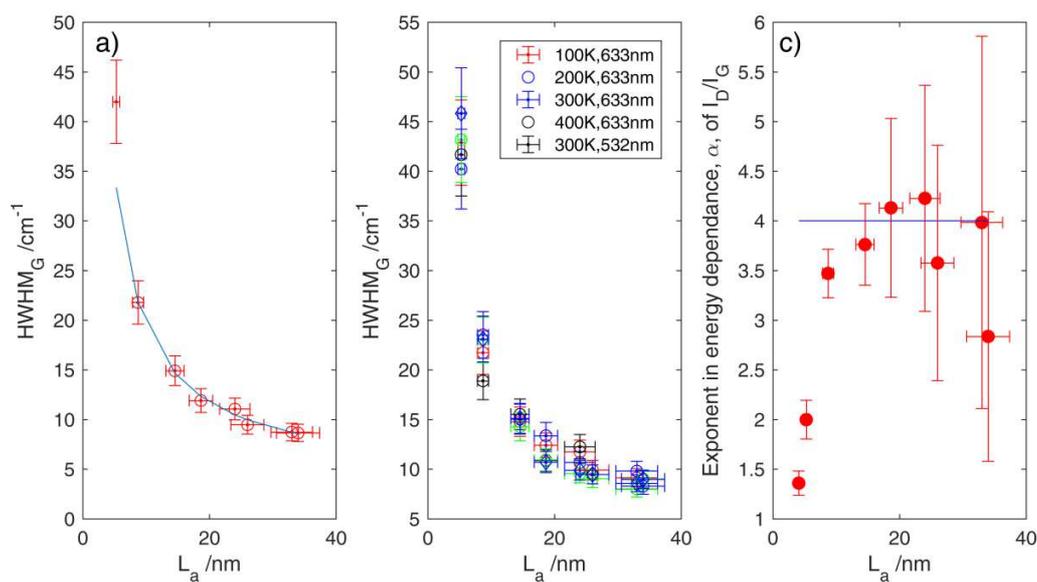
Sur la figure (3.a), nous avons tracé la largeur de la bande G extraite des spectres Raman en fonction de la taille des cristallites déterminée par diffraction des rayons X (figure 1). La variation continue est un comportement bien connu [4].

La figure (3.b) indique la largeur de bande lors du changement de la température de l'échantillon entre 100K et 400K et en utilisant deux longueurs d'onde d'excitation. Les changements sont minimes et restent dans la marge d'erreur, comme l'attestent les spectres associés à un échantillon présenté sur la figure 2. Cela signifie que la largeur de bande est régie par un couplage électron-phonon et non par la désintégration d'un phonon optique en deux phonons acoustiques.

On peut noter que pour l'ajustement du spectre Raman correspondant à un coke recuit à une température de 1500 ° C, la bande G a été ajustée avec une seule bande, la bande D' ne pouvant pas être discernée.



**Figure 2 :** Spectre Raman en fonction de la température pour un coke recuit à 2000 ° C

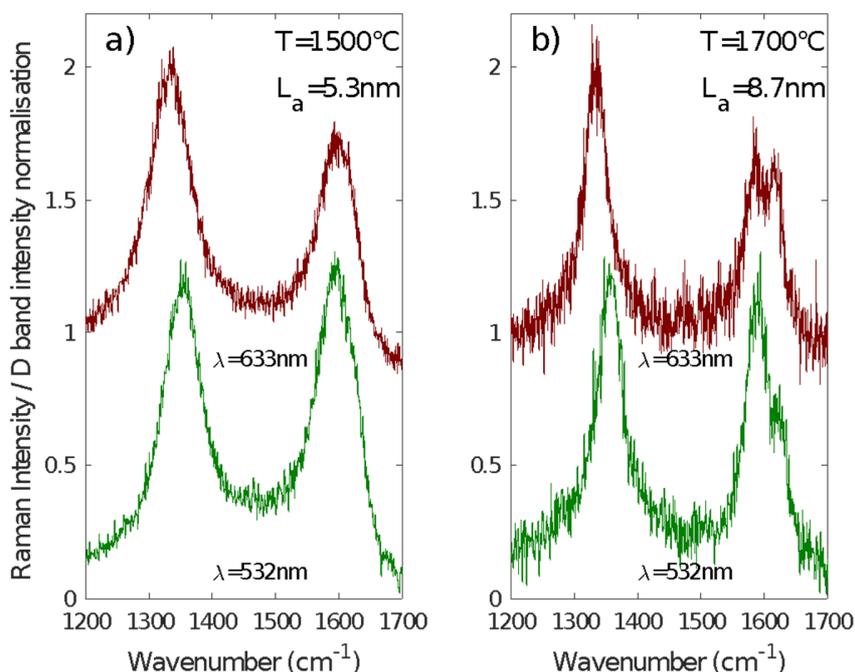


**Figure 3 :** largeur de la bande G **(a)** en fonction de  $L_a$  déterminée à partir de la diffraction aux rayon X en échelle log-log (la ligne directrice correspond à  $HWHM_G = 155 / L_a + 4$ ) **(b)** en fonction de la longueur d'onde et de la température pour une série de cokes recuits et **(c)** dépendance en puissance  $\alpha$  du rapport  $I_D / I_G$  en fonction de  $L_a$  (la ligne bleue représente la valeur de 4 associée à du carbone faiblement défectueux).

Nous discutons de ce point dans ce qui suit. La figure 3.c indique la dépendance en puissance  $\alpha$  de  $I_D / I_G$  par rapport à l'énergie d'excitation  $E_L$ . Pour du HOPG,  $I_D / I_G$  varie en  $1 / E_L^4$  [12]. Nous avons supposé que  $I_D / I_G$  varie avec  $E_L$  comme  $1 / E_L^\alpha$  où  $\alpha$  est la dépendance en

puissance. La dépendance en puissance du rapport  $I_D / I_G$  pour des températures de recuit des coques inférieures à environ 1500 °C s'écarte de la valeur de 4 correspondant à un graphite légèrement défectueux. Cela signifie que la quantité  $E_L^4 I_D / I_G$  utilisée dans plusieurs publications [13] n'est plus valable dans notre cas.

Nous montrons sur la figure 4 les spectres de deux coques recuits à 1500 °C et 1700 °C mesurés à deux longueurs d'ondes différentes. La largeur de la bande D (HWHM<sub>D</sub>) augmente lorsque  $L_a$  diminue, alors que la situation est plus complexe pour la bande D'. Pour les échantillons recuits à 1500 °C, la forme de la bande G ne peut pas être séparée en deux contributions, c'est-à-dire les bandes G et D'. Les deux bandes se confondent et aucune dépendance relative à la longueur d'onde n'est observée. Les spectres peuvent alors être ajustés avec une seule bande.



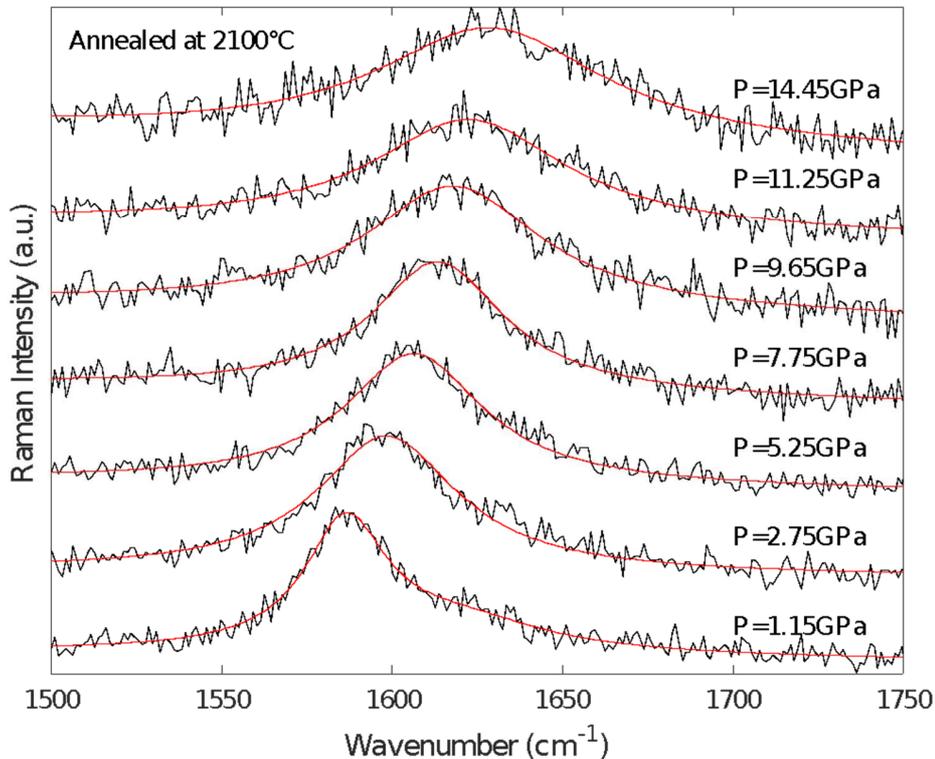
**Figure 4 :** Spectres Raman aux longueurs d'onde d'excitation de 633 et 532 nm pour les coques recuits à 1500 °C (a) et à 1700 °C (b)

Comme indiqué sur la figure 4, pour le coke recuit à 1700 °C, l'intensité de la bande D' varie avec la longueur d'onde d'excitation et est clairement séparée de la bande G. Les deux conséquences pour les coques recuits à une température inférieure à 1700 °C, sont (1) une dépendance en puissance qui n'est plus égale à 4, et (2) une augmentation de la largeur de bande de 20  $\text{cm}^{-1}$  en raison de la fusion des bandes G et D' et du phénomène de confinement dû à la taille des cristallites.

### **b) Effet de la haute pression sur la largeur de la bande G**

La figure 5 présente un exemple de l'effet de la haute pression sur des coques recuits à 2100 °C. Le signal est bruité mais exploitable.

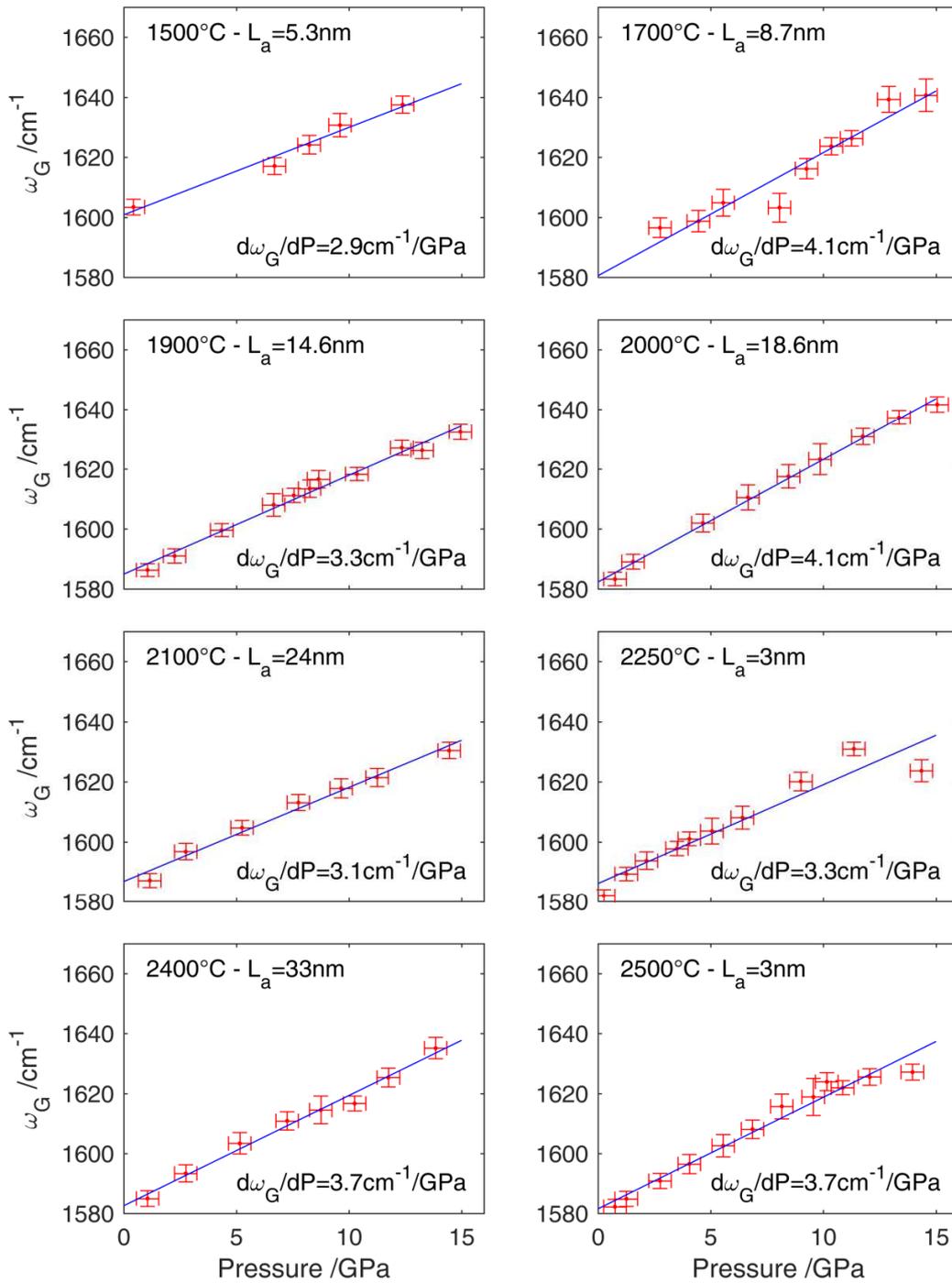
La figure 6 indique la largeur de la bande G pour plusieurs coques recuits à différentes températures en fonction de la pression. À 1500 ° C, une seule bande Raman peut être considérée. Pour les échantillons avec une température de recuit supérieure, nous considérons 2 bandes : les bandes G et D' et nous avons rapporté la valeur associée à la bande G.



