



HAL
open science

Etude des propriétés de transport électrique de fibres de nanotubes de carbone par des procédés mécaniques : densification et traction

Cassandre Miralaei

► To cite this version:

Cassandre Miralaei. Etude des propriétés de transport électrique de fibres de nanotubes de carbone par des procédés mécaniques : densification et traction. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1260 . tel-03738118

HAL Id: tel-03738118

<https://theses.hal.science/tel-03738118>

Submitted on 25 Jul 2022

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.



N° d'ordre NNT : 2019LYSE1260

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale 52
Physique et Astrophysique de Lyon
Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue à huit-clos le 03/12/2019, par :
Cassandra Miralaei

**Étude des propriétés de transport
électrique de fibres de nanotubes de
carbone par des procédés mécaniques :
densification et traction**

Devant le jury composé de :

Jean-Louis Bantignies, Professeur des Universités, Université Montpellier 2 (LCC)
Mathieu Pinault, Ingénieur chercheur CEA, CEA Saclay (NIMBE)
Pierre Dumont, Professeur des Universités, Insa (MULTIMAP)
Catherine Journet, Professeure des Universités, Université de Lyon 1 (LMI)
Brigitte Vigolo, Chercheur CNRS, Université de Lorraine (IJL)
Aude Demessence, Chargée de Recherche, Université Lyon 1 (IRCELYON)
Jean Dijon, Directeur de recherche CEA, CEA Grenoble (Liten)
Vittoria Pischedda, Maître de Conférences, Université Lyon 1 (ILM)
Hélène Le Poche, Ingénieur chercheur CEA, CEA Grenoble (Liten)
Stéphane Pailhès, Directeur de recherche, Université Lyon 1 (ILM)

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Examinatrice
Invitée
Invité
Directrice de thèse
Co-directrice de thèse
Co-directeur de thèse

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

*À mes grands-mères et mes grands-pères,
d'Orient et d'Occident.*



*« N'attends pas que les événements
arrivent comme tu le souhaites.
Décide de vouloir ce qui arrive...
et tu seras heureux. »
Épictète (50-130)*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir porté leur attention sur ce travail de thèse : merci à Mme Catherine Journet pour avoir accepté de le présider ; merci à M. Mathieu Pinault et M. Jean-Louis Bantignies pour avoir rapporté ce travail. Leurs lectures attentives et leurs remarques constructives ont été enrichissantes et ont permis d'améliorer ce manuscrit. Merci à M. Pierre Dumont, Mme Brigitte Vigolo, ainsi que les membres invités, Mme Aude Demessence et M. Jean Dijon, pour leur présence lors de ma soutenance. Vos regards et nos échanges ont permis de mettre en perspective le travail accompli et celui à entreprendre.

J'adresse mes remerciements à la région Auvergne Rhône-Alpes pour m'avoir alloué un financement durant ces trois années de recherche. Je remercie également M. Dasvene et Mme Flores, de l'école doctorale ED PHAST, pour leurs réactivités et leurs présences auprès de leurs doctorants, ainsi que M. Dujardin et M. Dugourd, directeurs successifs de l'ILM, pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire. Mes remerciements vont également aux personnes des services technique, administratif et d'entretien qui ont permis et permettent d'instaurer un environnement de travail privilégié. Enfin, il m'est important de remercier la totalité de mon équipe pour leur implication dans ce projet et le temps qu'ils m'ont consacré. Je souhaite remercier ma directrice de thèse, Mme Vittoria Pischedda, de m'avoir donné l'opportunité d'entreprendre ces travaux de recherche. À ses côtés, j'ai pu apprécier la qualité nécessaire à tout expérimentateur que sont la persévérance et le rebond après chaque échec. Merci à Mme Sylvie Le Floch pour son acuité à relever les défis techniques, notamment sa capacité à nouer les doigts de gants en un tour de main (longue expérience de ballon d'anniversaire) ; et à M. Régis Debord pour sa rigueur expérimentale, son regard aiguisé et sa patience lors du processus d'écriture. Je remercie ma co-encadrante, Mme Hélène Le Poche, pour les bobines de fibres de NTC fournies tout au long de ma thèse (malgré les nombreuses difficultés que représente le filage) ainsi que pour son aide précieuse lors de l'écriture de l'élaboration de ces fibres. Enfin, je remercie M. Stéphane Pailhès pour m'avoir incluse dans le projet de micro-traction qui a été le cadeau de cette thèse ainsi que pour son regard et son appréciation des résultats.

Mes remerciements vont à l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation des expériences dans un cadre toujours chaleureux et décontracté : merci à M. Hervé Cardon, de la plateforme PLECE, et à Mme Sandrine Cottrino, du laboratoire Mateis, de m'avoir permis de réaliser les expériences de densification sur les autoclaves. Merci à MM. Peter Cloetens et Julio Da Silva pour votre accueil chaleureux sur la ligne 16A, à l'ESRF, pendant les temps off line, animés par la curiosité de sonder cette fibre (merci pour l'introduction à la technique complexe de la reconstruction d'un volume en ptychotomographie). Merci à M. Nick Blanchard pour les images réalisées au TEM et son aide dans la prise d'images MEB (pas si facile d'avoir de belles images!! Merci pour les

tips!). Merci à Mme Michelle Salvia, du laboratoire LTDS, pour m'avoir permis de réaliser les premières expériences de mécanique dynamique sur ces fibres. Et enfin, merci à M. Loïc Vanel pour son expertise sur les résultats obtenus en mécanique quasi-statique et l'introduction au modèle de Tobolsky et d'Eyring (qui reste un très joli modèle).

Je voudrais également remercier tous mes amis et collègues qui ont sillonné les couloirs de cet institut et de cette université. Thank you so much Fatemeh joon for being a hell of desk-mate and for our conversations during our looong shifts after day time. Un grand merci à M. Jean-Michel Benoît pour ces dix minutes d'écoute qui m'ont été précieuses pour impulser le premier écrit cohérent. Merci à Séverine pour les chassés-croisés, toujours juste avant la pause déjeuner, et aussi pour les quelques repas partagés. Merci à toi, Sylvie, pour l'écoute que tu m'as accordé et que tu donnes à tous les doctorants depuis si longtemps. Merci à Mme Anne Pillonnet et M. Nicolas Bererd pour les vacances à l'IUT de chimie toujours dans la bonne humeur et le sourire. Merci à Aude, à Colin, à Silvio, à Ashwani, à Akash, à Romain B. (nos petites balades en vélo), à Elodie (maman d'une diamantaire) et à Ciro pour avoir sauvé mon disque dur (et on peut dire une partie de ma vie de thésarde) ainsi que pour ta patience lors de mes nombreuses explorations et expérimentations du système Linux. Un grand merci à Aurélien, pour avoir permis que cette aventure lyonnaise ait pu exister. Merci à Romain, pour l'impulsion de l'escalade, les parties de rigolades, la découverte de la Suisse Romande et ton attachement au refus de l'obscurantisme scientifique. Merci à Nicolas pour ta capacité à surpasser le talent des anguilles, tes gauloiseries (ah Nadine...) et ton goût pour la gastronomie; à toi Lucile, pour ton dynamisme indéfectible, ton amour combiné de l'écologie et de l'humanité mais surtout pour la plus belle Saint-Valentin ever! Mais aussi merci à tous mes amis « hors murs » qui m'ont permis de garder un pied dans la réalité : les lyonnais, Mymy et Manu (pour les soirées cinéma-projo et les rando sans carte à la tombée de la nuit), Mél (pour la découverte du CFS), les normandes et normands (où que vous soyez!! Bande de colons!), Claire (que de souvenirs depuis le « poompoom » à cette *Westveg*!), Dimi (pour Buffy - ce qui résume tout, quand on sait) et Camcam (meilleur arrêt du réseau ferroviaire français). Et merci aux présents de la Corrèze lors du D-Day (vous êtes restés jusqu'aux questions)!

Enfin, je voudrais particulièrement adresser mes remerciements à vous : Matthieu, Simon, Mehdi et Tahar. Je me suis sentie comme un quaterbarck parmi mes cheerleaders. Tout d'abord toi Matthieu, un très grand merci pour avoir été un compagnon de route pendant ces trois ans au sein du labo et en dehors; ton aide et ton flegme ont été si précieux. La stimulation expérimentale en tout genre était toujours au rendez vous!! Et merci à tes talents d'artiste aux multiples palettes qui ont mis du relief à cette thèse. Merci à toi Simon, pour les discussions sur les phonons, notamment de t'être cassé la tête avec moi sur la signification de la physique des phonons sous ces spectres Raman de fibres!! Merci pour ta constance, ta rationalité et My little Poney. Mille mercis à toi, Mehdi, pour avoir pris le temps d'échanger et de discuter sur le comportement et la physique de ces fibres! Merci pour les soirées croc-cinéma-pillow et nos débats sans fin! Enfin, un merci à toi, Tahar, pour les discussions (ou les monologues...) passionnées sur l'histoire, tu es comme les conteurs : le verbe à l'emphase qui enrichit les histoires. Tes talents d'orateur m'ont été très précieux pour la finale.

Pour conclure, merci, tout simplement, à ma famille, et plus particulièrement à ces héroïnes, pour votre soutien inconditionnel : je vous dois tout.