**Figure 5 :** Spectre Raman pour un coke recuit à 2100 ° C en fonction de la pression. Une modification nette de la largeur de bande est visible autour de 10 GPa.

En ce qui concerne le coke recuit à 1700 ° C, il est difficile de faire la distinction entre les bandes G et D'. La largeur de bande extraite n'est donc pas très précise. Pour une température de recuit supérieure à 1700 ° C, le paramètre  $\text{HWHM}_G$  est plus petit qu'à 1500 ° C et la bande D' est donc bien résolue.

Il est intéressant de noter qu'aux alentours de 9-10 GPa, la  $\text{HWHM}_G$  augmente avec la pression, comme dans le cas du graphite après un régime de basse pression où la largeur de bande reste presque constante. D'après la publication de Hanfland *et al.* [14], cette pression correspond à une contrainte mécanique associée à une variation des paramètres de maille du réseau cristallin dans le plan de +1 %. Avec le graphène, Shin *et al.* [15] ont rapporté une augmentation de la largeur de la bande G pour une contrainte biaxiale extensive de -1 %.



**Figure 6:** Largeur de la bande G en fonction de la pression pour une série de cokes recuits à 8 températures différentes comme indiqué sur la figure.

Le seuil de pression autour de 10 GPa dans le cas de notre série d'échantillons n'est pas affecté par la taille des cristallites, même lorsque la bande D' a fusionné avec la bande G. De plus,

dans une précédente étude aux rayons X [11] menée sur ces échantillons, aucune contrainte interne n'avait été observée en l'absence de contrainte extérieure et les paramètres de mailles restaient toujours à la valeur standard, donnant  $a_{c=c} = 0,142$  nm. Nous pouvons donc en conclure que la pression n'est pas un paramètre conduisant à des effets de découplage.

#### **1.4) Discussion**

Pour les coques de goudron, la fusion des bandes D'et G est associée à une modification de la dépendance en puissance (voir sur la Fig3.c) de  $I_D / I_G$  pour  $L_a$  proche de 8 nm, ce qui correspond à un recuit de 1500-1700 °C.

Pour vérifier si ce changement est lié à la morphologie de l'échantillon ou à un processus fondamental, nous avons comparé les résultats avec deux publications. D'après Rouzaud et Oberlin [16], cette température de recuit est associée à une transition entre des domaines de colonne déformée et des couches froissées. Mais cette observation est une coïncidence comme nous l'expliquons par la suite.

Il n'y a pas de différence significative dans les données obtenues par diffraction des rayons X (seuls les domaines cristallins avec des plans plats contribuent au pic de diffraction), mais les observations par microscopie électronique en transmission montrent clairement cette modification structurale. D'après Cancado *et al.* [5], la dépendance en puissance des données rapportées semble nettement inférieure à 4 pour une distance moyenne entre défauts ponctuels égale à 2 nm alors que la bande D' est toujours visible. Par conséquent, la fusion des bandes D'et G est due à un phénomène physique lié à la taille des cristallites indépendamment de la densité de défauts.

Nous avons précédemment suggéré [17] que le petit vecteur d'onde des phonons impliqué dans le processus de double résonance n'est pas pertinent pour les carbones de petite taille de domaine. Comme nous avons développé un modèle de confinement [18], il est possible de pousser plus loin l'analyse en considérant cette hypothèse.

À une longueur d'onde d'excitation de 633 nm, le rayon du cône de Dirac au-dessus des points K ou K' pour l'électron excité est égal à  $q = \frac{E_L}{2\hbar v_F} = 1,5 \text{ nm}^{-1}$ . La position dans la zone de Brillouin du vecteur d'onde du phonon  $q_0$  associé à la bande D' à 633 nm est inférieure à  $q_0 = 2q = 3 \text{ nm}^{-1}$ . Pour l'effet de confinement dû à la taille des cristallites, les phonons activés sont situés à une distance  $\Delta q = 1,5 / L_a \text{ (nm}^{-1}\text{)}$  du centre  $\Gamma$  dans la direction K dans l'espace réciproque (cette valeur correspond au maximum, la valeur moyenne est de  $1,9 / L_a$  alors que l'extension est typiquement de  $3\Delta q$ ) [18].

Si nous considérons la délocalisation de l'électron excité créé par le photon dans son état initial et la délocalisation de l'état d'arrivée (état final), nous avons deux effets de délocalisation. Nous devrions également envisager la délocalisation du phonon. En fait, le vecteur d'onde du phonon associé à la délocalisation de la bande G ( $q$ ) et le vecteur d'ondes du phonon restant pour

la bande  $D'(q_0-2q)$  pourraient être identiques, ce qui signifie que les bandes  $D'$  et  $G$  sont associées au même phonon.

Cet argument simple conduit à une valeur de  $L_a = 1,5$  nm en considérant la diffusion sur un phonon de petit vecteur d'onde ( $q_0-3q \approx 0$ ). Par conséquent, la délocalisation et l'indétermination de  $q$  suffisent pour coupler la bande  $D'$  (diffusion élastique de l'électron ou du trou par un défaut mais l'état final est toujours dans le même cône) à la bande  $G$  (diffusion élastique sur un phonon  $q \approx 0$ ). La fusion de  $G$  et  $D'$  entraîne une augmentation de la largeur de bande.

Néanmoins, il n'est pas exclu que les contours bien définis dus à la microstructure facilitent le processus. Il faut mentionner que la bande  $D'$  est sensible aux types de défauts et que, pour une grande quantité de ceux-ci, elle tend vers une même valeur [19]. Ainsi, la largeur de la bande  $G$  n'est pas la même pour tous les types d'échantillons ayant la même taille de cristallite.

Comme la modification de la dépendance en puissance de  $I_D / I_G$  n'est pas liée à la fusion de  $G$  et  $D'$ , une description simple de la largeur de la bande  $G$  pour tous les matériaux carbonés hautement désordonnés semble difficile car les électrons et les phonons sont mélangés d'une manière complexe. La largeur de la bande  $G$  (processus Raman du 3ème ordre) est due au couplage électron-phonon, tandis que la bande  $D'$  (processus Raman du 4ème ordre) est activée par le biais de défauts.

### **1.5) Conclusion**

Pour une série de cokes recuits, il a été constaté que la largeur de la bande  $G$  augmentait sensiblement autour de 10 GPa quelle que soit la température de recuit ou la taille des cristallites. Pour les échantillons présentant moins de défauts (température de recuit élevée dans le cas de cokes), les bandes  $D'$  et  $D$  ainsi que la bande  $G$  peuvent être facilement ajustées et analysées. La situation devient plus difficile avec des tailles de cristallite plus petites.

La dépendance en puissance de  $I_D / I_G$  par rapport à l'énergie d'excitation n'est pas constante avec notre série d'échantillons. De plus, les bandes  $D'$  et  $G$  se confondent pour une taille de cristallite d'environ 7 nm. Ce changement de comportement n'est pas corrélé avec les résultats obtenus par diffraction aux rayons X mais est dû à un phénomène intrinsèque Raman. La largeur de la bande  $G$  ainsi que la largeur de la bande  $D$  restent d'excellents paramètres d'ordre.

## References:

- [1] Ferrari, A. C., Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, **61**(20), 14095.
- [2] Kim, C., Park, S. H., Cho, J. I., Lee, D. Y., Park, T. J., Lee, W. J., Yang, K. S. (2004). Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**(11), 928-933.
- [3] Guizani, C., Jeguirim, M., Gadiou, R., Sanz, F. J. E., Salvador, S. (2016). Biomass char gasification by H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and their mixture: Evolution of chemical, textural and structural properties of the chars. *Energy*, **112**, 133-145.
- [4] Merlen, A., Buijnsters, J., Pardanaud, C. (2017). A guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons. *Coatings*, **7**(10), 153.
- [5] Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B, Ferrari, A. C. (2011). Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano letters*, **11**(8), 3190-3196.
- [6] Ferrari, A. C., Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, **8**(4), 235.
- [7] Montagnac, G., Caracas, R., Bobocioiu, E., Vittoz, F., Reynard, B. (2013). Anharmonicity of graphite from UV Raman spectroscopy to 2700 K. *Carbon*, **54**, 68-75.
- [8] Srivastava, G. P. (1990). The physics of phonons. CRC press.
- [9] Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Toulouse, C., Cazayous, M., Ratel-Ramond, N., Weisbecker, P, Monthieux, M. (2014). A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: a better alternative to the Tuinstra–Koenig law. *Carbon*, **80**, 629-639.
- [10] Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., Silva, S. R. P. (1996). Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, **80**(1), 440-447.
- [11] Pascal Puech, Agnieszka Dabrowska, Nicolas Ratel-Ramond, Gérard L. Vignoles, Marc Monthieux, (2019). New insight on carbonisation and graphitisation mechanisms as obtained from a bottom-up analytical approach of X-ray diffraction patterns. *Carbon*, **147**, 602-611,
- [12] Cançado, L. G., Jorio, A., Pimenta, M. A. (2007). Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. *Physical Review B*, **76**(6), 064304.
- [13] Cançado, L. G., Da Silva, M. G., Ferreira, E. H. M., Hof, F., Kampioti, K., Huang, K, Jorio, A. (2017). Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. *2D Materials*, **4**(2), 025039.
- [14] Hanfland, M., Beister, H., Syassen, K. (1989). Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. *Physical Review B*, **39**(17), 12598.

- [15] Shin, Y., Lozada-Hidalgo, M., Sambricio, J. L., Grigorieva, I. V., Geim, A. K., Casiraghi, C. (2016). Raman spectroscopy of highly pressurized graphene membranes. *Applied Physics Letters*, **108**(22), 221907.
- [16] Rouzaud, J. N., Oberlin, A. (1989). Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*, **27**(4), 517-529.
- [17] Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Weisbecker, P., Vignoles, G. L., Monthieux, M. (2014). Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range. *Applied Physics A*, **114**(3), 759-763.
- [18] Puech, P., Plewa, J. M., Mallet-Ladeira, P., Monthieux, M. (2016). Spatial confinement model applied to phonons in disordered graphene-based carbons. *Carbon*, **105**, 275-281.
- [19] Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., Casiraghi, C. (2012). Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*, **12**(8), 3925-3930

## **2) Dispersion des fullerènes avec des superacides : stabilité**

Afin de bien comprendre les mécanismes de dispersion dans le cas de tous les nano-objets carbonés et à partir de la littérature, nous avons entrepris une étude sur la dispersion des fullerènes dans certains superacides. L'idée était d'évaluer la stabilité dans le temps des fullerènes afin d'estimer ce qu'il est possible de faire avant d'atteindre le stade de la polymérisation ou de la destruction. Dans le cas des nanotubes, la manipulation et la neutralisation de l'acide sans altérer l'état de dispersion ne sont pas aisées. Nous avons pu montrer que lors de la solubilisation, les fullerènes sont oxydés plusieurs fois successivement, ce qui conduit à leur destruction. Les résultats expérimentaux sont comparés avec les résultats de calcul par premier principe, ce qui permet de comprendre les réactions chimiques en jeu initialement. Les résultats ont été publiés dans [1].

### **2.1) Introduction**

Les fullerènes, contrairement aux graphène et aux nanotubes, sont l'un des trois polymorphes de carbone hautement ordonnés de faible dimension. Les fullerènes sont connus pour leur forte affinité électronique et leur potentiel d'oxydation [2]. Cependant, l'observation Raman des cations  $C_{60}$  n'a pas été souvent utilisée jusqu'à présent, probablement en raison de leur grande réactivité, ce qui rend leur observation difficile. Cela nécessite la présence d'acides forts, ce qui conduit à des réactions chimiques supplémentaires endommageant le fullerène et l'état  $C_{60}^+$  [3]. Cependant, les ions  $C_{60}^+$  dans les superacides peuvent être observés par spectroscopie optique. Les superacides ont un pouvoir oxydant élevé et le potentiel nucléophile de leur base conjuguée est faible [4,5].