Table des matières

Introduction	11
1 Etude bibliographique : Les fibres de nanotubes de carbone	16
1.1 Introduction	17
1.2 Les nanotubes de carbone : briques élémentaires	17
1.3 Méthodes de filage des fibres de NTC	21
1.4 Propriétés des fibres de NTC	26
1.5 Conclusion	31
1.6 Bibliographie	32
2 Fabrication et caractérisation des fibres de nanotubes de carbone	41
2.1 Introduction	42
2.2 Méthode de fabrication des fibres de NTC	43
2.3 Structure et composition des fibres de NTC	49
2.4 Propriétés des fibres de nanotubes de carbone	56
2.5 Conclusion	62
2.6 Bibliographie	63
3 Etude de l'effet de la compression mécanique sur les propriétés électriques des fibres de nanotubes de carbone	66
3.1 Introduction	67
3.2 Systèmes sous hautes pressions	72
3.3 Résultats des études en compression des fibres	80
3.4 Conclusion	93
3.5 Bibliographie	95

4	Comportement des propriétés électriques d'une fibre de nanotubes de carbone soumise à une déformation uni-axiale	99
4.1	Introduction	100
4.2	Concepts de base, dispositifs expérimentaux et méthodes	101
4.3	Résultats des réponses mécaniques des fibres de NTC	118
4.4	Propriétés de transport électrique sous contrainte	126
4.5	Conclusion	136
4.6	Bibliographie	137
	Conclusion et Perspectives	141
	Annexes	145
A	Tableau des propriétés électriques composants le graphique 1.9	146

Introduction

La nécessité croissante de répondre à la demande en électricité, d'une économie de plus en plus urbanisée et industrialisée, sans entraîner de coûts sociaux, économiques et environnementaux importants, est l'un des défis majeurs auxquels sont confrontés les états. Pour soutenir leur croissance économique et leur prospérité, nos sociétés sont ainsi tributaires d'un approvisionnement en électricité fiable et sécurisé. Cette dépendance est appelée à croître à mesure que des formes d'énergie plus efficaces et moins consommatrices de carbone, tels que l'éolien, le photovoltaïque ou la biomasse, sont développées et déployées. À cela s'ajoute, si l'essentiel de la production en électricité nourrit la demande des régions à revenus élevés qui utilisent près de cinq fois plus d'énergie par habitants que les régions à revenus faibles et intermédiaires, il faut garder à l'esprit que les besoins de ces dernières vont continuer à croître (plus de 90% de la demande mondiale d'électricité jusqu'en 2040 [1]). Ce propos liminaire auquel s'ajoute la nécessité urgente de mieux utiliser les ressources mondiales dans le contexte critique actuel (réchauffement climatique, épuisement des ressources, pollution, etc.) conduit à poursuivre la recherche de solutions et de techniques permettant d'améliorer l'efficacité de l'utilisation de l'électricité. En effet, celle-ci constitue la voie la plus économique et la plus adéquate dans la sécurisation de notre approvisionnement en électricité et dans notre réduction des émissions de gaz à effet de serre [1].

Les pertes de puissance électrique liées au réseau de transport et de distribution de l'électricité constituent environ 4 à 15 % de la production totale selon les pays [2], soit à l'échelle mondiale une moyenne de 8,3 % d'après le rapport de l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) [3]. Ces pertes sont principalement des pertes thermiques, par effet Joule (*i.e.* proportionnelles au carré de l'intensité parcourant la ligne); elles peuvent également être dissipées en un champ électrique (notamment dans les transformateurs) ou être absorbées dans le matériau isolant (*i.e.* gaine), par effet diélectrique. Elles dépendent donc de la conductivité des matériaux conducteurs (*i.e.* cuivre, aluminium), de la section et de la longueur de la ligne [4] ainsi que des conditions dynamiques telles que la température ambiante, l'environnement chimique et la densité de courant dans le conducteur [5]. Par conséquent, la recherche de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés et performances dans le domaine de la distribution et du transport de l'énergie électrique doit être favorisée. Outre ses propriétés techniques, ils doivent également avoir un bas coût et une faible toxicité pour l'homme comme pour l'environnement. De plus, les métaux couramment utilisés pour le câblage électrique (*i.e.* cuivre, aluminium) voient l'amélioration de leurs propriétés limitée, laquelle s'additionne la problématique de leur densité relativement

élevée, notamment pour les secteurs de l'aviation ou du spatial [6].

Ainsi, les nanotubes de carbone (NTC) sont des candidats prometteurs pour remplacer ces matériaux conventionnels. Ils possèdent d'excellentes propriétés électriques avec une conductivité¹ de quelques 10^4 S.cm⁻¹ [7] et une grande tolérance à l'électromigration, pouvant théoriquement transporter un courant mille fois plus important que le cuivre ou l'or (1.10^6 A.cm⁻²) [8]. Leurs propriétés mécaniques sont également très bonnes avec un module d'Young pouvant atteindre 1,2 TPa, soit six fois plus que l'acier [9], et leur résistance à la traction peut atteindre les 150 GPa contre 0,4 GPa pour l'acier [10]. Enfin, très peu denses, ils sont environ trente fois plus légers que l'acier [11]. Cependant, les NTC sont trop petits pour être utilisés directement dans des applications à l'échelle macroscopique. Plusieurs équipes de recherche se sont donc tournées vers la fabrication de structures composées de millions de NTC donnant naissance aux fibres de NTC [12, 13, 14]. Celles-ci sont élaborées selon deux voies principales : la voie humide qui consiste en la coagulation d'une suspension de NTC, développée en 2000 au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) [15] ; et la voie sèche qui repose sur l'étirage d'un tapis de NTC verticalement alignés, développée pour la première fois en 2002 à l'Université de Tsinghua (Chine) [16].

Dans ce manuscrit, les travaux ont été menés, plus particulièrement, sur des fibres élaborées à partir de tapis de NTC produits par méthode de dépôt chimique en phase vapeur (HF-CVD²), à basse température. Ces fibres présentent l'avantage d'être synthétisées sans l'utilisation de solvants organiques ou d'acides (lourds environnementalement et économiquement), d'avoir un bon alignement des NTC selon l'axe longitudinal ainsi qu'une faible présence de dérivées carbonées (*i.e.* carbone amorphe) et de nanoparticules de catalyseur. Néanmoins, les valeurs de conductivité électrique des fibres filées depuis un tapis de NTC ne dépassent pas la valeur de 10^3 S.cm⁻¹ [14], bien inférieures aux méthodes de filage depuis une zone réactionnelle ou par voie humide. Pour ces objets, il semble encore difficile de comprendre si les facteurs limitants sont liés à la complexité de leur structure (*i.e.* enchevêtrement, zones de contacts entre les tubes), à la présence d'impuretés, à des défauts structurels des NTC, à la grande porosité et/ou à l'hétérogénéité des caractéristiques des NTC (en particulier leur chiralité et leur diamètre).

Dans le but de lever ce frein, l'intérêt s'est porté sur les procédés mécaniques tels que la densification et la traction afin de comprendre les facteurs dominants les propriétés électriques de ces fibres et ainsi, de permettre leur amélioration. Les méthodes de densification visent à modifier leur morphologie afin d'augmenter les contacts entre les faisceaux de NTC au sein de la fibre, permettant un transfert de charge mécanique et électrique plus important. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été mises en place telles que la densification en phase liquide, par torsion, par passage dans une filière ou bien par compression mécanique. Les NTC étant hydrophobes, l'utilisation de solvants organiques non respectueux de l'environnement est nécessaire dans le cas de la densification liquide. Empruntée de l'industrie du filage, la densification par l'application d'une torsion trouve également ses limites avec notamment une perte des propriétés liée à un angle de torsion important. Quant à l'utilisation d'une filière, elle n'est valide que pour densifier des fibres d'un diamètre millimétrique à micrométrique. Enfin, la densification par compression mécanique, jusqu'à présent peu étudiée dans la littérature, a montré une augmentation de

1. Cette valeur correspond à la moyenne des conductivités mesurées pour différents nanotubes multi-parois (MWNT) à température ambiante.

2. HF-CVD est l'acronyme anglais de « *Hot Filament Chemical Vapor Deposition* ».

la conductivité électrique des fibres de NTC d'un à deux ordres de grandeur [17, 18]. Partant de ces résultats prometteurs, nous avons exploré, dans un premier temps, différentes techniques de densification mécanique en appliquant des pressions de l'ordre d'une centaine de mégapascal jusqu'à quelques gigapascal afin de comprendre leurs effets sur les propriétés électriques de la fibre. Puis, dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux réponses électriques des fibres de NTC dans le cas où la fibre est soumise à une déformation uni-axiale et dans le cas où celle-ci est traversée par des injections de courants en mode continu et en mode pulsé.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres.

Le chapitre 1 introduit en première partie quelques généralités sur la structure et les propriétés des NTC. Dans la seconde partie, un état de l'art sur les fibres de NTC est réalisé en présentant leurs méthodes d'élaboration, leurs propriétés mécaniques et électroniques, ainsi que leurs applications potentielles. Dans la troisième partie, sont présentées les problématiques liées à ces structures ainsi que les différentes méthodes de densification par voie liquide et par voie mécanique utilisées dans le but d'améliorer leurs propriétés.

Le chapitre 2 décrit les fibres de NTC utilisées lors de cette étude depuis l'élaboration d'un tapis de NTC, par méthode de dépôt chimique à phase vapeur assistée par filaments chauds, jusqu'au filage de celui-ci en une fibre de NTC. Une description de la composition et de la structure de ces fibres est également exposée. Ensuite, sont présentées les différentes techniques utilisées lors la caractérisation du diamètre, des propriétés électriques et mécaniques des fibres de NTC.

Le chapitre 3 expose tout d'abord les différentes méthodes de densification par haute pression utilisées sur les fibres de NTC. Il comprend également les développements techniques nécessaires à l'application de la pression sur ces objets en raison de leur rapport d'aspect particulier et de leur structure. Les résultats de l'effet d'une compression mécanique sur les propriétés des fibres y sont ensuite discutés, appuyés par deux études *in situ* de spectroscopie vibrationnelle Raman et de mesures de résistance sous compression mécanique quasi-isostatique à composante uniaxiale.

Le chapitre 4 aborde les réponses mécaniques, électriques et électro-mécaniques d'une fibre de NTC soumise à une déformation uni-axiale. La première partie introduit quelques notions de mécanique, suivies de la description des différentes techniques expérimentales utilisées. Un soin particulier est porté sur le développement d'un dispositif de mesure *in situ* de résistance électrique sous déformation uni-axiale de précision. Dans la deuxième partie, l'étude réalisée sur le comportement mécanique des fibres de NTC soumises à une sollicitation statique et à une sollicitation dynamique est présentée. La réponse piézorésistive des fibres est étudiée au moyen de la cellule de micro-traction et d'une étude complémentaire *in situ* de la dynamique vibrationnelle d'une fibre déformée, dans la troisième partie. Enfin, la dernière partie présentent les premiers résultats de la réponse de fibres de NTC soumises à une injection de courant continue sous contrainte pour des temps différents.

Bibliographie

- [1] International Energy Agency. World Energy Outlook 2019. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019/electricity>, 2019. Online; accessed 20-November-2019.
- [2] Kristina Sadovskaia, Dmitrii Bogdanov, Samuli Honkapuro, and Christian Breyer. Power transmission and distribution losses – a model based on available empirical data and future trends for all countries globally. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 107 :98 – 109, 2019.
- [3] Electric power transmission and distribution losses (% of output). <https://data.worldbank.org/indicator/EG.ELC.LOSS.ZS?end=2014&start=1960&view=chart>, 2014. Online; accessed 15-October-2019.
- [4] Erkki Lakervi and Edward J Holmes. *Electricity distribution network design*. Number 21. IET, 1995.
- [5] N Amemiya, Q Li, R Nishino, K Takeuchi, T Nakamura, K Ohmatsu, M Ohya, O Maruyama, T Okuma, and T Izumi. Lateral critical current density distributions degraded near edges of coated conductors through cutting processes and their influence on ac loss characteristics of power transmission cables. *Physica C : Superconductivity and its applications*, 471(21-22) :990–994, 2011.
- [6] Paul Jarosz, Christopher Schauerman, Jack Alvarenga, Brian Moses, Thomas Mastangelo, Ryne Raffaele, Richard Ridgley, and Brian Landi. Carbon nanotube wires and cables : Near-term applications and future perspectives. *Nanoscale*, 3 :4542–4553, 2011.
- [7] QW Li, Yuan Li, XF Zhang, Satishkumar B Chikkannanavar, YH Zhao, Andrea M Dangelewicz, LX Zheng, Stephen K Doorn, QX Jia, Dean E Peterson, et al. Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers. *Advanced Materials*, 19(20) :3358–3363, 2007.
- [8] Philip G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, and Ph. Avouris. Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :3128–3131, Apr 2001.
- [9] DA Walters, LM Ericson, MJ Casavant, J Liu, DT Colbert, KA Smith, and RE Smalley. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Applied Physics Letters*, 74(25) :3803–3805, 1999.
- [10] Ch Laurent, Emmanuel Flahaut, and Alain Peigney. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. *Carbon*, 48(10) :2994–2996, 2010.
- [11] Kalpna Varshney et al. Carbon nanotubes : a review on synthesis, properties and applications. *International journal of engineering research and general science*, 2(4) :660–677, 2014.

- [12] Junbeom Park and Kun-Hong Lee. Carbon nanotube yarns. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(3) :277–287, 2012.
- [13] Natnael Behabtu, Colin C Young, Dmitri E Tsentalovich, Olga Kleinerman, Xuan Wang, Anson WK Ma, E Amram Bengio, Ron F ter Waarbeek, Jorrit J de Jong, Ron E Hoogerwerf, et al. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *science*, 339(6116) :182–186, 2013.
- [14] Agnieszka Lekawa-Raus, Jeff Patmore, Lukasz Kurzepa, John Bulmer, and Krzysztof Koziol. Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring. *Advanced Functional Materials*, 24(24) :3661–3682, 2014.
- [15] Brigitte Vigolo, Alain Penicaud, Claude Coulon, Cedric Sauder, Rene Pailier, Catherine Journet, Patrick Bernier, and Philippe Poulin. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, 290(5495) :1331–1334, 2000.
- [16] Kaili Jiang, Qunqing Li, and Shoushan Fan. Nanotechnology : spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, 419(6909) :801, 2002.
- [17] JN Wang, XG Luo, T Wu, and Y Chen. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity. *Nature communications*, 5 :3848, 2014.
- [18] Thang Q. Tran, Zeng Fan, Peng Liu, Sandar Myo Myint, and Hai M. Duong. Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods. *Carbon*, 99 :407 – 415, 2016.

Etude bibliographique : Les fibres de nanotubes de carbone

Sommaire

1.1	Introduction	17
1.2	Les nanotubes de carbone : briques élémentaires	17
1.2.1	Structure et morphologie	17
1.2.2	Synthèse des nanotubes de carbones	18
1.2.3	Propriétés électriques et mécaniques des NTC	19
1.3	Méthodes de filage des fibres de NTC	21
1.3.1	Fibres élaborées par voie humide	21
1.3.2	Fibres élaborées par voie sèche	23
1.3.3	Fibres élaborées par aéro-gels	25
1.4	Propriétés des fibres de NTC	26
1.4.1	Propriétés mécaniques	26
1.4.2	Propriétés électriques	28
1.4.3	Propriétés piézo-résistives	30
1.5	Conclusion	31
1.6	Bibliographie	32

1.1 Introduction

L'excellente conductivité électrique des nanotubes de carbone, leurs propriétés mécaniques exceptionnelles et la possibilité d'assemblage de ceux-ci, sous forme de fibres, en font des candidats prometteurs dans la recherche de nouveaux matériaux conducteurs. Néanmoins, la conductivité électrique des fibres de NTC n'est pas encore suffisante pour directement concurrencer les métaux, et les facteurs qui l'entravent ont besoin d'être identifiés clairement afin d'en lever les verrous. Il est ainsi nécessaire d'explorer les différentes méthodes de synthèse et de traitement pour réaliser cette identification, et permettre l'amélioration de ces fibres.

Dans ce chapitre, la première partie s'attache aux composants élémentaires des fibres, les NTC, en décrivant leur structure particulière qui leur confèrent des propriétés remarquables ainsi que les différentes voies d'élaboration. La deuxième partie réalise un état de l'art sur les méthodes d'élaboration et d'assemblage des fibres de NTC, dissociées en deux voies principales : humide et sèche. Elle est suivie, en troisième partie, par la comparaison des propriétés mécaniques et électriques ; le bilan des ordres de grandeur de ces propriétés est dressé, au regard de la méthode d'élaboration et des différents traitements post-filage des fibres de NTC. Enfin, cette partie se clôture par l'exposition de leurs propriétés piézo-résistives. Les différentes pistes d'amélioration, discutées dans la littérature, sont exposées en conclusion et permettent d'inscrire le travail mené sur les fibres de NTC dans le cadre de cette thèse.

1.2 Les nanotubes de carbone : briques élémentaires

Observés pour la première fois en 1952 au microscope électronique à transmission (MET) par Radushkevich et Lukyanovich [1], puis en 1976 par Oberlin *et al.* [2], la structure de ces nano-objets tubulaires, composée de feuillets de graphène arrangés concentriquement, ne sera mise en évidence qu'à partir de 1991, par Sumio Iijima. Ce dernier leur donnera également leur nom : les nanotubes de carbone [3].

1.2.1 Structure et morphologie

Un nanotube de carbone se définit comme une forme unidimensionnelle du carbone pouvant être décrite par un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes. Pour un feuillet de graphène, on parlera de nanotube mono-paroi (SWNT), pour plusieurs feuillets enroulés, de multi-parois (*cf.* Figure 1.1). Les nanotubes de carbone à parois multiples (MWNT) sont ainsi constitués d'au moins deux feuillets, empilés de manière concentrique et séparés d'une distance de 0,34 nm [4]. En considérant un réseau d'atomes de carbone d'un feuillet de graphène, il est possible de définir deux vecteurs unités du réseau de Bravais, \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Ce feuillet peut alors s'enrouler de plusieurs façons selon un axe défini par un vecteur chiral : $\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$ où n et m sont deux entiers. Ce vecteur définit le diamètre du nanotube ; l'angle θ de ce vecteur avec le vecteur \vec{a}_1 est appelé angle chiral. La structure de chaque nanotube dépend alors de ce vecteur chiral qui déterminera également ses propriétés optiques et électroniques. En fonction de l'angle chiral, trois types de NTC peuvent être décrits : si l'angle vaut 30° ($n = m$), le tube est désigné par le terme armchair

(« en chaise ») ; si l'angle vaut 0° ($m = 0$), le tube est appelé zigzag ; et enfin si l'angle est quelconque ($m \neq n$), le tube est dit chiral. Cependant, cette classification est principalement utilisée dans le cas des SWNT, les feuillets de graphène d'un MWNT pouvant présenter une chiralité différente.

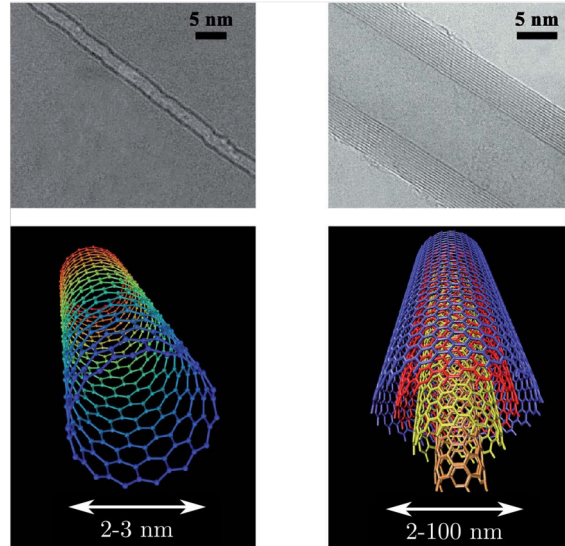


Figure 1.1: Images de microscopie électronique en transmission et schémas en 3 dimensions de nanotubes mono- et multi-parois [5].

Bien que leur longueur puisse dépasser plusieurs millimètres, les NTC appartiennent à la classe des nano-objets du fait de leur diamètre généralement inférieur à 100 nm. Ils possèdent ainsi un très grand rapport d'aspect (*i.e.* longueur/diamètre) pouvant atteindre des valeurs jusqu'à 10^6 [6].

1.2.2 Synthèse des nanotubes de carbonés

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des NTC caractérisées par trois éléments principaux : la source de carbone, les catalyseurs sous forme de nanoparticules et la source d'énergie. Les méthodes dites « hautes températures » utilisent des températures au dessus de 3200°C afin de sublimer le graphite (solide). Elles ont été peu à peu abandonnées au profit des méthodes utilisant des températures entre 350 et 1200°C , dites « moyennes ou basses températures », où le contrôle des conditions de synthèse est facilité. Les méthodes moyennes températures induisent peu de sous-produits carbonés (fullerènes, suies, carbone amorphe) du fait des conditions plus homogènes, mais produisent des NTC de qualité cristalline inférieure. Le contrôle sur les conditions de croissance permet néanmoins d'améliorer la pureté et la spécificité des NTC (angle chiral, diamètre, parois).