Les cations stables de  $C_{60}$  peuvent être préparés dans de l'acide sulfurique fumant ( $H_2SO_4$ , SA) à 88K et dans de l'acide magique ( $HF_3SO_3/SbF_5$ ) dans une plage de températures allant de 80K à température ambiante [6]. Le  $C_{60}$  a également été isolé sous la forme d'un sel ionique tel que  $C_{60} (AsF_6)^2$  et  $C_{60} (SbF_6)^2$  [7], [4] pour lesquels des spectres Raman ont été mesurés [7]. L'acide carborane conduit également à la formation de cations [8]. Le niveau d'oxydation rapporté de ces composés est de +1 pour l'acide carborane et est supérieur pour les autres superacides. La caractérisation des radicaux  $C_{60}$  se fait généralement par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) ou, plus récemment, par spectroscopie d'absorption IR / visible après irradiation électronique [9]. Cependant, la RPE ne peut être utilisée qu'avec des espèces paramagnétiques, ce qui empêche l'observation des espèces ioniques diamagnétiques telles que  $C_{60}^{2+}$ . A faible concentration en  $C_{60}$ , on estime que la dimérisation et la polymérisation sont des réactions secondaires et que la réaction chimique principale a lieu entre les molécules d'acide et le carbone conjugué dans diverses conditions [10,11]. Les calculs par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ont montré que, lorsque l'état d'oxydation de  $C_{60}$  change, sa symétrie passe d' $I_h$  à  $D_{5d}$  ou  $D_{3d}$  en fonction de l'état d'oxydation dû à la distorsion de Jahn-Teller, ce qui entraîne des variations de longueur de liaisons [12]. Le mode actif  $A_g$  le plus intense en Raman [13] est situé à 1470  $cm^{-1}$  dans le groupe ponctuel  $I_h$  et fait référence au mode  $A_{1g}$  dans les groupes ponctuels  $D_{5d}$  ou  $D_{3d}$ . En accord avec Martin *et al.* [14], un seul mode est présent dans la

plage de  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  de la bande spectrale de  $1470 \text{ cm}^{-1}$ . La déformation de la cage du  $\text{C}_{60}$  est causée par les interactions de Coulomb entre les électrons libres ou les trous [15]. Nous rapportons ici la dynamique de la formation de radicaux de  $\text{C}_{60}$  et des réactions chimiques ultérieures dans l'acide sulfurique fumant ainsi que la réaction du  $\text{C}_{60}$  dans l'acide sulfurique pur et l'acide chlorosulfonique ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , CSA). Les décalages des bandes Raman sont comparés aux calculs DFT de  $\text{C}_{60}$  interagissant avec les molécules d'acide respectives.

## **2.2) Conditions expérimentales**

Les solutions ont été préparées dans des cuves en quartz, sous une hotte et maintenues à température ambiante. Les cuvettes ont été scellées immédiatement pour éviter l'accumulation d'humidité. [16,17]. Les acides ont été directement versés sur la poudre de  $\text{C}_{60}$ . Tous les acides ont été utilisés tels que reçus,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  99% (CSA),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré à 100% (Sigma-Aldrich) (SA) et acide sulfurique fumant 65%  $\text{SO}_3$ (FSA) (Merck Corporation) aussi noté  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$ . Les spectres Raman ont été acquis sur un spectromètre HR-Evo Jobin-Yvon-Horiba avec une longueur d'onde d'excitation de 633 nm. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante à travers les parois de la cuve de quartz scellée. La puissance du laser a été maintenue en dessous de 0,5 mW et nous avons utilisé un objectif à longue distance de travail (x40, 0,4NA) pour empêcher le chauffage et la dimérisation induite par la lumière ou par la température. Les spectres de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$  ont été enregistrés directement après mélange avec un temps d'accumulation de 100 secondes. Les spectres pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont été mesurés à nouveau après une période de deux mois. Les spectres de  $\text{C}_{60}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$  ont également été surveillés en continu in situ jusqu'à 1 heure après le mélange. Pour  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , les spectres n'ont été pris que pendant les premières minutes car la solution n'est pas stable et que la couleur gris foncé observée au début tourne au brun après 20 minutes.

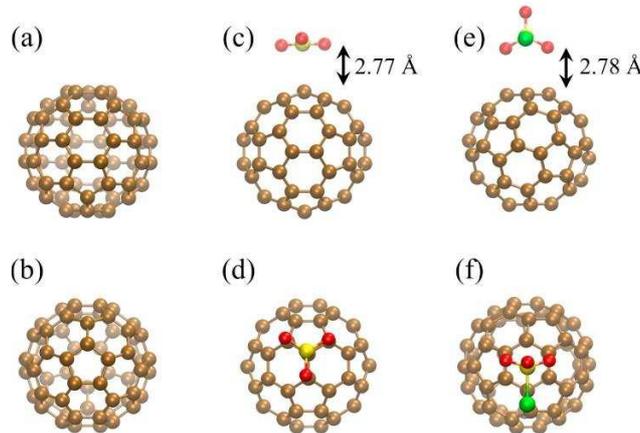
## **2.3) Simulation numérique**

La géométrie des fullerènes  $\text{C}_{60}$  non dopés et dopés, ainsi que les molécules  $\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}$  isolées, ont été calculées en utilisant une cellule  $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}^3$  avec des conditions aux limites périodiques pour minimiser les interactions entre les cellules. Nous avons effectué des calculs à partir des principes premiers basés sur la DFT. Les propriétés structurales, énergétiques et vibratoires des molécules de carbone sont obtenues avec le logiciel VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [18-21]. Les noyaux ioniques sont modélisés selon la méthode « projector augmented wave »(PAW) [22]. Les états de valence 2s et 2p du carbone, les états du soufre et d'oxygène 2s et 4p et les états du chlore 2s et 5p sont traités explicitement. L'énergie de coupure de l'ensemble de base des ondes planes a été fixée à 400 eV avec un étalement gaussien de 0,005 eV afin d'assurer la convergence de l'énergie et des forces. Pour inclure les interactions de van der Waals (vdW) dans nos calculs, nous utilisons le schéma optB86b-vdW [23,24] basé sur la fonctionnelle PBE [25] pour traiter avec précision le transfert de charge. Tous les atomes ont été relaxés jusqu'à une force de coupure de  $10^{-4} \text{ eV / \AA}$ . L'échantillonnage dans l'espace réciproque est basé sur une grille centrée au point  $\Gamma$  pour tous les calculs. Une grille ( $1 \times 1 \times 1$ ) est utilisée. Les calculs de phonons harmoniques sont effectués en utilisant le code Phonopy [26] avec un pas

de déplacement fini de 0,03Å. Le code VASP a été utilisé pour calculer la force avec un seuil de convergence pour l'énergie des états électronique de  $10^{-8}$  eV. Nous comparons la stabilité énergétique entre différents sites d'adsorption par l'énergie d'adsorption :

$$E_{ad} = E_{mol@C60} - E_{C60} - E_{mol}$$

Où  $E_{mol@C60}$ ,  $E_{C60}$  et  $E_{mol}$  sont les énergies totales du système dopé (voir Figure 1), du fullerène nu et de la molécule ( $SO_3$  ou  $SO_3Cl$ ).

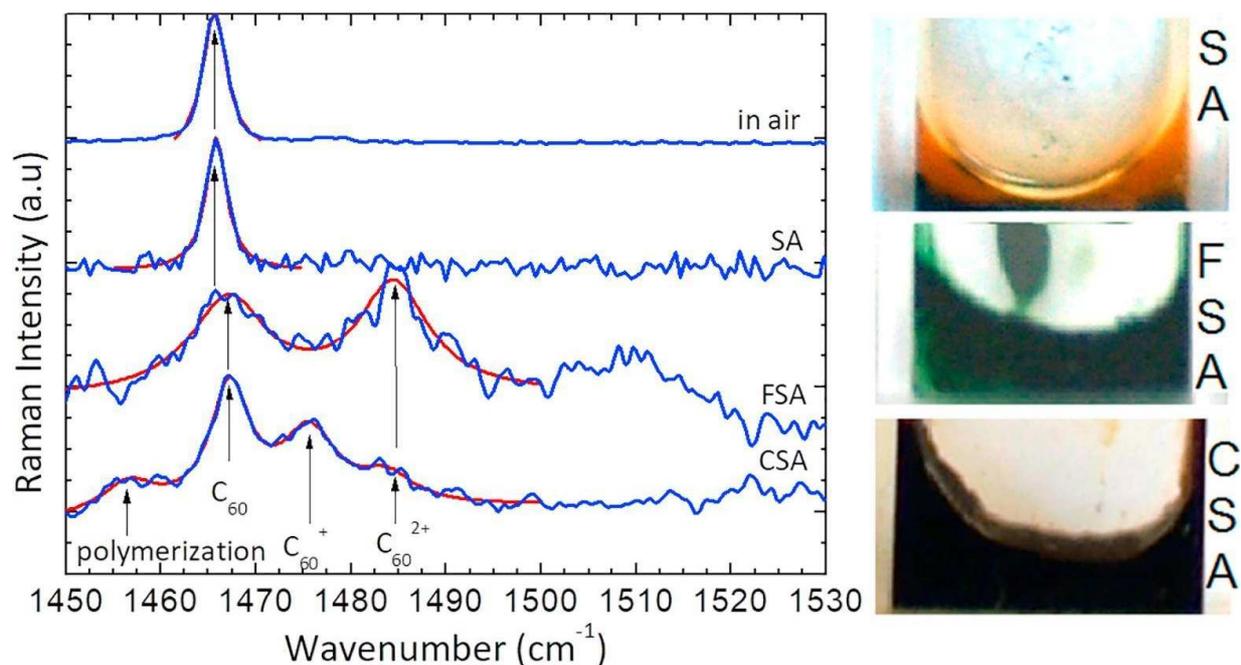


**Figure 1 :** Vues latérale et de dessus de **(a, b)** fullerène  $C_{60}$ , **(c, d)**  $SO_3 @ C_{60}$  et **(e, f)**  $SO_3Cl @ C_{60}$  ; les configurations **(c, d)** et **(e, f)** correspondent à la position la plus stable.

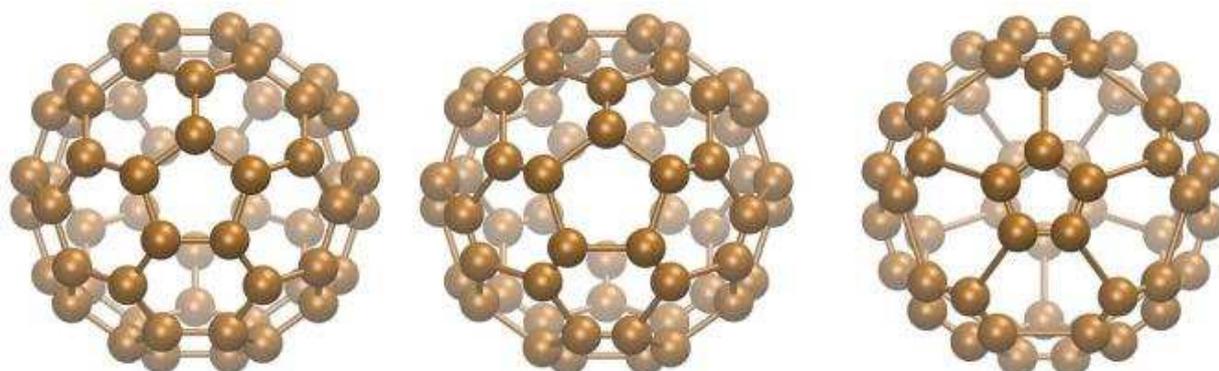
## 2.4) Résultats

La figure 2 montre les spectres Raman obtenus à partir de différentes solutions. Une bande  $A_g$  non décalée est visible sur tous les spectres situés à  $1466,5 \text{ cm}^{-1}$  (la représentation visuelle du mode de vibration dans l'espace réel est montrée sur la Figure 3). C'est la seule bande présente dans la gamme spectrale considérée pour  $H_2SO_4$ . L'image optique correspondante sur la figure 2b montre que la solvatation de  $C_{60}$  dans l'acide sulfurique pur est faible. De plus, les spectres enregistrés ne montrent pas de décalage ou d'élargissement remarquable de la bande  $A_g$  des  $C_{60}$  compatible avec les spectres de  $C_{60}$  pur dans l'air.