Les trois méthodes de synthèse les plus utilisées sont : la décharge à arc électrique [7], l'ablation laser [8] et le dépôt en phase vapeur [9]. Les deux premières méthodes sont des synthèses hautes températures. Elles consistent à sublimer le graphite puis à le condenser dans un gaz inerte (hélium ou argon) pour former les NTC. La nature des NTC dépendra de la composition de l'anode, dans le cas de la décharge à arc électrique, ou de la cible, dans le cas de l'ablation laser : graphite pur ou additivité de particules métalliques. Leur quantité et leur qualité dépendront du mélange initial métal/carbone. L'avantage de ces techniques est la haute qualité structurale des NTC produits, mais avec comme inconvé-

nients une forte dispersion chirale de ceux-ci et une quantité de sous-produits importante. Les NTC produits se regroupent en fagots de plusieurs dizaines de NTC généralement. La troisième méthode de dépôt chimique en phase vapeur (notée CVD) correspond à la décomposition catalytique d'une vapeur d'hydrocarbure sur une surface métallique à des températures variant typiquement de 500 à 1200 °C. Les catalyseurs seront utilisés comme sites de nucléation pour la croissance des NTC [10]. Cette méthode de synthèse à moyenne température est largement utilisée car elle est peu coûteuse et permet un meilleur contrôle des conditions de croissance. Elle peut être subdivisée en deux types selon la nature des catalyseurs : catalyseurs créés *in-situ* et catalyseurs supportés. Dans le premier cas, le précurseur du catalyseur métallique est introduit sous forme de gaz où les particules de catalyseurs se formeront *in situ* dans la phase gazeuse. Tandis que dans le cas des catalyseurs supportés, le dépôt de catalyseurs est réalisé sur un support inerte chimiquement. Les catalyseurs employés sont souvent des métaux de transition (Ni, Fe, Co). Les sources de carbone utilisées sont des hydrocarbures gazeux tels que le méthane, l'éthylène ou l'acétylène, qui sont dilués dans un gaz inerte support (N, He ou Ar). Les températures mises en jeu, ici, sont de l'ordre de 500-1000 °C, avec une pression allant de quelques Pa à la pression atmosphérique. Le contrôle de la taille des particules permet de maîtriser la distribution en taille des NTC (*cf.* Figure 1.2.c).

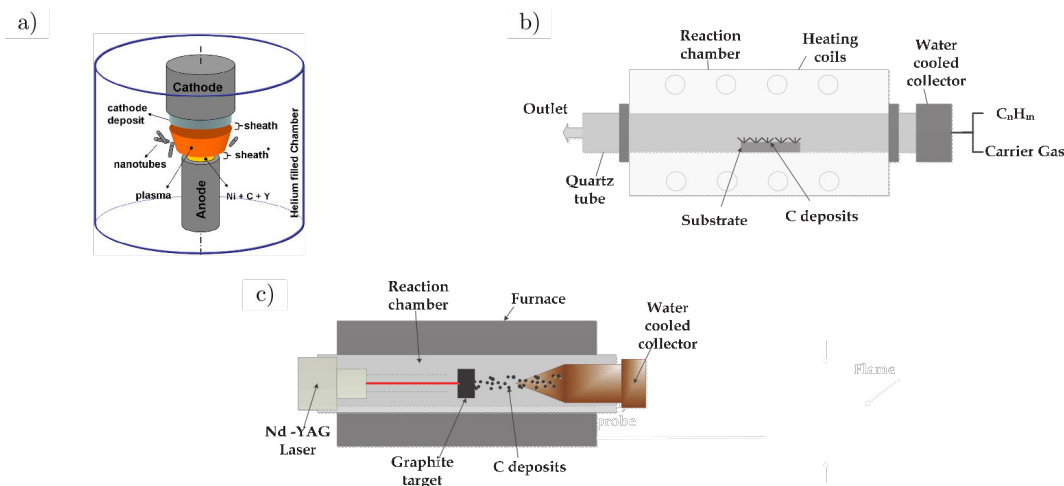


Figure 1.2: Schéma des trois principales méthodes de synthèses des NTC : a) Méthode par arc électrique [11], b) méthode CVD et c) méthode par ablation laser [12].

1.2.3 Propriétés électriques et mécaniques des NTC

De part leurs propriétés exceptionnelles, les NTC sont des nano-objets prometteurs dans de nombreux domaines d'application tels que les capteurs (pour la détection des gazs), l'électronique, les transistors, le stockage d'énergie, les revêtements, les biotechnologies, *etc.* [13, 14, 15]. D'un point de vue mécanique, ils présentent d'excellentes propriétés avec un module d'Young pouvant aller jusqu'à 1 TPa [16] et une résistance à la rupture jusqu'à une centaine de GPa [17]. Expérimentalement, les MWNT développés par méthode CVD présentent des modules d'Young entre 12 et 50 GPa [18], inférieurs aux modules élastiques des MWNT formés par décharge d'arc (600-1100 GPa) [19]. En comparaison, la résistance des matériaux comme les fibres de carbone, le Kevlar ou l'acier est inférieure à 5 GPa [20, 21]. Leur module d'élasticité dans l'axe du tube (*i.e.* le module d'Young, E), comparable

à celui du diamant, est dû à la structure hexagonale hybridée sp^2 , qui leur confèrent une rigidité très importante. Celle-ci n'apparaît pas dans le graphite du fait de la liaison très faible entre les plans. L'enroulement des NTC sur eux-mêmes leur permet d'être, à la courbure près, entièrement sp^2 et de profiter au maximum de cette solidité. Bien que très résistants, ils jouissent d'une flexibilité extrême. Ils peuvent ainsi être fléchis jusqu'à un angle critique de 110° [22] et retrouver leur structure initiale sans dommage, malgré les déformations extrêmes que cela induit dans leur structure. Combinées à la masse très faible du carbone, ces propriétés peuvent être exploitées pour créer des fibres, des textiles ou des matériaux composites ultra-résistants. Il ne faut cependant pas oublier que les interactions inter-tubes sont de type *Van der Waals*, comme entre les plans du graphite. Les NTC sont donc également lubrifiants et leur dilution dans une matrice, pour créer des matériaux composites, n'est pas forcément aisée.

En ce qui concerne leurs propriétés électroniques, elles dépendent de l'enroulement du feuillet de graphène sur lui-même, qui définit sa chiralité. Par convention, on le décrit par les indices (n,m) [23]. Lorsque le NTC possède des états électroniques au niveau de Fermi, on parlera de nanotube métallique. Dans le cas contraire, il y aura apparition d'une bande interdite (appelée gap), on parlera de nanotube semi-conducteur. À partir des indices, nous pouvons retrouver le caractère métallique des NTC : si la différence $(n-m)$ est un multiple de 3, le NTC sera métallique, sinon il sera semi-conducteur. Ainsi, tous les tubes dits « armchair » seront des tubes métalliques [24], tandis que les tubes zig-zag et chiraux seront soit métalliques, soit semi-conducteurs (*cf.* Figure 1.3). Expérimentalement, leur conductivité électrique le long de l'axe s'élève jusqu'à $3,8 \cdot 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ à 300 K pour les SWNTs [25, 26], et entre $1,1 \cdot 10^2$ et $1,9 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ pour les MWNTs, avec une densité de courant de l'ordre de 10^9 A.m^{-2} [27, 28, 29].

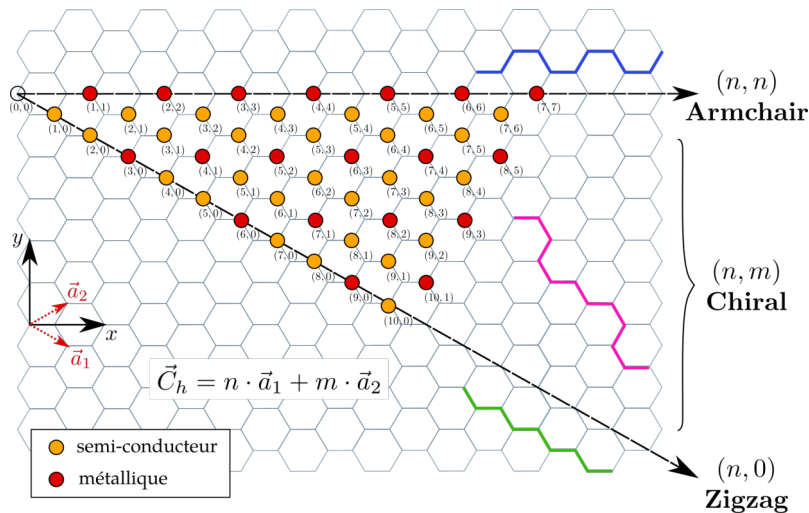


Figure 1.3: Propriétés électroniques des nanotubes de carbone en fonction de leur vecteur chiral (adapté de [30]).

Soumis à une contrainte mécanique, les NTC voient leur résistance changer (*i.e.* effet piézo-résistif). En fonction de leur chiralité, ceux-ci présentent des facteurs de jauge piézo-résistifs très importants (définis par le rapport entre la variation de la résistance relative, $\Delta R/R$, et la déformation, ϵ). Dans le cas des SWNTs, les facteurs de jauge peuvent atteindre des valeurs jusqu'à 2900 [31, 32, 33], soit nettement plus élevés que ceux relevés pour les capteurs de contrainte en silicium disponibles dans le commerce ($GF < |200|$).

Les nanotubes de carbone possèdent également de très bonnes propriétés thermiques remarquables avec des conductivités, à 300 K, allant jusqu'à $3500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, pour les SWNT [34], et $200\text{-}3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les MWNT individuels [35, 36, 37]. Lorsque les NTC sont alignés en faisceaux, leur conductivité thermique diminue, du fait des résistances de contact, pour atteindre des valeurs d'environ $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [35].