Il est connu que la principale bande Raman du  $C_{60}$  est affectée par la charge électrique de celui-ci. Le décalage de bande du fullerène dopé n a été rapporté en détail dans la littérature [27, 28], alors que très peu de rapports ont considéré le dopage p principalement en raison du signal faible et de l'observation d'un fond de luminescence intense pour les acides de Bronsted [3]. Dans le cas du FSA et du CSA (Figure 2), des bandes supplémentaires apparaissent des deux côtés de la bande  $A_g$ . Nous avons constaté que pour le FSA, une couleur émeraude vert foncé apparaît peu après le mélange de  $C_{60}$  et de FSA, ce qui peut être mis en relation avec la présence de cations  $C_{60}$  selon plusieurs rapports [5, 29]. La couleur verte dans le cas du FSA est associée à une absorption dans la bande rouge du spectre visible [5,29,30]. Dans le cas du CSA, l'absorption dans le rouge est affaiblie et deux nouvelles bandes apparaissent, une large bande entre 450 et 600 nm qui donnent la couleur brune de la solution lorsqu'elle est associée à la bande d'absorption rouge et une autre plus étroite à 950 nm [5].



**Figure 2 :** (a) Spectres Raman typiques de  $C_{60}$  dans l'air,  $H_2SO_4$  (SA),  $H_2SO_4-SO_3$  (FSA) et  $HSO_3Cl$  (CSA). (b) Image optique de la solution correspondante, dans  $HSO_3Cl$ , dans  $H_2SO_4-SO_3$  et dans  $H_2SO_4$ . Le mode vibrationnel principal  $A_g$  du  $C_{60}$  est visible sur tous les spectres à  $1466\text{ cm}^{-1}$ , tandis que pour  $H_2SO_4-SO_3$  et  $HSO_3Cl$ , des bandes supplémentaires liées à la présence d'ions  $C_{60}$  apparaissent du côté droit de la bande principale.



**Figure 3 :** Représentation spatiale du mode de vibration  $A_g$ . La figure de gauche montre la position d'équilibre tandis que les images du milieu et de droite montrent les positions de déplacement maximum.

Le fait que la réactivité des  $C_{60}$  augmente à mesure que les électrons sont éliminés conduit à l'attribution de la bande de  $1509\text{ cm}^{-1}$  à la présence de fullerènes fortement chargés, comme indiqué ci-dessous. La bande spectrale additionnelle est également influencée par la déformation des cations du  $C_{60}$ . Dans le cas du CSA, une bande latérale du côté gauche de la bande principale de symétrie  $A_g$  est visible et peut être attribuée à la présence de fullerène polymérisé [31,32]. En comparant les bandes additionnelles entre la FSA et la CSA, on peut constater que la bande à

1483,5  $\text{cm}^{-1}$  apparaît sur les deux spectres, la bande à 1475  $\text{cm}^{-1}$  est uniquement présente avec le CSA, tandis que la bande à 1509  $\text{cm}^{-1}$  apparaît uniquement avec le FSA.

Les calculs DFT pour le décalage Raman du mode actif donnent un décalage spectral de + 6  $\text{cm}^{-1}$  pour le premier état donneur et de -7  $\text{cm}^{-1}$  pour le premier état accepteur (calcul sous vide). De plus, la simulation DFT de liaison avec  $\text{SO}_3\text{Cl}$  donne une énergie de -1,3 eV accompagnée d'un décalage de la bande à 1480  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui indique un dopage p et une oxydation du fullerène. Ceci est cohérent avec les calculs DFT pour la molécule  $\text{SO}_3$  qui ne montre aucun transfert de charge, ce qui implique que l'atome de chlore est le porteur de la charge transférée. L'affectation des différentes bandes de Raman sur la base des calculs DFT est donnée dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Valeur expérimentale ajustée pour le nombre d'onde du mode Raman actif dans différents états ioniques et leur décalage relatif par rapport au  $\text{C}_{60}$  neutre. Valeurs en  $\text{cm}^{-1}$ .

Solvant	$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\omega^+$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega^+$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\omega^{2+}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega^{2+}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{ClSO}_3\text{H}$ (CSA)	1467	+8	1475	+16	1483
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (SA)	1466	-	-	-	-
$\text{H}_2\text{SO}_4^-$ - $\text{SO}_3$ (FSA)	1467	-	-	+17	1484
Air	1467	-	-	-	-

Comme on peut le voir sur les spectres Raman, il n'existe aucune preuve de formation de  $\text{C}_{60}^+$  dans la FSA au cours des premières minutes. Les différences entre la FSA et la CSA sont attribuées à des différences dans le chemin de réaction chimique. Selon les réf. [5], [30], la réaction chimique du FSA est un processus en deux étapes : le fullerène est d'abord oxydé par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{SO}_3$ , puis  $\text{SO}_3$  se lie initialement faiblement avec les radicaux  $\text{C}_{60}$  et  $\text{HSO}_4^-$ , ce qui empêche l'interaction entre ces derniers. Cependant, à mesure que l'oxydation et la déformation structurelle augmentent, la réactivité du fullerène à l'égard de  $\text{SO}_3$  augmente, ce qui permet à une réaction de sulfonation successive de se produire jusqu'à la désintégration de la structure de la cage. Ce schéma est corroboré par le fait que notre nombre d'onde calculé du mode  $\text{A}_g$  ne montre aucun décalage lors de l'adsorption d'un seul groupe  $\text{SO}_3$  et que l'énergie d'adsorption de  $\text{C}_{60}$ - $\text{SO}_3$  est plutôt faible ( $E_{\text{ad}} = -0,3$  eV). Ceci indique une faible stabilité du composé et un transfert partiel d'électrons. Toutefois, compte tenu de la diversité des radicaux contenus dans le FSA, plusieurs voies d'oxydation différentes sont possibles. Nous proposons que la principale voie d'oxydation du fullerène dans le FSA passe par une double oxydation du  $\text{C}_{60}$  en  $\text{C}_{60}^{2+}$ . Si nous considérons maintenant le CSA, qui est plus fort que l'acide sulfurique pur, on observe une protonation du fullerène et, comme suggéré par Miller et al [5], après la deuxième oxydation, le fullerène réagit avec  $\text{Cl}^-$  conduisant à  $\text{C}_{60}\text{Cl}^+$ . Ainsi, nous observons seulement  $\text{C}_{60}^+$ .

Le tableau 1 montre le décalage spectral expérimental des bandes associées aux espèces ionisées pour les différents acides. Pour le  $\text{C}_{60}^{2+}$ , le décalage est quasiment équivalent dans le CSA et dans le FSA, ce qui indique une quantité similaire de charge transférée (charge par unité correspondant à une réaction chimique et non à une physisorption). Cependant, dans le cas du

CSA, une bande supplémentaire moins intense associée au cation  $C_{60}^+$  apparaît. Le décalage de cette bande ne représente que la moitié du décalage de bande pour le mode Raman actif du  $C_{60}^{2+}$  dans le CSA et le FSA. Le nombre d'onde correspondant à l'état 2+ est également cohérent avec les spectres obtenus par oxydation du fullerène dans les acides de Lewis  $AsF_5$  et  $SbF_5$ , où une augmentation respective de  $13 \pm 3$  et  $14 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  a été trouvée pour le mode actif Raman dans  $C_{60}^{2+}$  [7]. Le pic associé à la présence de  $C_{60}^+$  dans le CSA peut être interprété comme  $C_{60}Cl^+$ , comme indiqué précédemment. En prenant en compte le profil d'intensité des différentes bandes pour le CSA, le taux de chloration du  $C_{60}$  doublement oxydé est plus important que le taux d'oxydation du  $C_{60}$  et aucune réactivité de  $SO_3Cl^-$  envers le  $C_{60}$  neutre n'est observée. La position de la bande autour de  $1450 \text{ cm}^{-1}$  sur la figure 2 n'est pas compatible avec le décalage vers les basses fréquences de la bande  $A_g$ . Ainsi, cette bande est attribuée à la présence de dimères ou de chaînes de  $C_{60}$  polymérisés.

Comme le montre le tableau 2, la longueur moyenne des liaisons C-C et des liaisons C=C à partir de la simulation DFT de fullerènes chargés varie avec l'état de charge. La différence entre la longueur minimale et maximale de la liaison est une conséquence de la déformation de la cage de fullerène sous l'influence de charges électriques libres et d'une réduction de symétrie.

**Tableau 2 :** Résultats des calculs DFT pour l'ion  $C_{60}$  stable. La deuxième ligne indique le décalage calculé du mode actif Raman le plus fort en fonction des charges transférées sur le  $C_{60}$ . Les trois lignes suivantes indiquent la longueur de la liaison simple C-C calculée (minimum, maximum et moyenne). Les trois dernières lignes montrent la même chose pour la double liaison C=C.

Charge (e)	-2	-1	0	+1	+2
$\Delta\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	-16	-7	1476	+6	+12
$R_{C-C \text{ min}} \text{ (Å)}$	1,428	1,445	1,452	1,442	1,430
$R_{C-C \text{ max}} \text{ (Å)}$	1,467	1,459	1,452	1,462	1,473
$\langle R_{C-C} \rangle \text{ (Å)}$	1,450	1,451	1,452	1,451	1,450
$R_{C=C \text{ min}} \text{ (Å)}$	1,398	1,398	1,398	1,390	1,383
$R_{C=C \text{ max}} \text{ (Å)}$	1,417	1,412	1,398	1,414	1,407
$\langle R_{C=C} \rangle \text{ (Å)}$	1,407	1,403	1,398	1,399	1,399

## 2.5) Conclusion

Nous avons étudié les premières étapes de l'interaction de  $C_{60}$  dans des superacides. Le FSA crée des ions  $C_{60}^{2+}$  dans les premières secondes et minutes. Au bout d'une heure, aucune bande Raman n'est plus détectée. Pour le CSA, le schéma de sulfonation est conforme à nos résultats. Dans le FSA, la déformation de la structure de la cage lors de l'oxydation est cohérente avec les résultats de la simulation DFT et la réactivité accrue vis-à-vis du  $SO_3$  qui empêche une interaction directe avec les bases conjuguées. Cependant, pour le CSA, les fullerènes successivement oxydés réagissent rapidement avec les ions chlorure alors que le trioxyde de soufre semble moins réactif. Par rapport à la spectroscopie RPE, des informations sur l'état de charge du fullerène pour les cations diamagnétiques et paramagnétiques peuvent être observées à l'aide de la spectroscopie Raman. L'évolution des spectres peut être directement liée à

l'évolution de la réaction chimique avec  $C_{60}^{+}$  ( $C_{60}^{2+}$ ) avec l'acide chlorosulfonique (acide sulfurique fumant).

## References

- [1] Pillet, G., Tristant, D., Berd, M., Bacsa, W., & Puech, P. (2018). Initial stage of C<sub>60</sub> cation formation in superacids. *Chemical Physics*, **513**, 13-16.
- [2] M.D. Tzirakis, M. Orfanopoulos. Radical reactions of fullerenes: from synthetic organic chemistry to materials science and biology. *Chem. Rev.*, **113** (7) (2013), pp. 5262-5321
- [3] P. Scharff, W. Bischof, S. Ebinal, C. Ehrhardt, R. Gerken, V. Kaiser, C. Tanke. Oxidation of buckminsterfullerene C<sub>60</sub> in brönsted-acids. *Carbon*, **32** (4) (1994), pp. 709-714
- [4] M. Ricco, D. Pontiroli, M. Mazzani, F. Gianferrari, M. Pagliari, A. Goffredi, T. Shiroka. Fullerenium Salts: A New Class of C<sub>60</sub>- Based Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (6) (2010), pp. 2064-2068
- [5] G.P. Miller, M.A. Buretea, J.W. Swirczewski, J.M. McConnachie. The Reactivity of C<sub>60</sub> in Fuming Sulfuric and Chlorosulfonic Acids. *MRS Online Proc. Lib. Archiv.*, **349** (1994)
- [6] G.P. Miller, C.S. Hsu, H. Thomann, L.Y. Chiang, M. Bernardo. Functionalizing C<sub>60</sub> via Nucleophilic Trapping of its Radical Cations: 1. Alkoxylation and Arylation of C<sub>60</sub>; 2. Synthesis of Earmuff Ethers (Difulleroxyalkanes). *MRS Online Proc. Lib. Archiv.*, **247** (1992)
- [7] J.C.L. Chow, P.K. Ummat, W.R. Datars. Oxidation of C<sub>60</sub> by hexafluorides. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12** (39) (2000), p. 8551
- [8] C.A. Reed, K.C. Kim, R.D. Bolskar, L.J. Mueller. Taming Superacids: Stabilization of the Fullerene Cations HC<sub>60</sub><sup>+</sup> and C<sub>60</sub><sup>+</sup>. *Science*, **289** (5476) (2000), pp. 101-104
- [9] B. Kern, D. Strelnikov, P. Weis, A. Böttcher, M.M. Kappes. IR, NIR, and UV Absorption Spectroscopy of C<sub>60</sub><sup>2+</sup> and C<sub>60</sub><sup>3+</sup> in Neon Matrixes. *J. Phys. Chem. Lett.*, **5** (3) (2014), pp. 457-460
- [10] F. Giacalone, N. Martin. Fullerene Polymers: Synthesis and Properties. *Chem. Rev.*, **106** (12) (2006), pp. 5136-5190
- [11] C.A. Mirkin, W.B. Caldwell. Thin film, fullerene-based materials. *Tetrahedron*, **52** (14) (1996), pp. 5113-5130
- [12] G. Duškesas, S. Larsson. Bond lengths and reorganization energies in fullerenes and their ions. *Theor. Chem. Acc.*, **97** (1-4) (1997), pp. 110-118
- [13] C.H. Choi, M. Kertesz, L. Mihaly. Vibrational Assignment of All 46 Fundamentals of C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub><sup>6-</sup>: Scaled Quantum Mechanical Results Performed in Redundant Internal Coordinates and Compared to Experiments. *J. Phys. Chem. A*, **104** (1) (2000), pp. 102-112
- [14] M.C. Martin, X. Du, J. Kwon, L. Mihaly. Observation and assignment of silent and higher-order vibrations in the infrared transmission of C<sub>60</sub> crystals. *Phys. Rev. B*, **50** (1) (1994), p. 173
- [15] S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martín. Coulomb Stability Limit of Highly Charged C<sup>q+</sup><sub>60</sub> Fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, **95** (1) (2005), p. 013401
- [16] L.Y. Chiang, J.W. Swirczewski, C.S. Hsu, S.K. Chowdhury, S. Cameron, K. Creegan. Multi-hydroxy additions onto C<sub>60</sub> fullerene molecules. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **24** (1992), pp. 1791-1793