1.3 Méthodes de filage des fibres de NTC

Il existe de nombreuses méthodes d'assemblage des nanotubes que ce soit en fagot (*i.e.* un ensemble de NTC d'une dizaine à une centaine de nanomètres de diamètre), en fibre composite, en fibre 100% NTC ou en film de NTC. La Figure 1.4 présente l'ensemble des techniques d'élaboration des fibres de NTC. Les plus établies et discutées dans la littérature sont ainsi : le filage par voie humide, l'assemblage en continu de la fibre depuis la zone réactionnelle d'un réacteur CVD (formant soit un aérogel, soit un aérosol, selon les équipes de recherche) et enfin le filage par voie sèche depuis une matrice de NTC verticalement alignés (*i.e.* « tapis »).

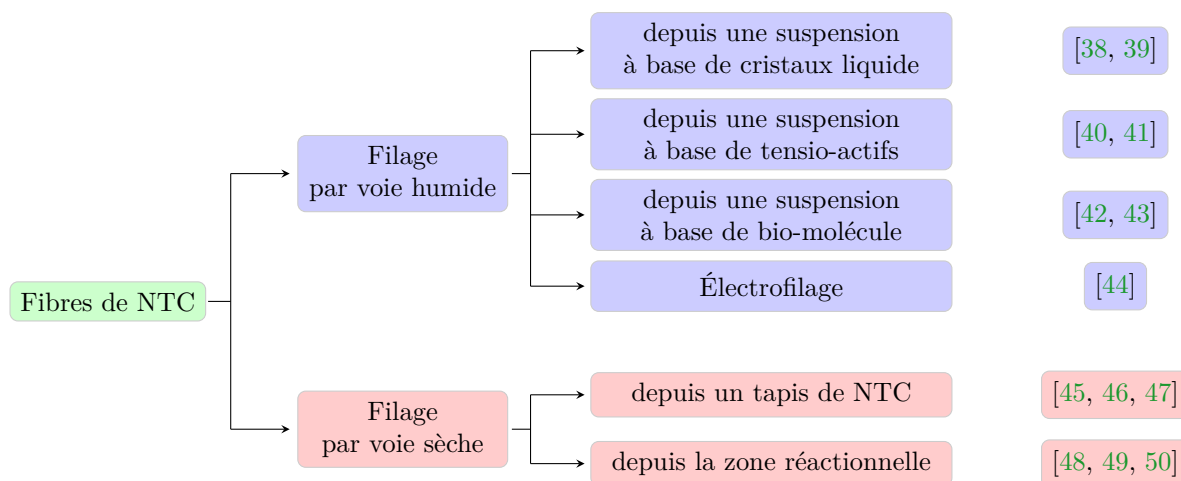


Figure 1.4: Méthodes d'élaboration des fibres de nanotubes de carbone.

Chaque technique présente des avantages et des inconvénients qui leur sont propres. Cependant, aucune de ces techniques n'a encore produit de fibres ou de fils présentant les mêmes propriétés que les NTC individuels.

1.3.1 Fibres élaborées par voie humide

Le filage par voie humide est une méthode reposant sur l'élaboration d'une fibre à partir d'une suspension de NTC. Dans la littérature, deux procédés peuvent être identifiés : la coagulation de la suspension dans un bain en co-écoulement (*i.e.* mise en mouvement du bain) et la coagulation dans un bain statique. En fonction des espèces chimiques mises en jeu, les mécanismes de formation des fibres peuvent être différents, permettant le filage de fibres composites ou composées exclusivement de NTC.

Développé pour la première fois en 2000 par Vigolo *et al.*, le procédé d'élaboration de fibres composites par coagulation consiste à injecter une suspension aqueuse de NTC

1.3. MÉTHODES DE FILAGE DES FIBRES DE NTC

(SWNT) dans une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) en rotation. Quand la suspension de NTC entre en contact avec la solution de PVA, les molécules de PVA vont s'adsorber aux NTC et former des ponts entre les NTC. Lors de l'injection, les forces de cisaillement induites par la rotation de la solution vont entraîner un alignement des NTC selon l'axe de la fibre. Ensuite, la fibre peut être lavée à l'eau pure afin d'extraire une partie du PVA et ainsi augmenter la concentration en NTC avant séchage. La fibre obtenue est alors un composite de NTC/PVA (de fraction massique en NTC variable) mesurant quelques centaines de centimètres de long. Par la suite, plusieurs équipes de recherche ont transposé ce procédé, permettant notamment de résoudre la limitation sur la longueur des fibres produites [51, 52, 53, 54]. Les évolutions du procédé ont également permis d'élaborer des fibres composées uniquement de NTC en modifiant la composition du bain coagulant, soit par un mélange d'éthanol/glycol ou d'éthanol/glycérol [55], soit en remplaçant le PVA par de l'acide chlorhydrique (HCl) à 37%, tout en conservant une suspension aqueuse de SWNT [41]. Malgré les nombreuses études sur ce procédé de filage, un développement industriel ne peut être envisagé en raison : d'une part, du faible rendement de production de ces fibres ; et d'autre part, de la difficulté à contrôler précisément le co-écoulement à une échelle industrielle. C'est pourquoi, les efforts de recherche se sont principalement orientés sur les suspensions de NTC dans un bain statique, à l'instar des procédés de filage industriel pré-existants [56].

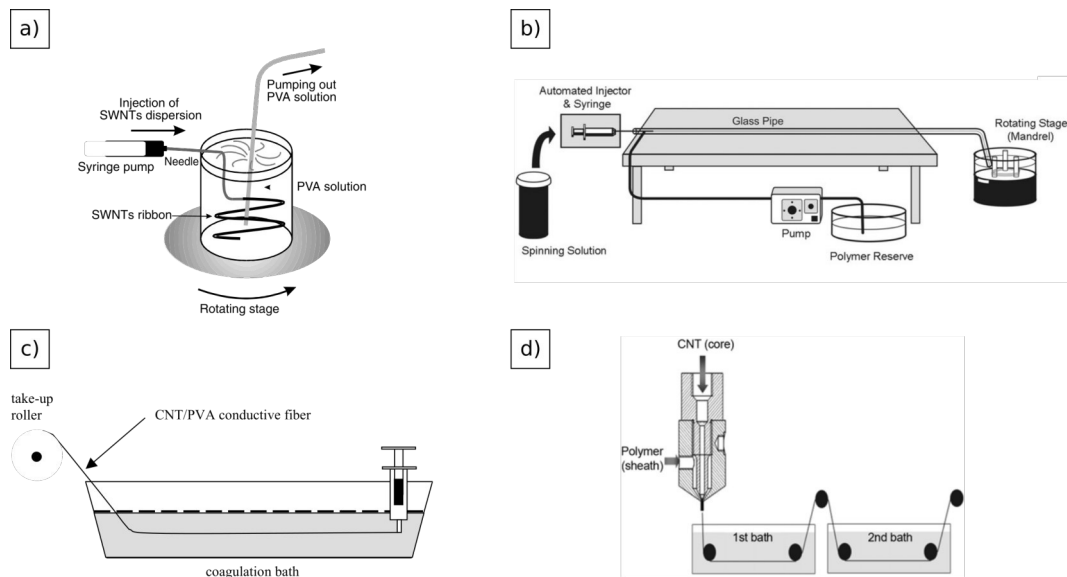


Figure 1.5: Représentations schématiques des procédés de filage par coagulation : dans un bain en co-écoulement (a) initialement développé par Vigolo *et al.* [40] et (b) amélioré par Razal *et al.* [52] ; dans un bain statique développé (c) par Xue *et al.* [57] et (d) Park *et al.* [58].

Pour le procédé en bain statique, ce ne sont plus les forces de cisaillement qui donnent la forme de fibre à la suspension coagulée, mais l'entraînement de celle-ci au moyen d'un rouleau en sortie du bain statique. Un procédé très simple, utilisé par Xue *et al.* [57], consiste à injecter une solution de PVA/NTC dans un bain aqueux de sulfate de sodium à 17% au moyen d'une seringue et d'une buse de 0,5 mm de diamètre. La déshydratation de la suspension par le sulfate de sodium (Na_2SO_4) permet alors de former une fibre par la coagulation du PVA enfermant alors les NTC. La fibre ainsi obtenue est un composite de MWNT/PVA dont la teneur en NTC est comprise entre 10 et 40 %m. Par la suite, Park *et al.* [58] ont modifié ce procédé en utilisant une double injection (*i.e.* deux buses de diamètres

0,3 mm et 0,5 mm) afin d'obtenir une fibre dont le cœur est composé exclusivement de NTC entourée d'une gaine de PVA. Tout comme les fibres élaborées depuis un bain en co-écoulement, il est possible de produire des fibres composées exclusivement de NTC. Pasquali *et al.* [38, 59] ont ainsi développé un procédé permettant de produire une fibre 100% NTC à partir d'une suspension de SWNT en milieu super acide (acide sulfurique, H_2SO_4 , ou chlorosulfurique, HSO_3Cl) et d'un bain coagulant d'eau. Afin d'éviter le passage par la phase de dispersion en milieu acide, Zhang *et al.* [60] ont mis en place un procédé où les NTC dispersés dans l'éthylène glycol sont injectés dans un bain coagulant de diéthyl éther. Pour conclure, le procédé de filage en bain statique est viable à une échelle industrielle, du fait de sa facilité de mise en œuvre, de son rendement important et de l'élaboration en continu des fibres composites [61] ou exclusivement composées de NTC.

1.3.2 Fibres élaborées par voie sèche

Développée par Jiang *et al.* en 2002 [45], la méthode d'élaboration par voie sèche consiste à obtenir une fibre à partir d'un tapis de NTC verticalement alignés. Une partie du tapis est saisie à l'aide d'une pince de laboratoire, ou d'un morceau d'adhésif, entraînant les NTC horizontalement pour former une nappe, pouvant être ensuite torsadée afin de former une fibre 100% NTC (*cf.* Figure 1.6).