- [17] A. Dawid, K. Górný, Z. Gburski. The influence of distribution of hydroxyl groups on vibrational spectra of fulleranol  $C_{60}(OH)_{24}$  isomers: DFT study. *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **136** (2015), pp. 1993-1997
- [18] G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Ab initio Phys. Rev. B*, **47** (1993), pp. 558-561
- [19] G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Ab initio Phys. Rev. B*, **49** (1994), pp. 14251-14269
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **54** (1996), pp. 11169-11186
- [21] Kresse, G., & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, **6**(1) (1996), pp. 15-50.
- [22] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50** (1994), pp. 17953-17979
- [23] Jiri Klimes, David R. Bowler, Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J. Phys.: Condens. Matter*, **22** (2) (2009), p. 022201
- [24] Jiri Klimes, David R. Bowler, Angelos Michaelides. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B*, **83** (2011), p. 195131
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), pp. 3865-3868
- [26] A. Togo, I. Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, **108** (2015), pp. 1-5
- [27] H. Kuzmany, M. Matus, B. Burger, J. Winter. Raman Scattering in  $C_{60}$  fullerenes and fullerides. *Adv. Mater.*, **6** (10) (1994), pp. 731-745
- [28] C.A. Reed, R.D. Bolskar. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations. *Chem. Rev.*, **100** (3) (2000), pp. 1075-1120
- [29] F. Cataldo, S. Iglesias-Groth, A. Manchado. On the Radical Cation Spectra of Fullerenes and Fulleranes. Part 1:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  and  $C_{84}$ . *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **20** (8) (2012), pp. 656-671
- [30] F. Cataldo. Spectroscopical study on  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerene solutions in superacids. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **51** (3) (1995), pp. 405-414
- [31] J. Winter, H. Kuzmany, A. Soldatov, P.A. Persson, P. Jacobsson, B. Sundqvist. Charge transfer in alkali-metal-doped polymeric fullerenes. *Phys. Rev. B*, **54** (24) (1996), p. 17486
- [32] M. Krause, D. Deutsch, P. Janda, L. Kavan, L. Dunsch. Raman Spectroelectrochemistry of Ordered  $C_{60}$  Fullerene Layers. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **13** (S1) (2005), pp. 159-166

### **3) Effet des recuits réducteurs sur des graphènes contenant des groupes époxy**

Précédemment, nous avons montré que la spectroscopie Raman permettait de suivre l'évolution de propriétés structurales dans le cas de nano-carbones désordonnés ainsi que les interactions chimiques entre des fullerènes et le milieu environnant au cours du temps. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de l'état de surface d'un graphène monocouche déposé sur un substrat interférentiel silicium gravé avec un motif périodique de tranches afin d'avoir un graphène suspendu.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement expérimental d'un procédé de gravure innovant pour le graphène associant plusieurs groupes de recherche au CEMES et développé par E. Dujardin et son équipe et à conduit à publication [1].

Le graphène est exposé à des radicaux oxygénés induit par un faisceau d'électrons associé à un flux d'oxygène gazeux. Les interactions entre le graphène et les radicaux oxygénés permettent une gravure localisée du graphène. Les échantillons gravés sont alors exposés à un flux d'hydrogène/argon en proportion 4 :1 à 400 °C pendant 4 heures. La réalisation de mesure de transport électrique a permis de démontrer la nécessité de réaliser cette dernière étape pour que les propriétés de transport des nano-rubans soient le plus proche possible de celle du graphène.

La présence de graphène supporté et suspendu exclut l'utilisation de la microscopie à force atomique ou à effet tunnel. De plus, il est nécessaire d'avoir une résolution spatiale suffisante par rapport à la taille de la zone gravée, de ne pas altérer l'état de l'échantillon lors de la caractérisation et de posséder une sensibilité au type de défaut. Dans ce contexte, la spectroscopie Raman est une des seules techniques pouvant être utilisée.

En suivant l'évolution des spectres Raman au cours des différentes étapes et en réalisant une analyse comparative entre ceux-ci, nous avons pu mettre en évidence la présence de différents types de défauts pour le graphène suspendu et supporté ainsi que vérifier l'efficacité du recuit pour supprimer certains de ces défauts et rétablir en partie les propriétés initiales du graphène. Le travail réalisé a donné lieu à publication.

#### **3.1) Introduction**

Comme nous l'avons vu dans la présentation des techniques, la spectroscopie Raman est une technique non destructive idéale pour analyser les défauts dans le carbone. La découverte du graphite monocouche, le graphène par exfoliation et l'utilisation de substrats interférentiels ont renforcé l'utilisation de la spectroscopie Raman pour sonder sa structure et ses propriétés électroniques [2]. Des modèles théoriques prenant en compte la diffusion de photons dans un graphène défectueux ont montré que le rapport d'intensité  $I_D / I_{D'}$  peut être utilisé pour distinguer différents types de défauts [3]. Eckmann *et al.* [4] ont mesuré une valeur de 7 pour le rapport d'intensité des bandes D et D' associées à des trous, 3,5 pour les défauts de type bord, et 13 pour les défauts de type sp<sup>3</sup>. Wang *et al.* [5] ont étudié l'oxydation du graphène par dépôt chimique en phase vapeur et ont observé que le rapport  $I_D / I_{D'}$  se situait autour de 7. Des travaux systématiques sur les trous produits dans le graphène par irradiation d'atomes ont permis de

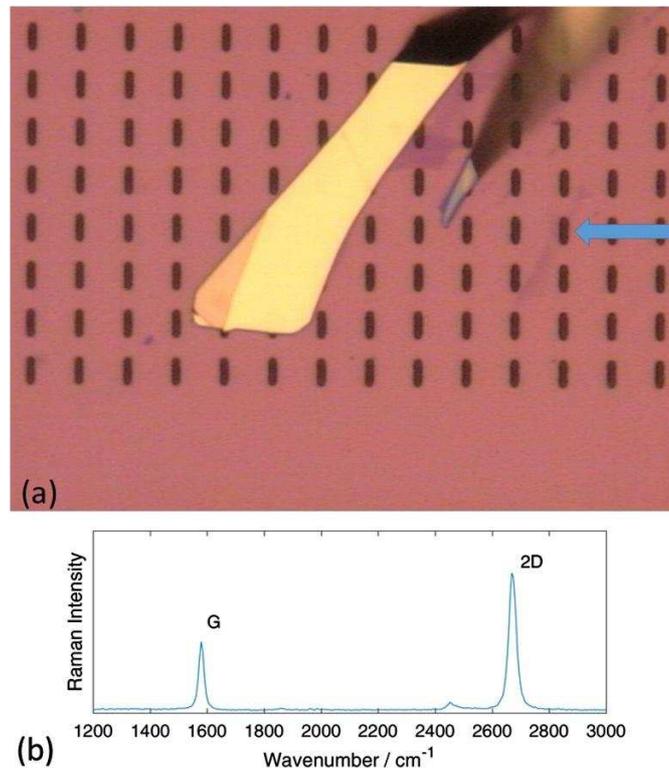
corrélent quantitativement le nombre de défauts aux intensités des bandes D et G. Il est donc possible de déterminer la distance moyenne  $l_D$  entre deux défauts pour une densité uniforme de défauts en utilisant un modèle simple à partir d'un spectre Raman.[6] La fonctionnalisation covalente du graphène a été étudiée à travers l'activation de la bande Raman D correspondant à la formation de défauts dans les liaisons  $\pi$  du graphène. [6,4] Le recuit conduit généralement à la restauration du graphène d'origine et à la disparition des défauts. Un recuit inférieur à 450 ° C suffit pour éliminer l'hydrogénation du graphène, ce qui rend la fonctionnalisation réversible. Parmi les autres méthodes permettant d'éliminer les groupes fonctionnels du graphène, on peut citer, par exemple, l'exposition à l'ozone [7] et au mélange  $H_2 / Ar$ . [8]. L'élimination des groupes fonctionnels de l'oxyde de graphène est plus difficile et nécessite un recuit à 550 ° C et une exposition à des vapeurs d'hydrazine pour la réduction [9]. Dans ce cas, l'oxygène n'est que partiellement éliminé et la conductivité électrique du graphène d'origine n'est pas retrouvée. [10]

Le calcul par premier principe de l'oxydation du graphène montre que l'adsorption d'oxygène induit une dilatation de la liaison C–C et que des espèces d'oxygène peuvent migrer sur la surface, formant ainsi des défauts plus importants dans certaines conditions.[11] Xiang *et al.*[12] ont combiné un algorithme génétique et un calcul par théorie de la fonctionnelle de densité visant à examiner plusieurs types de défauts impliquant l'oxygène, tels que les groupes époxy et leur rupture, également étudiés précédemment par Li *et al.*[13] Il a été constaté, par exemple, que le dégagement de dioxyde de carbone conduisait à la formation de défauts en anneaux 5–8–5.[14] Par la suite, nous étudierons en détail, à l'aide de la spectroscopie Raman, la formation de défauts sur le graphène en suspension et supporté lorsqu'il est directement exposé à des espèces d'oxygène résiduelles créées avec un faisceau d'électrons focalisé en présence d'un flux d'oxygène gazeux. L'élimination des défauts par recuit réducteur est comparée pour la monocouche de graphène en suspension et supportée.

### **3.2) Fabrication des échantillons et découpe de la surface**

Les substrats de 4 × 4 mm sont constitués d'une couche de silicium dopée avec une couche d'oxyde thermique  $SiO_2$  déposée au-dessus. L'épaisseur de la couche de  $SiO_2$  est ajustée à 285 nm pour améliorer le contraste optique et le signal Raman en optimisant la réflectivité à 530 nm. De plus, le substrat est gravé afin de fabriquer des micro-cavités de 1,5  $\mu m$  de large, 5,5  $\mu m$  de long et 6  $\mu m$  de profondeur (cette grande profondeur réduit les électrons secondaires et il n'y a pas d'électrons ou d'atomes du substrat qui viennent polluer la couche) régulièrement espacées sur la surface. Les micro-cavités ont été gravées selon le procédé Bosch correspondant à une alternance de gravure plasma  $SF_6$  et de passivation de surface  $C_4F_8$  afin de protéger leurs côtés. Avant le dépôt de graphène, le substrat est nettoyé avec de la N-méthyl-2-pyrrolidone dans un bain de sonification, puis avec de l'acétone et de l'alcool isopropylique. Le substrat est ensuite placé dans une solution piranha (acide sulfurique et peroxyde d'hydrogène) pendant 3 heures, puis rincé et nettoyé au plasma avant le dépôt. Les micro-cavités fabriquées sont illustrées sur la figure 1a. Le graphène est exfolié à partir de graphite primaire (Kish graphite) avec un ruban adhésif. La microscopie optique (présence de réflexion rose pâle) et l'analyse Raman (XPlora Jobin - Yvon Horiba) sont rapportées sur la figure (1. b). On observe une forte intensité de la bande

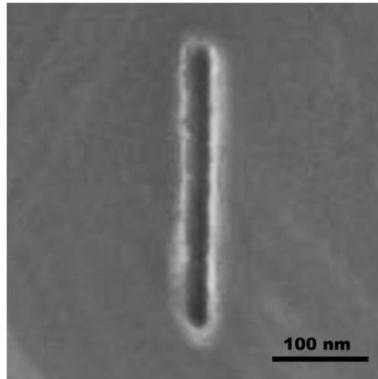
2D comparée à l'intensité de la bande G, une forme de Lorentzienne et une largeur à mi-hauteur (HWHM) étroite. Ceci confirme la présence d'un graphène monocouche suspendu au-dessus de la micro-cavité (l'empilement du graphène étant Bernal, une bi-couche de graphène présenterait une bande 2D différente). Le faisceau d'électrons focalisé d'un instrument à double faisceaux d'électrons/ions (FEI Helios Nanolab 600i) a été utilisé pour couper une ligne de 1  $\mu\text{m}$  de long sur la partie suspendue de la couche de graphène au milieu de la micro-cavité. Le microscope électronique à balayage a été utilisé à 20 kV, en utilisant un courant de sonde de 1 à 2 nA. Le graphène est endommagé au-dessus de 50 kV sous ultravide (c'est-à-dire en l'absence de gaz réactif). Le graphène est bien coupé en présence d'oxygène. La gravure induite par faisceau d'électrons assisté par oxygène est ainsi réalisée à une pression d'oxygène de  $10^{-4}$  mbar. La ligne a été exposée deux fois en utilisant une dose de  $5 \times 10^7$   $\text{cm}^{-2}$ . Une coupe typique est montrée à la figure 2.



**Figure 1 :** (a) Image optique de la position du graphène sur le substrat interférentiel. Une flèche bleue indique la micro-cavité utilisée pour la cartographie Raman. (b) Le spectre Raman à l'emplacement de la flèche.

Un recuit thermique réducteur dans un four tubulaire en quartz est réalisé après la gravure pour nettoyer le graphène de ses adsorbats. Premièrement, la température est augmentée de la température ambiante jusqu'à 400 ° C en l'espace de 4 heures sous un débit d'Argon neutre de 300 sccm; puis 75 sccm de  $\text{H}_2$  (Ar 4: 1  $\text{H}_2$ ) sont introduits tout en maintenant la température à 400 ° C pendant 4 heures supplémentaires. Finalement, on laisse l'échantillon refroidir à la

température ambiante dans un flux d'argon (300 sccm). Une deuxième étape de recuit avec un temps plus long et une température plus élevée a été testée pour essayer d'éliminer la bande D de la couche suspendue sans succès. Ce second recuit a détérioré le substrat autour de la micro-cavité.



**Figure 2 :** Image au microscope électronique à balayage montrant un exemple de ligne coupée dans du graphène exposé à l'oxygène réactif induit par le faisceau électronique

La spectroscopie Raman a été réalisée sur un instrument XPlora avec un objectif optique x50. La polarisation incidente est alignée sur la ligne de coupe. Aucun analyseur n'a été utilisé pour la lumière diffusée car l'instrument via la réponse des réseaux répond en configuration parallèle. Nous utilisons un objectif avec une longue distance de travail pour réduire les effets de la défocalisation lors d'acquisitions prolongées. Une longueur d'onde d'excitation du laser de 532 nm a été utilisée à faible puissance laser (0,14 mW). Avec cette puissance on ne s'attend pas à un échauffement de la couche supportée en raison d'une bonne thermalisation par le substrat. Cependant les effets de dopage induits par l'irradiation laser pourraient conduire à un décalage Raman qui reste dans notre cas inférieur à  $1 \text{ cm}^{-1}$  alors que les rapports d'intensité ne sont pas affectés.[15] On ne prévoit aucun effet de chauffage pour la couche supportée (dans le pire des cas en raison de l'absence de dissipateur de chaleur) car une puissance laser 10 fois plus grande est nécessaire pour observer le décalage des bandes Raman.[16,17] Un pas d'environ  $0,2 \mu\text{m}$  dans les directions x,y et des temps d'accumulation de 60 s ont été utilisés. Les spectres ont été ajustés avec des fonctions lorentziennes symétriques (intensité [I], HWHM et nombre d'onde [ $\omega$ ]). Les cartographies Raman ont été obtenues par ajustement automatique à l'aide du logiciel Matlab.

Pour les cartographie Raman, nous extrayons cinq zones sélectionnées: (a) dans la zone irradiée, la zone «A»; (b) sur la couche de graphène suspendu située à  $1,1 \mu\text{m}$  de la ligne de coupe, la zone «B»; (c) au bord de la micro-cavité, à  $2,5 \mu\text{m}$  de la ligne de coupe, la zone «C»; d) sur le graphène supporté, à une distance de  $2,5 \mu\text{m}$  de la ligne de coupe, la zone «D»; et e) à  $4,5 \mu\text{m}$  de la ligne de coupe sur le graphène supporté, la zone «E».

### **3.3) Analyse des résultats**

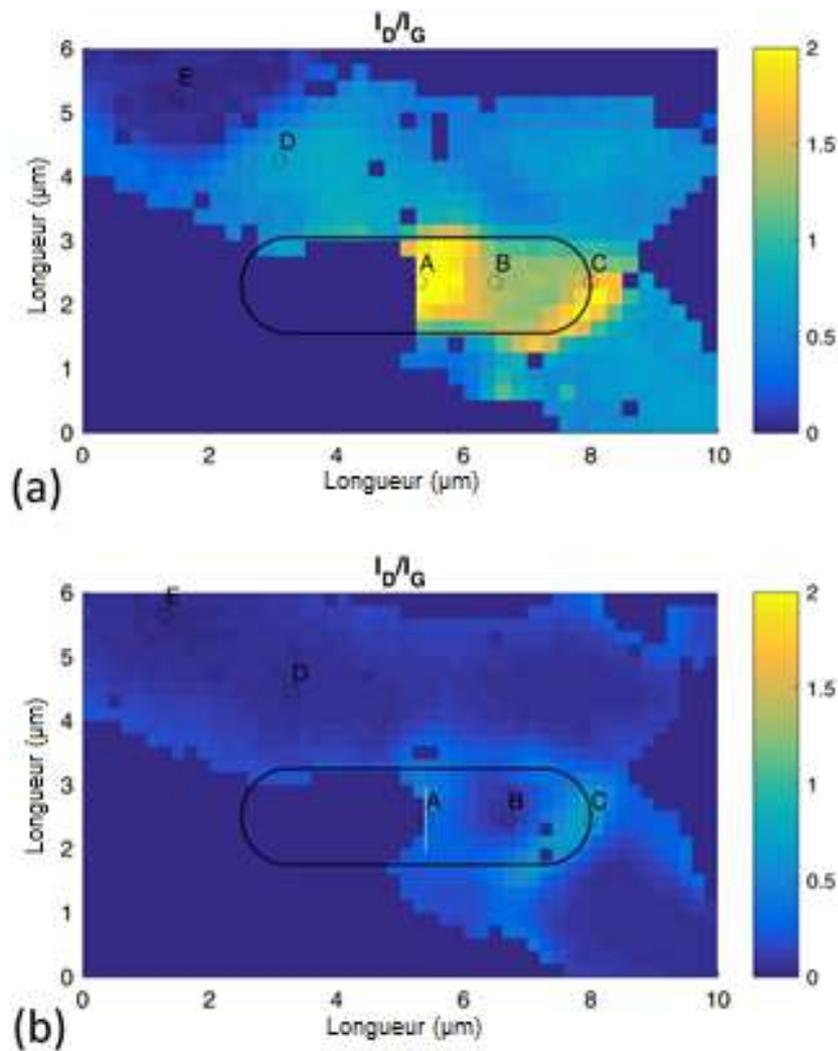
Les processus moléculaires associés aux interactions entre le faisceau d'électron et l'oxygène ne sont pas entièrement connus. L'irradiation de graphène par un faisceau d'électrons induit des défauts ponctuels. [18] L'oxygène exposé au faisceau d'électrons focalisé produit des radicaux oxygène qui peuvent potentiellement réagir avec le graphène ou former de l'ozone. Nous nous attendons à avoir des groupes époxy et carbonyle même si l'énergie de formation de ces derniers est plus grande [19] ainsi que la formation de ligne de défauts. [13, 20]. Pour une couche supportée, les interactions avec le substrat limitent la déformation et la fonctionnalisation n'est possible que d'un côté.

La figure (3.a) montre une carte  $I_D / I_G$  Raman obtenue par ajustement du spectre Raman du graphène suspendu au-dessus d'une micro-cavité (indiqué par une ligne noire) et soutenu ailleurs. Les spectres Raman associés à des zones spécifiques sont reportés à la figure (4.a). Dans la zone irradiée «A», l'intensité de la bande D est nettement supérieure à celle de la bande G. Sur la zone «B», le graphène suspendu est toujours très défectueux, comme l'indique l'intensité de la bande D. Au bord de la micro-cavité (zone «C»), la couche de graphène n'est pas complètement plate (présence d'une couche à la fois suspendue et supportée) et la réactivité est par conséquent différente. Dans cette zone, les atomes du substrat peuvent être liés à la couche de graphène par des groupes oxygène et peuvent jouer un rôle dans la formation de défauts conduisant à une intensité plus importante de la bande D. Les deux zones étiquetées «D» et «E» sont sur le graphène supporté. Contrairement à la zone «D» qui montre une bande D, à la zone «E», distante de  $4,5 \mu\text{m}$  de la zone irradiée «A», seule une faible bande D est observée. La figure (3.b) montre la même zone après recuit. L'intensité de la bande D est globalement réduite de 80 %. Cela suggère que le recuit est plutôt efficace pour éliminer les défauts à la fois pour le graphène supporté et suspendu. La figure (4.b) montre les cinq spectres représentatifs après le recuit réducteur.

Les paramètres spectraux obtenus lors de l'ajustement sont donnés dans les tableaux 1 et 2. La zone «A» est très défectueuse avec un rapport  $I_D / I_G$  (4.6) proche de 3,5, ce qui correspond à des défauts de bord [4]. Les valeurs pour la zone «B» sur le graphène suspendu et «D» sur le graphène supporté sont différentes. Afin de vérifier si cette constatation est robuste, la carte du rapport  $I_D / I_G$  est montrée sur la figure 5. En dehors de la micro-cavité, la valeur est en moyenne supérieure à celle sur la micro-cavité. Les graphène suspendus et supportés ont donc un comportement différent et peuvent par conséquent être représentés par les zones «B» et «D». Après recuit, l'intensité de la bande D est fortement réduite pour les zones «A», «B» et «D», tandis que la largeur de bande à mi-hauteur (HWHM) de la bande G diminue pour la zone «A» de  $20 \text{ cm}^{-1}$  (voir tableau 1) à  $7 \text{ cm}^{-1}$  (voir tableau 2) en retrouvant la même largeur de bande qu'au point B situé à  $1,1 \mu\text{m}$  de la coupe. Mais sur les bords (tels que la zone «C»), l'intensité de la bande D ne revient pas entièrement à sa valeur initiale. Le recuit de la zone proche de «B» nettoie la surface efficacement ; en effet la bande D est très petite. Au bord de la micro-cavité correspondant à la zone «C», on observe la superposition de contributions du graphène suspendu et supporté. Cela conduit à une bande D asymétrique et à une HWHM plus grande de la bande G. La bande G est divisée en raison du chevauchement spatial et des contributions du graphène suspendu et

supporté. Une bande correspond au graphène suspendu et la deuxième bande au graphène supporté (voir ajustement sur la figure (4.b)).

Lorsque la couche de graphène est sur le substrat, la bande G est décalée de plus de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , comme indiqué à la figure (6.b). La température de recuit n'est que de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , mais le coefficient de dilatation thermique du graphène est différent de celui du substrat. [21] La bande 2D n'ayant pas été enregistrée et l'échantillon ayant subi un traitement supplémentaire, il est impossible d'établir une distinction [22] entre les déplacements induits par le dopage et les déformations. Les fluctuations de position de la bande G pour le graphène supporté sont corrélées avant et après recuit (voir la figure (6.a), (6.b)). Le décalage vers les hautes fréquences de la bande G après le recuit est clairement un effet induit par le substrat. Comme la position de la bande G est différente pour le graphène suspendu et supporté, l'intensité de la bande G est plus faible sur les bords de la micro-cavité et ceux-ci deviennent visibles sur les figures (3.a) et (3.b). Le graphène supporté (zones "D" et "E") montre une bande D qui disparaît après le recuit ainsi qu'un décalage vers les hautes fréquences de la bande G.