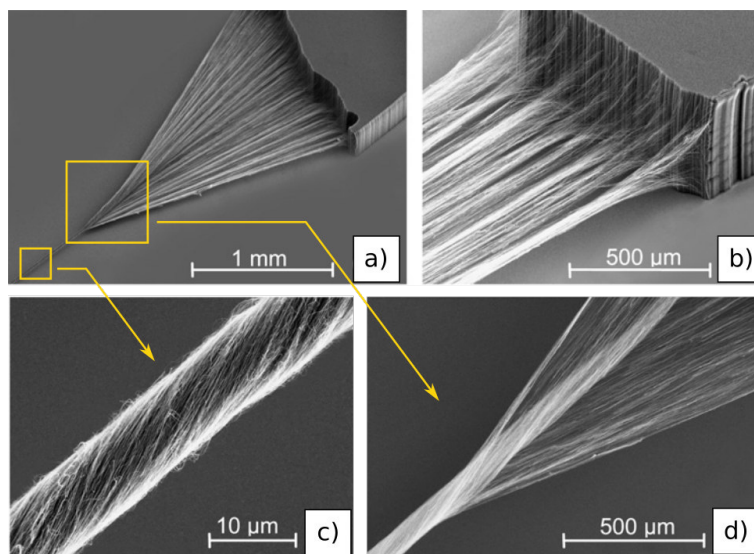


Figure 1.6: Images MEB montrant la formation d'une « nappe » à partir d'un tapis de NTC qui est ensuite torsadée. (a) Vue d'ensemble du processus montrant la formation triangulaire lors de la rotation, (b) l'extraction des NTC depuis la bordure du tapis formant la « nappe », (c) la fibre « filée » et (d) le point de convergence du triangle en rotation [62].

Les avantages de ce procédé sont : la facilité de mise en oeuvre et l'obtention d'une fibre 100% NTC avec un bon alignement des tubes selon l'axe longitudinal de celle-ci. À ce jour, il existe deux moyens d'obtenir un tapis « étirable », à partir de méthodes de synthèse des NTC, qui sont : la méthode CVD avec pré-dépôt du catalyseur sur le substrat (méthode des catalyseurs supportés) ; et la méthode CVD sans pré-dépôt avec injection simultanée et continue du précurseur catalytique et carboné (méthode des catalyseurs flottants).

La première méthode est la plus couramment utilisée pour obtenir des tapis étirables. Pour cela, le catalyseur métallique (fer, molybdène, *etc.*) est déposé sous forme de film

mince de 1 à 5,5 nm sur le substrat. Celui-ci est préalablement recouvert d'une couche d'oxyde de quelques nanomètres (Al_2O_3 ou SiO_2) jouant le rôle de barrière de diffusion du catalyseur dans le substrat. Le précurseur carboné sera le plus souvent un gaz d'acétylène ou d'éthylène mélangé à un gaz porteur léger (He ou un mélange Ar/ H_2). Les conditions de croissance telles que la nature du gaz porteur, la concentration ou la température du four varient selon les procédés développés. Les NTC produits auront un diamètre externe d'environ 10 nm, pour une longueur (hauteur du tapis) comprise entre 200 et 4700 μm [63, 64, 65, 66].

La seconde méthode, plus rarement utilisée, permet d'acheminer de manière simultanée la source carbonée et le catalyseur dans la zone de croissance. Le tapis sera constitué de deux couches superposées où seule la seconde couche (en contact avec le substrat) est étirable, la première couche faisant fonction de « protection » à la seconde. Les NTC synthétisés par Zhang *et al.* présentent un diamètre externe de 35(3) nm, une longueur entre 200 et 700 μm , et un rapport I_D/I_G de 0,8 (*i.e.* présence importante de défauts, impuretés) et une densité des tapis de 10^7 NTC/ mm^2 [67]. Les NTC produits par Inoue *et al.* ont un diamètre externe de 30 à 50 nm pour une longueur de 2,1 mm [68]. Bien que cette méthode semble plus facile et moins onéreuse à mettre en œuvre du fait de l'utilisation du substrat sans pré-traitement, la maîtrise de l'ensemble des paramètres reste complexe.

Morphologies et mécanismes de filage Les caractéristiques morphologiques et structurales nécessaires à l'étirage d'un tapis de NTC reposent sur un bon alignement des NTC (*i.e.* courbure ou tortuosité la plus faible possible) [69], une densité élevée de ceux-ci au sein du tapis, une faible dispersion de leurs diamètres externes [70, 71] et une pureté élevée de leur surface externe, permettant d'augmenter les interactions de *Van der Waals* entre eux [64, 67]. Or, l'identification de ces paramètres n'explique pas les mécanismes physiques mis en jeu lors de la formation des fibres. Zhang *et al.* ont proposé un mécanisme de filage en continu induit par l'enchevêtrement de plusieurs faisceaux de NTC en haut (jonctions « têtes-têtes ») et en bas (jonctions « pieds-pieds ») des tapis. Cependant, une étude comparative d'un tapis non étirable et d'un tapis étirable dont l'enchevêtrement en haut des tapis a été retiré par gravure ionique réactive (RIE pour « Reactive-Ion Etching ») montre que les tapis conservent leur caractéristique de filage de départ (étirable ou non) [72].

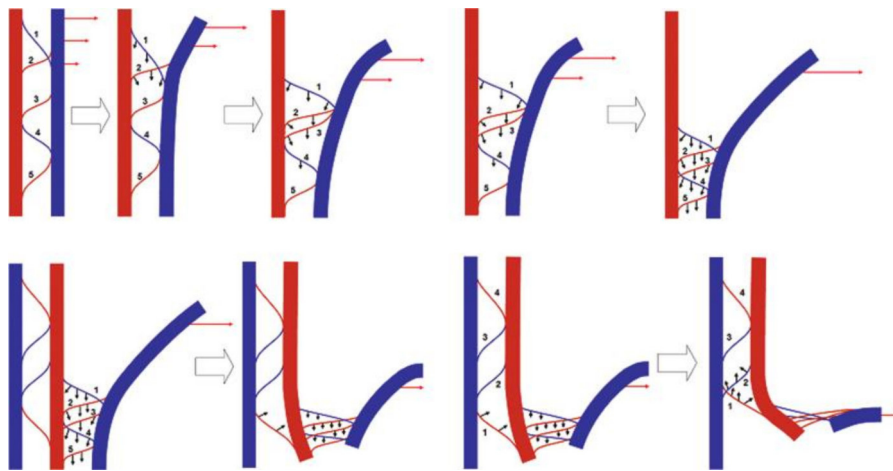


Figure 1.7: Modèle de mécanisme de filage proposé par Kuznetsov *et al.* [73]. Le premier faisceau (en bleu) est tiré du tapis, les enchevêtrements entre celui-ci et le faisceau suivant (en rouge) vont se diriger vers le bas du faisceau pour ensuite être regroupés vers l'extrémité du faisceau.

Les auteurs observent au MEB des interconnexions entre les faisceaux de NTC sur toute la hauteur du tapis et concluent alors que ce sont ces interconnexions qui prévalent à l'enchevêtrement en haut des tapis. Kuznetsov *et al.* [73] propose la même année un modèle similaire à celui de Zhu *et al.* [72]. Celui-ci repose sur trois principaux facteurs : l'existence d'enchevêtrements constitués de petits faisceaux disposés entre des faisceaux plus importants de NTC ; un mouvement unique de ces enchevêtrements soit vers le haut, soit vers le bas ; et un nombre critique d'enchevêtrement nécessaire (*cf.* Figure 1.7). Bien que ces études mettent en évidence l'importance des enchevêtrements sur toute la hauteur du tapis, elles ne permettent pas d'identifier les paramètres de synthèse nécessaires à la formation de tapis de NTC étirables.

En raison de la nature de l'assemblage des fibres de NTC, le filage des NTC alignés verticalement a été principalement limité à l'échelle du laboratoire. Cependant, il a été démontré que cette méthode est l'un des procédés d'assemblage de NTC les plus rapides, pouvant atteindre une vitesse de tirage de 960 m/min. Elle permet de former une fibre à partir de NTC de longueurs plus importantes et uniformes (compris entre 0,3 et 0,5 mm de long) et de contrôler le nombre de NTC dans la fibre. Son principal avantage réside ainsi dans l'assemblage de NTC alignés avec une présence quasi inexistante de catalyseur.

1.3.3 Fibres élaborées par aéro-gels

Cette méthode d'élaboration se résume à une seule étape qui consiste à extraire directement la fibre de NTC depuis la zone réactionnelle d'un réacteur CVD. Elle repose sur la méthode de dépôt chimique en phase vapeur avec catalyseur flottant (FC-CVD). Ici, les particules de catalyseur sont créées *in-situ* dans la phase gazeuse suite à l'introduction d'un précurseur. Ce dernier est souvent un composé organo-métallique, essentiellement le férrocène. Les nano-particules de catalyseur formées dans la phase gazeuse serviront alors de sites de nucléation pour la croissance des nanotubes.

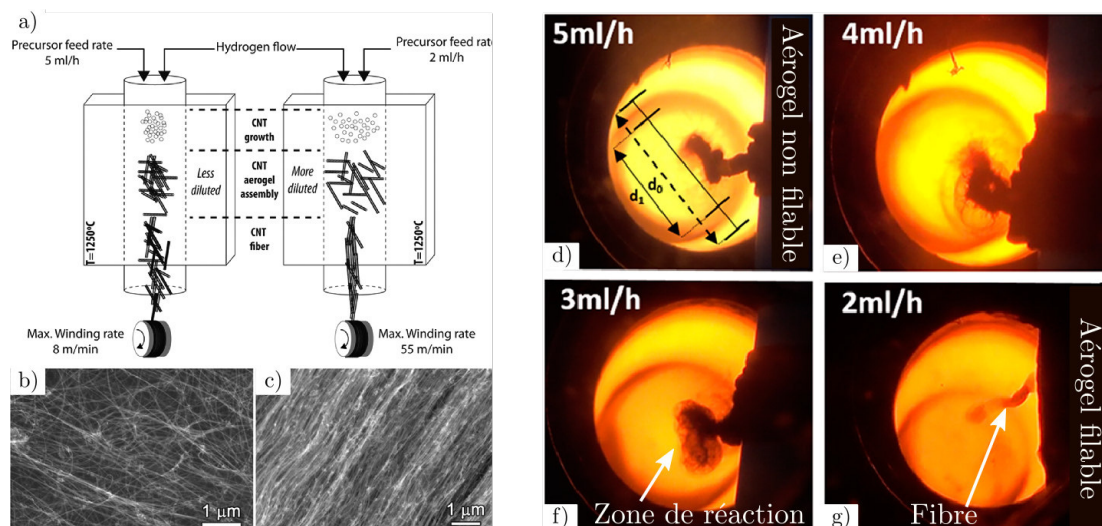


Figure 1.8: (a) Représentations schématiques du procédé de filage de la fibre depuis la zone réactionnelle. Images de microscopie électronique à balayage de fibres non-orientées (b) et orientée (c). Images optiques montrant l'aérogel en expansion à mesure que le débit d'alimentation de celui-ci diminue (d-g) [74].