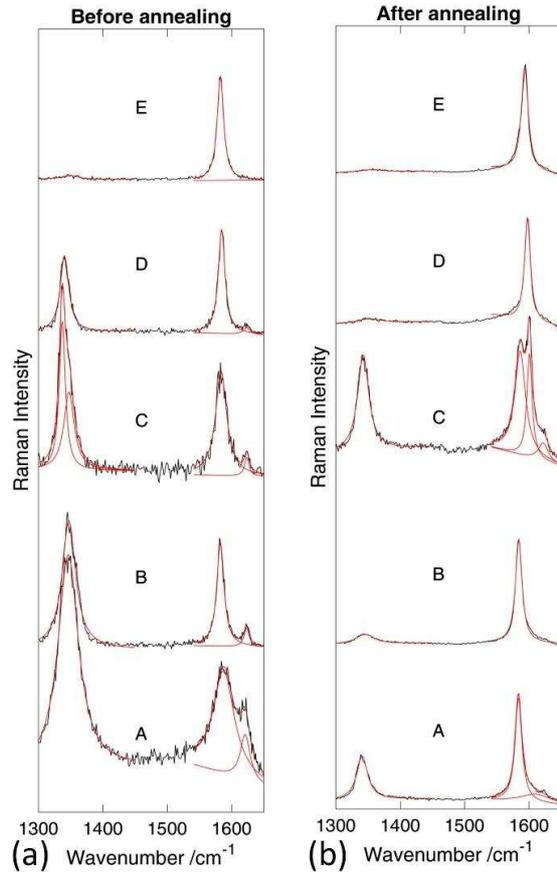


**Figure 3 :** Carte Raman du rapport  $I_D / I_G$  **(a)** avant et **(b)** après recuit. La ligne noire au centre de l'image indique la position de la micro-cavité. La ligne blanche verticale indique l'emplacement de la coupe. La zone marquée «A» se situe au centre de la cavité et dans la zone exposée par le faisceau d'électrons focalisé. La zone "B" est sur le graphène suspendu ; "C" est proche du bord de la micro-cavité. Les zones "D" et "E" se trouvent sur le graphène supporté à une distance respectivement intermédiaire et plus loin de la micro-cavité

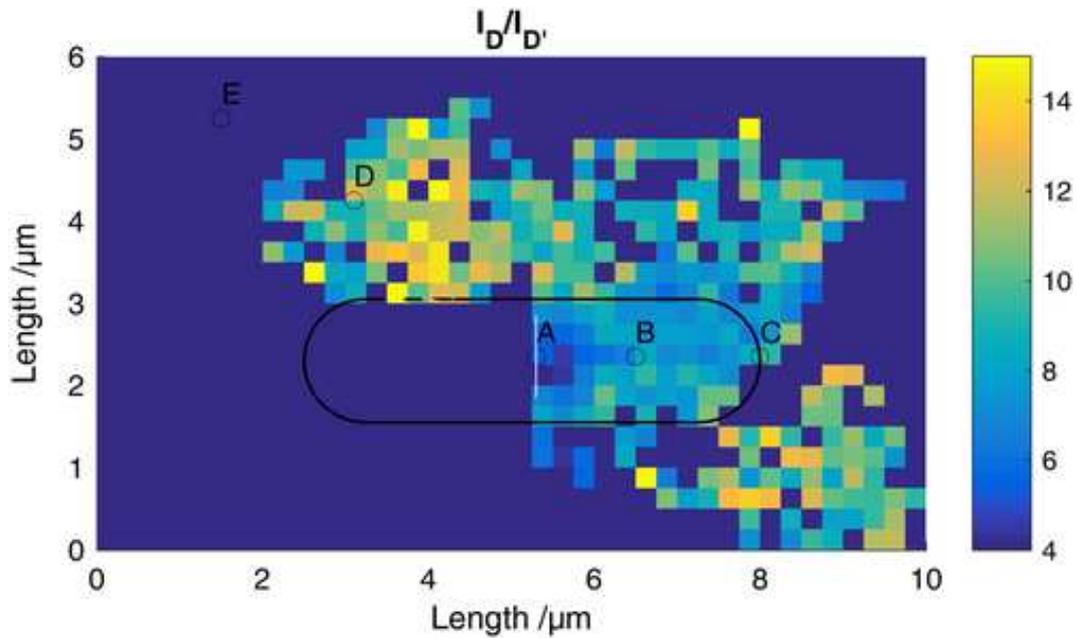
Nous discutons maintenant dans les détails la zone "B" sur le graphène suspendu et "D" sur le graphène supporté. Toutes les valeurs rapportées avant le recuit sont dans le tableau 1. Les spectres Raman associés sont rapportés sur la figure (4.a).

**Tableau 1 :** Valeur ajustée avant recuit, avec  $I$  l'intensité et  $A$  l'aire intégrée sous la courbe

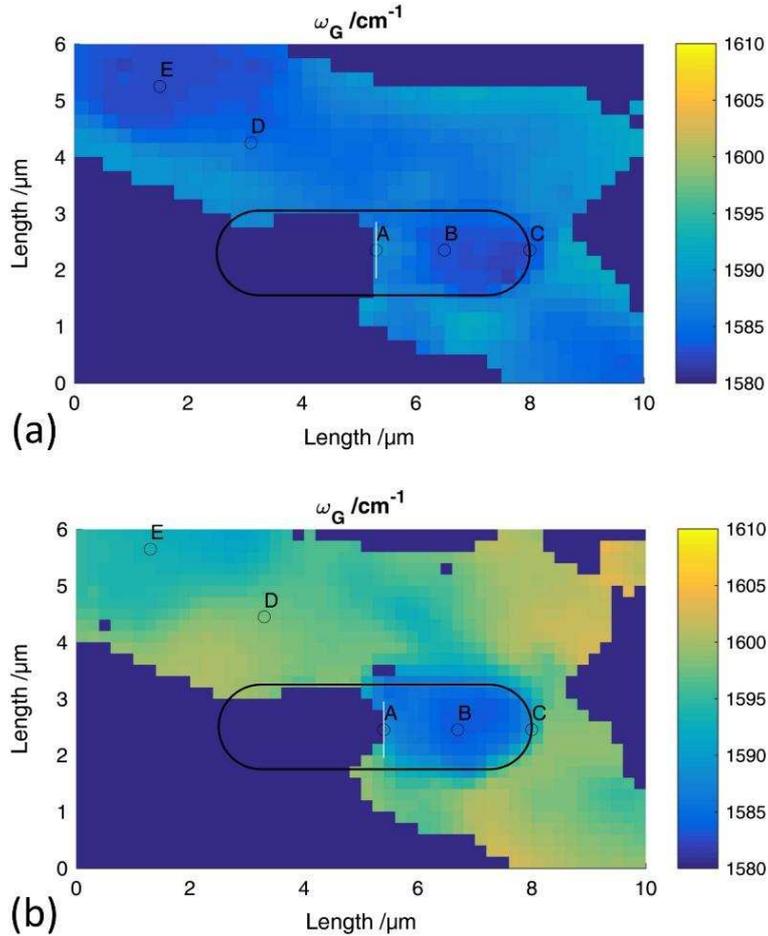
Position	$\omega_D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	HWHM <sub>D</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	HWHM <sub>D</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	$A_D/A_G$	$I_D/I_{D'}$	$A_D/A_{D'}$	$\omega_{D'}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
A (zone gravée)	1346	19	1588	20	2,1	2,0	4,6	9,6	1621
B (suspendu proche)	1348	13	1583	6,7	1,2	2,3	6,7	17,6	1623
D (supporté proche)	1340	10	1585	6,2	0,73	0,95	11,2	16,4	1623
E (supporté loin)	1349	15	1583	6,0	0,03	0,09	-	-	-



**Figure 4 :** Spectres Raman dans les régions «A», «B», «C», «D» et «E» (a) avant et (b) après recuit. Les ajustements sont indiqués en rouge.



**Figure 5 :** Carte Raman du rapport  $I_D/I_{D'}$  avant recuit.



**Figure 6 :** Carte Raman du nombre d'onde de la bande G ( $\omega_G$ ) avant **(a)** et après **(b)** recuit.

On peut estimer quantitativement la densité de défauts et la distance entre les défauts  $L_d$ , à partir du ratio  $I_D / I_G$  et en suivant l'équation donnée par Cancado *et al.* [22]

$$L_d = \frac{12}{\sqrt{\frac{I_d}{I_g}}}$$

Pour la zone B, la distance entre deux défauts est de 11 nm et pour la zone D, elle est de 14 nm. Même si l'utilisation de la relation pour les défauts ponctuels peut générer des incertitudes, nous pouvons en conclure que la distance entre les défauts est grande et que la couverture de surface est petite. L'intensité de la bande D pour le graphène supporté (zone D) est légèrement plus importante que la moitié de l'intensité de la bande D dans le cas du graphène suspendu (zone B), ce qui peut être dû au fait que pour le graphène suspendu, les deux faces sont accessibles à la fonctionnalisation contrairement au graphène supporté. Elias *et al.* [23] ont observé des différences similaires dans l'intensité de la bande D pour le graphène hydrogéné.

On observe en plus aux points B et D la présence d'une bande D' alors que cette bande est absente au point E. Un rapport  $I_D / I_{D'}$  de 7 et un rapport HWHM (D) / HWHM (G) voisin de 1,3 ont été observés pour le graphène par dépôt chimique en phase vapeur sur  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  et oxydés dans un bain d'acide sulfurique par Wang *et al* [5]. Dans le cas de graphène hydrogénés, le rapport

$I_d/I_{d'}$  est égal à 13 à la fois pour du graphène supporté et suspendu et le rapport des largeurs de bande à mi hauteur entre D et G est aussi égal à 1.3. [23]

Le rapport  $I_D/I_{D'}$  au point D est égal à 11.2, indiquant une hybridation  $sp^3$  qui pourrait correspondre à un radical oxygène interagissant avec une liaison carbone-carbone pour former un époxy. Le rapport des largeurs à mi-hauteur entre les bandes D et G est aussi utilisé pour quantifier la quantité de désordre entre différentes familles de carbone [24]. Au point B, les modifications peuvent être plus invasives et l'intégration d'atome d'oxygène dans le plan de graphène ne peut pas être exclue. Nous retrouvons la même valeur  $I_D / I_{D'}$  que Wang *et al.* [5] dans le cas de l'oxydation du graphène. D'après Cancado *et al.* [6], pour de faibles modifications des spectres Raman par le désordre, il convient d'utiliser le rapport entre les aires des bandes Raman, mais dans notre cas, la variation de  $I_D / I_{D'}$  est masquée par la variation de la HWHM de D et la littérature [4] associe  $I_D / I_{D'}$  au type de défauts.

L'intensité relative de la bande D est près de deux fois supérieure dans le cas du graphène suspendu par rapport au graphène supporté (mais le rapport HWHM (D) / HWHM (G) pour l'hydrogénation reste constant) [23]). Dans notre cas, l'intensité de la bande D est presque deux fois plus grande pour le graphène suspendu par rapport au graphène supporté, mais le rapport HWHM (D) / HWHM (G) est différent, ce qui implique que les groupes fonctionnels oxygénés ne sont pas les mêmes pour le graphène supporté et suspendu. L'oxygène peut fonctionnaliser les deux côtés de la couche suspendue, ce qui permet la formation de double carbonyle [20] ou de plusieurs groupes époxy. Après relaxation des contraintes (impossible pour la couche supportée), une ligne de défauts peut se former [13]. La position de la bande D est sensible au type de défaut (décalage de  $8 \text{ cm}^{-1}$  entre les points B et D) alors que la position de la bande D' est constante pour tous les spectres ( $1624 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ). La bande D est plus sensible à une modification de la structure de bande électronique. Une modification du vecteur d'onde du phonon entraîne un décalage de bande D (dépendance linéaire), alors que pour la bande D' la dispersion autour du vecteur d'onde du phonon est plus faible [3]. L'origine de la variation de nombre d'onde de la bande D semble être principalement liée aux différents types de défauts dans notre cas. Des travaux complémentaires sont nécessaires pour aller plus loin dans l'interprétation.

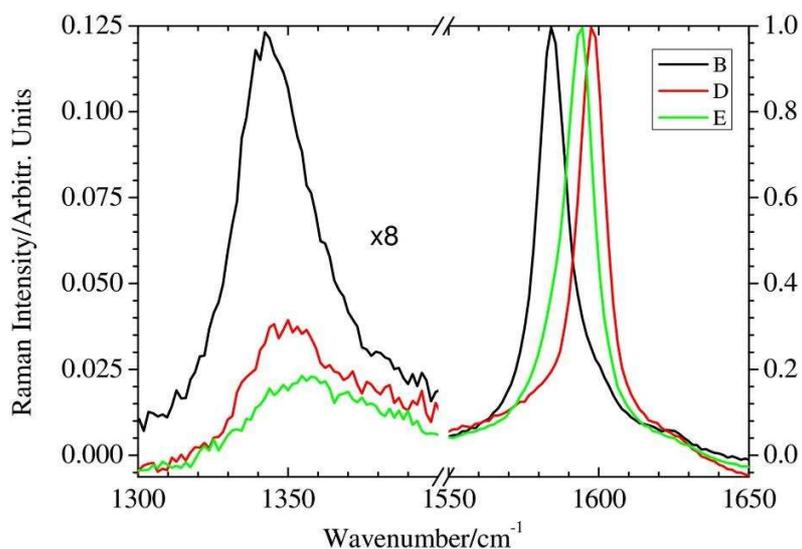
**Tableau 2 :** Valeur ajustée après recuit avec l'intensité et A l'air intégré sous la courbe.