Plusieurs sources de carbone ont été utilisées et il semble que la source de catalyseur ait plus d'impact que la source de carbone. Un gaz vecteur et la source de carbone sont introduits dans la zone chaude d'un four CVD à une température supérieure à 1000 °C. Contrairement au procédé liquide, le filage direct par CVD s'appuie fortement sur les interactions de *Van der Waals* entre les NTC [75]. Les inconvénients de cette méthode sont la présence importante d'impureté dans la fibre, notamment du catalyseur et du carbone parasite, et l'irrégularité du diamètre de la fibre au cours de l'élaboration. Le nature et le débit de la source de carbone, le catalyseur et son précurseur, ainsi que le débit d'hydrogène et la température de réaction sont les paramètres clés du filage direct par CVD. En jouant sur les paramètres de synthèse [49], il est possible de sélectionner le nombre de parois des NTC composant la fibre. L'avantage majeur de cette méthode est la formation continue de fibre pouvant mesurer jusqu'à plusieurs kilomètres de long [75].

1.4 Propriétés des fibres de NTC

Pour chaque propriété mesurée, il existe une variation relativement importante de la performance observée. Une des raisons est que les macro-assemblages de NTC sont des structures hiérarchiques très complexes comportant de nombreuses échelles pertinentes allant des NTC individuels, en passant par leurs faisceaux, jusqu'aux fibres qui constituent finalement des fils et des films. Le type de NTC, la longueur, l'alignement, la densité de remplissage, la contamination et d'autres facteurs jouent un rôle clé dans les propriétés mesurées.

1.4.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres sont caractérisées le plus souvent par des machines d'essai en traction, où la fibre est soumise à une sollicitation uni-axiale en régime quasi-statique. Ces mesures permettent alors d'extraire certaines caractéristiques des fibres telles que : la contrainte à la rupture, $\sigma_{Rupture}$, qui correspond à la charge maximale que peut supporter la fibre (de l'ordre du MPa); la déformation, ϵ , qui correspond à l'allongement de la fibre avant rupture (en %); et le module d'Young, ou le module de rigidité, E (de l'ordre du GPa).

Pour permettre une comparaison des propriétés mécaniques des fibres composées à 100% de NTC obtenues par voie sèche, celles-ci sont présentées dans le Tableau 1.1. La première observation est la grande dispersion, d'une fibre à l'autre, des valeurs du module d'Young et de la contrainte à la rupture. En effet, suivant les procédés de filage et de post-traitement, leurs propriétés mécaniques varient de plusieurs ordres de grandeur. De plus, pour un même procédé, il a été montré que la vitesse de filage des fibres (liée au degré d'alignement des tubes) pouvait fortement influencer sur ses propriétés mécaniques, compliquant l'interprétation des résultats entre les différentes équipes de recherche. S'ajoutent également la structure initiale des NTC et leurs agencements au sein de la fibre qui constituent des paramètres supplémentaires pouvant impacter les propriétés mécaniques de la fibre. De manière générale, la longueur des tapis de NTC est comprise entre 0,26 et 5,3 mm pour une contrainte à la rupture variant de 0,278 à 3,3 GPa, et un module d'Young de 6,5 à 330 GPa, respectivement.

1.4. PROPRIÉTÉS DES FIBRES DE NTC

Tableau 1.1: Propriétés mécaniques des fibres de NTC obtenues par voie sèche. Une fibre non traitée après élaboration est définie par *As-spun*. *Post-twist* signifie qu'une torsion est appliquée après filage. *Éthanol* et *Acétone* correspondent à une densification par l'un de ces solvants après filage. CM-CVD (pour chloride mediated-CVD) représente le procédé CVD assisté par chlorure et CCVD représente la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (*i.e.* méthode des catalyseurs flottants).

Méthode de CVD	Traitement	Caractéristiques des NTC			Caractéristiques des fibres			Réf.	
		Type	\varnothing_{NTC} [nm]	ℓ_{NTC} [mm]	\varnothing_{fibre} [μm]	E [GPa]	$\sigma_{Rupture}$ [GPa]		ϵ [%]
Pré-dépôt	<i>Post-twist</i>	DWNT	7	1	4-5,8	100-263	1,35-3,3	2,36-8,94	[76]
Pré-dépôt	<i>As-spun</i>	MWNT	10	0,65	4/13	275/89	0,85/0,17	2,21/1,83	[77]
Pré-dépôt	<i>Post-twist</i>	MWNT	10	0,65	3/10	330/241	1,91/0,41	7,02/2,43	[77]
Pré-dépôt	<i>Éthanol</i>	MWNT	15	-	20-30	~ 40	0,60	2,45	[78]
Pré-dépôt	<i>thermique</i>	MWNT	15	-	20-30	74	0,564	0,75	[78]
Pré-dépôt	<i>As-spun</i>	MWNT	6-10	1	2-10	-	3,3	-	[63]
Pré-dépôt	<i>As-spun</i>	MWNT	6-10	0,65	2-10	-	1,91	-	[63]
Pré-dépôt	<i>Éthanol</i>	D/TWNT	8-10	0,26	10-15	53,5	1,170	2,4	[79]
CM-CVD	<i>Éthanol</i>	D/TWNT	≥ 17	1	10-15	6,5	0,383	9,1	[79]
CM-CVD	<i>As-spun</i>	MWNT	-	0,8	30	17,6	0,345	3	[80]
CCVD	<i>As-spun</i>	MWNT	35(3)	0,2-0,7	10	-	0,3	-	[67]
Pré-dépôt	<i>As-spun</i>	MWNT	-	0,55	10	~ 7,1	0,7	6,2	[81]
Pré-dépôt	<i>Éthanol</i>	MWNT	10	1	12 × 5	25(5)	0,35(7)	2,2(2)	[65]
Pré-dépôt	<i>Post-twist</i>	MWNT	10	1	80 × 15	10(2)	0,40(8)	5(1)	[65]
Pré-dépôt	<i>P-T/Éthanol</i>	MWNT	10	1	4,7(2)	8(1)	0,5(1)	11(3)	[65]
Pré-dépôt	<i>As-spun</i>	MWNT	9-12	5,3	60	6,5	0,278	0,475	[82]
CM-CVD	<i>As-spun</i>	MWNT	40	2	22,8	30,6	0,418	1,9	[83]
CM-CVD	<i>Post-twist</i>	MWNT	40	-	19,2	51,1	0,772	1,8	[83]
Pré-dépôt	<i>Acétone</i>	MWNT	-	0,235	10	5,6	1,1	2,3	[84]

La dispersion des propriétés mécaniques peut être expliquée notamment par la longueur initiale des NTC du tapis. L'étude de Fang *et al.* a montré une augmentation de la contrainte à la rupture liée à l'augmentation de la longueur des NTC. Ceux-ci interprètent ces résultats par un enroulement des NTC plus importants autour de l'axe de la fibre lors de l'élaboration de la fibre, permettant ainsi d'améliorer les zones de contact et donc le transfert des contraintes [85]. Les traitements post-filage comme la densification liquide (acétone ou éthanol) ou la torsion peuvent également augmenter leurs propriétés mécaniques [86]. En comparaison avec les fibres produites par voie humide, les fibres élaborées par voie sèche présentent de meilleures propriétés mécaniques (*e.g.* modules d'Young de 6,5 à 330 GPa contre 7,3 à 120 GPa [59]).

Enfin, certains auteurs se sont intéressés au coefficient de Poisson (noté ν) des fibres de NTC qui permet de relier la déformation transverse à la déformation longitudinale. Prédits dès les années 60 pour des structures complexes et poreuses [87, 88, 89], des coefficients de Poisson géants ont été observés sur des fibres de NTC élaborées à partir d'un tapis

[90, 91]. Les études ont montré que, pour un faible angle de torsion appliqué à la fibre (faible densification), le coefficient de Poisson atteignait des valeurs importantes ($\nu = 8$, [91]). Tandis que pour un angle maximal, les fibres présentaient des coefficients de Poisson plus faibles, restant néanmoins deux à trois fois plus importants que les coefficients de Poisson des matériaux usuels (*i.e.* $-1 \leq \nu \leq 1/2$). Ces résultats tendent à montrer l'importance de la porosité au sein des fibres de NTC, élaborées depuis un tapis, sur ses propriétés mécaniques.

1.4.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des fibres sont généralement mesurées selon l'axe longitudinal de la fibre en prenant en compte la longueur et le diamètre d'une section cylindrique.

À ce jour, l'ensemble des fibres de NTC synthétisées présente des valeurs de conductivité sur un intervalle allant de 10 à 67 000 S.cm^{-1} [40, 92]. Cette dispersion est liée notamment à la structure et à la qualité des NTC synthétisés (*i.e.* chiralité, diamètre, longueur, nombre de parois, défauts du réseau), mais également aux défauts de la structure des fibres tels que le désalignement des NTC [93], les enchevêtrements locaux, la présence de porosité et/ou d'impuretés à la surface des tubes (*i.e.* carbone amorphe, hydrocarbures aromatiques). C'est pourquoi, les valeurs de conductivité dans la plupart des fibres de NTC ne sont pas toujours satisfaisantes et représentent un obstacle à leur application dans le domaine des câbles électriques. Les conductivités électriques des trois principales méthodes d'élaboration de fibres à 100% NTC sont représentées en Figure 1.9.

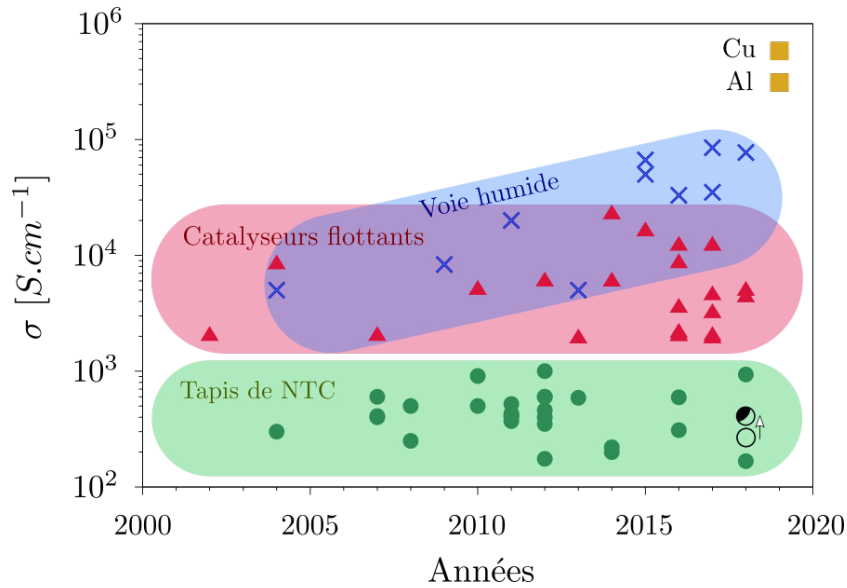


Figure 1.9: Évolution des conductivités électriques selon les trois méthodes d'élaboration des fibres ($T = 300 \text{ K}$). Les fibres filées par voie humide sont représentées par les \times , celles filées depuis la zone réactionnelle (par CCVD) par les \blacktriangle et celles filées depuis un tapis de NTC par les \bullet . Les fils de cuivre¹ et d'aluminium sont représentés par les \blacksquare comme valeurs de références [94, 50]. Les fibres non densifiée et densifiée de cette étude sont représentées respectivement par les \circ et \bullet (repris de [47]).

1. L'IACS (International Annealed Copper Standard) a établi la norme selon laquelle la résistance d'un fil de cuivre recuit standard d'un mètre de long et d'une section uniforme de un millimètre carré est de $1/58 \Omega$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La densité est de $8,89 \text{ g.cm}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et la conductivité de $5,8001 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$.

1.4. PROPRIÉTÉS DES FIBRES DE NTC

Les fibres élaborées à partir de tapis de NTC montrent des valeurs de conductivité comparables, de l'ordre de 10^2 S.cm⁻¹ [95, 84, 46, 96] (*cf.* Tableau 1.2 et Figure 1.9) et esquissent une limite à 10^3 S.cm⁻¹. Celles filées directement depuis la zone réactionnelle présentent des conductivités supérieures, comprises entre $10^3 - 10^4$ S.cm⁻¹ [38, 97, 98] et sont surpassées par les fibres produites par voie humide. Cependant, pour ces dernières, l'utilisation d'acides et de solvants organiques peut induire un dopage des structures, faussant l'interprétation des propriétés intrinsèques des NTC.

Tableau 1.2: Propriétés électriques de fibres de NTC élaborées depuis un tapis de NTC et depuis la zone réactionnelle, à température ambiante. Une fibre non traitée après élaboration est définie par *As-spun*. *Post-twist* signifie qu'une torsion est appliquée après filage. *Éthanol* et *Acétone* correspondent à une densification par l'un de ces solvants après filage.

Méthode de filage	Traitement	Caractéristiques des NTC			Caractéristiques des fibres			Réf.
		Type	\varnothing_{NTC} [nm]	ℓ_{CNT} [mm]	\varnothing_{fibre} [μm]	σ [S.cm ⁻¹]	ρ [Ω.cm]	
Pré-dépot	<i>Éthanol</i>	MWNT	10	1	10	500	2.10^{-3}	[65]
Pré-dépot	<i>As-spun</i>	MWNT	10	0,65	4	172	$5,8.10^{-3}$	[77]
Pré-dépot	<i>Post-twist</i>	MWNT	10	0,65	3	416	$2,4.10^{-3}$	[77]
Pré-dépot	<i>Acétone</i>	MWNT	~ 10	0,235	10	909	$1,1.10^{-3}$	[84]
Pré-dépot	<i>Thermique</i>	MWNT	9-12	0,325	-	588	$1,7.10^{-3}$	[82]
Pré-dépot	<i>As-spun</i>	MWNT	~ 10	0,300	10	303	$3,3.10^{-3}$	[99]
Pré-dépot	<i>As-spun</i>	MWNT	15	0,5	10-34	275-600	$\frac{1,6-}{3,6.10^{-3}}$	[46]
Pré-dépot	<i>As-spun</i>	MWNT	10	0,35	22-27	150-370	$\frac{2,6-}{6,7.10^{-3}}$	[96]
CVD-direct	<i>As-spun</i>	MWNT	30	-	22	8300	$0,12.10^{-3}$	[49]
CVD-direct	<i>As-spun</i>	DWNT	8-10	0,35	-	5000	$0,20.10^{-3}$	[75]

Pour conclure, la comparaison des valeurs de conductivité dans la littérature nécessite de prendre en compte tous les traitements appliqués à la fibre avant et après filage (étapes et durées de purification, température de recuit, *etc.*). Par exemple, les fibres de DWNT filées depuis la zone réactionnelle ont montré une conductivité de 2.10^4 S.cm⁻¹ [92] suite à une succession de traitements de purification (oxydation à l'air, trempage dans des acides *etc.*) impactant la composition chimique des tubes. Les fibres peuvent également être affectées par les conditions ambiantes. Les études portées sur les poudres de NTC ont montré une sensibilité à l'oxygène présent dans l'air induisant une augmentation de la conductivité et un fort dopage p des NTC [25]. De plus, l'exposition des fibres de NTC à des niveaux différents d'humidité a montré également une augmentation de leur conductivité absolue [100] qui reste néanmoins faible comparée aux valeurs obtenues après des traitements par acides (HCl ou HNO₃).

1.4.3 Propriétés piézo-résistives

Mise en évidence par Lord Kelvin en 1856, la piézo-résistivité est la modification de la résistivité électrique d'un métal soumis à une contrainte mécanique. Dans les matériaux conducteurs et semi-conducteurs, le changement des distances inter-atomiques résultant de la contrainte va affecter la structure de bande électronique et notamment la valeur des gaps (bandes interdites). Pour les métaux, la variation de résistance est principalement due au changement de leur géométrie sous contrainte, à l'exception de certains métaux (tel que le nickel) qui ont une variation non négligeable de leur résistivité. Mais c'est dans le cas des matériaux semi-conducteurs (type germanium ou silicium) que l'effet piézo-résistif se trouve être le plus important, pouvant être supérieur de plusieurs ordres de grandeur à l'effet géométrique [101]. Ces propriétés sont également sensibles aux conditions environnementales (*e.g.* température, humidité).

Elles ont été observées pour la première fois dans des fibres composites PVA/NTC [102, 103] et par la suite dans des fibres exclusivement composées de NTC [104, 105]. Les études réalisées sur des fibres de MWNTs condensées par torsion ont montré une augmentation de la résistance (R) liée à l'augmentation de la déformation (ϵ) appliquée. Pour apprécier ce caractère piézo-résistif des fibres, un facteur de jauge a été défini tel que :

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta l/l_0} = \frac{\Delta R/R_0}{\epsilon} \quad (1.1)$$

Il est mesuré à 10 [104] et à 0,5 [105] dans les études menées sur les fibres 100% NTC. Par la suite, des travaux similaires conduits sur des fibres filées depuis la zone CVD du catalyseur flottant montrent un même comportement [100].

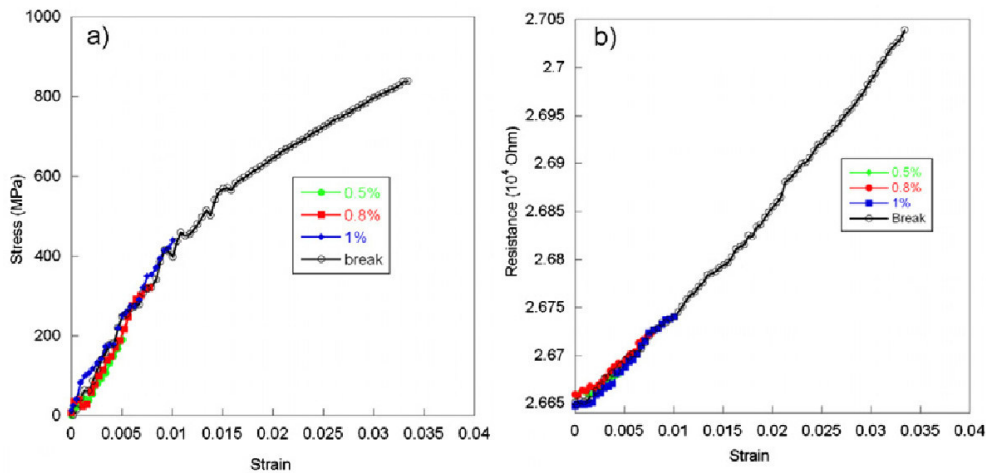


Figure 1.10: (a) Courbe de contrainte-déformation et (b) de la résistance *in situ* en fonction de la déformation pour une fibre élaborée à partir d'un tapis de NTC [105].

Les auteurs de ces études suggèrent alors que l'effet observé est principalement dû à la modification des surfaces de contact entre faisceaux de NTC qui dominerait l'effet piézo-résistif des NTC individuels. À partir d'une étude théorique, Cullinan et Culpepper [106] suggèrent que le changement de résistance d'un ensemble de SWNT parallèles et de chiralités différentes, déformés simultanément, peut être interprété comme la compétition entre deux effets. À faible déformation, l'effet piézo-résistif provient des NTC métalliques car ils ont la plus faible résistance et conduisent la plupart du courant. Ces NTC ferment

d'abord leurs pseudo-gaps, ce qui correspond à une chute de résistance et à un facteur de jauge négatif. Ensuite, des bandes interdites commencent à s'ouvrir dans leur structure électronique, ce qui mène à une forte augmentation de leur résistance (et de GF) jusqu'à ce qu'elle devienne comparable à celle des NTC semi-conducteurs. À des contraintes plus élevées, les gaps des NTC semi-conducteurs se réduisent, ce qui diminue la résistance globale (facteur de jauge). Ces simulations ont mesuré un facteur GF maximal d'environ 78, en bon accord avec les mesures expérimentales; cependant, la diminution prédite due aux NTC semi-conducteurs n'a pas été observée.