Position	$\omega_D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	HWHM <sub>D</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	HWHM <sub>D</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	$A_D/A_G$
A (zone gravée)	1341	10	1584	7,0	0,42	0,66
B (suspendu proche)	1346	17	1584	6,9	0,09	0,26
D (supporté proche)	1352	24	1597	5,6	0,04	0,19
E (supporté loin)	1346	23	1593	6,8	0,02	0,09

Comme vu sur la figure (4.b), ainsi que sur la figure 7 de manière agrandie et dans le tableau 2, l'effet principal du recuit sous atmosphère réductrice est une diminution de l'intensité

de la bande D qui reflète une diminution de la quantité de défauts à la surface du graphène. Cependant, étant donné la température de recuit faible et bien que certains défauts soient supprimés, la suppression de tous les défauts est moins évidente.

Au point « B » une bande D d'intensité moyenne est visible même après recuit. On peut remarquer que la distance moyenne entre les défauts est passé de  $L_{defect} \cong 11 \text{ nm}$  à de  $L_{defect} \cong 40 \text{ nm}$  après le recuit en utilisant  $I_D/I_G=0,09$  [6]. Cette observation est cohérente avec le fait que la structure du graphène soit encore perturbée. Au point « D », l'intensité de la bande D est très similaire à celle du point « E » qui correspond à une surface loin de la zone gravée et donc non-fonctionnalisée. Le dopage peut modifier le rapport  $I_D/I_G$  dans une certaine mesure [25]. Le spectre Raman peut aussi être affecté par le recuit [26]. Cependant, on n'attend pas de dépôt de matière carbonée amorphe au cours du recuit réducteur et le spectre Raman du graphène supporté ne présente pas de signal autour de  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . Le recuit réducteur altérant la couche d'oxyde sur les bords de la micro-cavité, la différence de nombre d'onde de la bande G entre la zone « D » et « E » pourrait être induite par un changement des interactions avec le substrat. La modification des spectres Raman n'est pas toujours associée à la présence de nouvelle espèce chimique mais peut aussi être induite par la modification de la structure de bande électronique. Par exemple, l'activation réversible de la densité d'état des phonons par un courant électrique a été rapportée [18]. On observe un décalage de la bande G qui est explicable par le dopage et la présence de contrainte mécanique induit par le substrat. Après recuit, l'intensité de la bande D est clairement différente pour le graphène supporté et suspendu précédemment fonctionnalisé. La largeur de bande à mi-hauteur de la bande D est toujours large pour le graphène suspendu. Ceci peut être considéré comme une indication que les différences observées sont induites par une fonctionnalisation différente pour le graphène supporté et suspendu avec la possibilité dans le cas du graphène suspendu d'intégrer des atomes d'oxygène directement dans le plan de graphène.



**Figure 7 :** Comparaison des spectres Raman aux zones «B», «D» et «E» après le recuit. L'échelle n'est pas la même pour les bandes D et G.

### **3.4) Conclusion**

Nous avons étudié la fonctionnalisation du graphène induite lors de la gravure d'une ligne par un faisceau d'électrons assisté par des radicaux oxygène. La fonctionnalisation de la surface est visible sur une distance de quelques micromètres autour de la zone gravée. Le recuit sous atmosphère réductrice est efficace pour supprimer la fonctionnalisation de la surface du graphène supporté et moins efficace pour le graphène suspendu. Pour le graphène supporté, un rapport moyen  $I_D/I_{D'}$  = 13 correspond à une hybridation  $sp^3$ . Pour le graphène suspendu, la formation de défaut impliquant plus d'oxygène est observée. Dans ce cas, le ratio  $I_D/I_{D'}$  = 7 est proche de la valeur rapporté par Wang et al [5] dans le cas de l'oxydation. On peut donc conclure que la structure cristalline du graphène est encore perturbée et que le recuit sous atmosphère réductrice à température moyenne (400 °C) ne permet pas la suppression de la totalité des défauts.

## Référence :

- [1] Pilllet, G., Freire-Soler, V., Eroles, M. N., Bacsa, W., Dujardin, E., & Puech, P. Reversibility of defect formation during oxygen-assisted electron-beam-induced etching of graphene. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, **49**(2), 317-323.
- [2] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004, **306**, 666.
- [3] Venezuela, P., Lazzeri, M., Mauri, F. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Phys. Rev. B* 2011, **84** 035433.
- [4] Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., Casiraghi, C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Lett.* 2012, **12**, 3925.
- [5] Wang, Y. Y., Jiang, J., Lin, T. H., Nan, H. Y., Gao, C. W., Ni, Z. H., Gao, R. X., Zhong, B., Wen, G. W. Structural evolution in CVD graphene chemically oxidized by sulphuric acid. *J. Raman Spectrosc.* 2015, **46**, 283.
- [6] Cançado, L. G., Jorio, A., Martins Ferreira, E. H., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., Moutinho, M. V. O., Lombardo, A., Kulmala, T. S., Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies, *Nano Lett.* 2011, **11**, 3190.
- [7] Prudkovskiy, V. S., Katin, K. P., Maslov, M. M., Puech, P., Yakimova, R., Deligeorgis, G., Efficient cleaning of graphene from residual lithographic polymers by ozone treatment. *Carbon* 2016, **109**, 221.
- [8] Lin, Y. C., Lu, C. C., Yeh, C. H., Jin, C., Suenaga, K., Chiu, P. W., Graphene Annealing : How Clean Can It Be? *Nano Lett.* 2011, **12**, 414.
- [9] Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotech.* 2008, **3**( 5), 270.
- [10] Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z., Chen, Y., Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* 2008, **2**, 463.
- [11] Ito, J., Nakamura, J., Natori, A., Semiconducting nature of the oxygen-adsorbed graphene sheet. *J. Appl. Phys.* 2008, **103**, 113712.
- [12] Xiang, H. J., Wei, S. H., Gong, X. G., Structural motifs in oxidized graphene: A genetic algorithm study based on density functional theory. *Phys. Rev. B* 2010, **82**( 3), 035416.
- [13] Li, J. L., Kudin, K. N., McAllister, M. J., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., Car, R., Oxygen-Driven Unzipping of Graphitic Materials. *Phys. Rev. Lett.* 2006, **96**( 17), 176101.
- [14] Schniepp, H. C., Li, J.-L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A., Aksay, I. A., Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 8535.
- [15] Tiberj, A., Rubio-Roy, M., Paillet, M., Huntzinger, J. R., Landois, P., Mikolasek, M., ... & Zahab, A. A. Reversible optical doping of graphene. *Scientific reports*, 2013, **3**, 2355.

- [16] Gouadec, G., Colombari, P., Bansal, N. P., Raman Study of Hi-Nicalon-Fiber-Reinforced Celsian Composites: I, Distribution and Nanostructure of Different Phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, **84**, 1136.
- [17] Cai, W., Moore, A. L., Zhu, Y., Li, X., Chen, S., Shi, L., Ruoff, R. S., Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* 2010, **10**, 1645.
- [18] Fischbein, M. D., Drndić, M., Electron beam nanosculpting of suspended graphene sheets. *Appl. Phys. Lett.* 2008, **93**, 113107.
- [19] Rani, J. R., Lim, J., Oh, J., Kim, J. W., Shin, H. S., Kim, J. H., Lee, S., Jun, S. C., Epoxy to Carbonyl Group Conversion in Graphene Oxide Thin Films: Effect on Structural and Luminescent Characteristics. *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 19010.
- [20] Son, J., Choi, M., Choi, H., Kim, S. J., Kim, S., Lee, K. R., Vantasin, S., Tanabe, I., Cha, J., Ozaki, Y., Hong, B. H., Yang, I. S., Hong, J. Structural evolution of graphene in air at the electrical breakdown limit, *Carbon* 2016, **99**, 466.
- [21] Yoon, D., Son, Y. W., Cheong, H., Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* 2011, **11**, 3227.
- [22] Felten, A., Eckmann, A., Pireaux, J. J., Krupke, R., Casiraghi, C., Controlled modification of mono- and bilayer graphene in O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> plasmas. *Nanotechnology* 2013, **24**, 355705.
- [23] Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Ferrari, A. C., Boukhvalov, D. W., Katsnelson, M. I., Geim, A. K., Novoselov, K. S., Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* 2009, **323** (5914), 610.
- [24] Merlen, A., Buijnsters, J. G., Pardanaud, C., A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings* 2017, **7**, 153.
- [25] Bruna, M., Ott, A. K., Ijäs, M., Yoon, D., Sassi, U., Ferrari, A. C., Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene. *ACS Nano* 2014, **8**, 7432.
- [26] Hong, J., Park, M. K., Lee, E. J., Lee, D., Hwang, D. S., Ryu, S., Origin of new broad Raman D and G peaks in annealed graphene. *Sci. Rep.* 2013, **3**, 2700.

### **Thermal diffusion of nanocarbon at the vicinity of a thermoplastic polymer surface**

The use of carbon nanotubes is growing fast since their limited bio-toxicity has been assessed. When embedded in a polymeric matrix, one can tailor the mechanical and electrical properties.

In this thesis, we studied the formation and diffusion of multiwall carbon nanotube (MWCNT) thin films at the surface of a high performance thermoplastic polymer, poly-ether-ether-ketone (PEEK) with a high temperature melting point (342 °C). The synthesis and characterization of the electrically conductive composite films consists of different preparation steps (dispersion in liquids, creation of interface by playing on the miscibilities) and the optimization of the annealing parameters followed by electrical and optical measurements. We analyzed in detail the diffusion of the polymer into the nanotube film and studied the diffusion front using electron microscopy.

A simple model of the electrical conductivity can explain quantitatively the experimental observations. Correlating the electrical conductivity and optical transmittance of a given composite layer allows studying the diffusion as a function annealing time. Piezo-electrical properties of the fabricated thin composite film are only partially reversible due to limited transfer of mechanical stress to the carbon nanotube network. By controlling the impregnation of the agglomerated nanotubes by the polymer, it is possible to control the electrical properties of the surface which may have applications for the repair of composite surfaces and the restoration of electrical or mechanical surface properties.

Raman spectroscopy and transmission electron microscopy have been used for the structural characterization. The presented work is definitively multidisciplinary covering synthesis, structural characterization and electronic transport measurements to understand the formation of electrically conducting surface composites.

**Auteur :** Pillet Guillaume

**Directeurs de thèse :** Wolfgang Bacsa, Pascal Puech.

Soutenu au CEMES (Université Paul Sabatier) le 24 septembre 2019

**Diffusion thermique de nanocarbones au voisinage d'une surface de polymère thermoplastique**

Les applications intégrant les nanotubes de carbone augmentent rapidement maintenant que leur biotoxicité a été évaluée comme limitée. Une fois intégrés dans une matrice polymère, il est possible d'ajuster les propriétés mécaniques et électriques de celle-ci.

Dans cette thèse, nous avons étudié la formation et la diffusion de films minces de nanotubes de carbones multi-parois (MWCNT) à la surface d'un polymère thermoplastique haute performance, le poly éther éther cétone (PEEK) possédant un point de fusion élevé (342 ° C). La synthèse des films composites conducteurs électriques comportent différentes étapes de préparation (dispersion dans des liquides, création d'interface en jouant sur les miscibilités). L'optimisation des paramètres de recuit a permis d'avoir des mesures électriques et optiques exploitables. Nous avons analysé en détail la diffusion du polymère dans le film de nanotubes et étudié la dynamique du front de diffusion à l'aide de la microscopie électronique.

Un modèle simple pour la conductivité électrique permet expliquer quantitativement les observations expérimentales. La corrélation entre la conductivité électrique et la transmittance optique d'une couche composite donnée, permet d'étudier la diffusion en fonction de la durée de recuit. Les propriétés piézo-électriques des films composites minces fabriqués ne sont que partiellement réversibles en raison du transfert limité des contraintes mécaniques au réseau de nanotubes de carbone. En contrôlant l'imprégnation des agglomérats de nanotubes par le polymère, il est possible de contrôler les propriétés électriques de la surface, ce qui peut avoir des applications pour la réparation de surfaces composites et la restauration de leurs propriétés électriques ou mécaniques. La spectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission ont été utilisées pour la caractérisation structurelle.

Le travail présenté est définitivement multidisciplinaire couvrant la synthèse, la caractérisation structurelle et mesures de transport électronique pour comprendre la formation de surface composites conductrices électrique.

**Mots-clés :** composite, polymère, nanotube de carbone, couche fine, couche transparente, couche conductrice, capteur de contrainte.

**Discipline :** physique : composite polymère

**Ecole Doctorale :** Science de la matière

**Laboratoire :** CEMES - Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales

29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse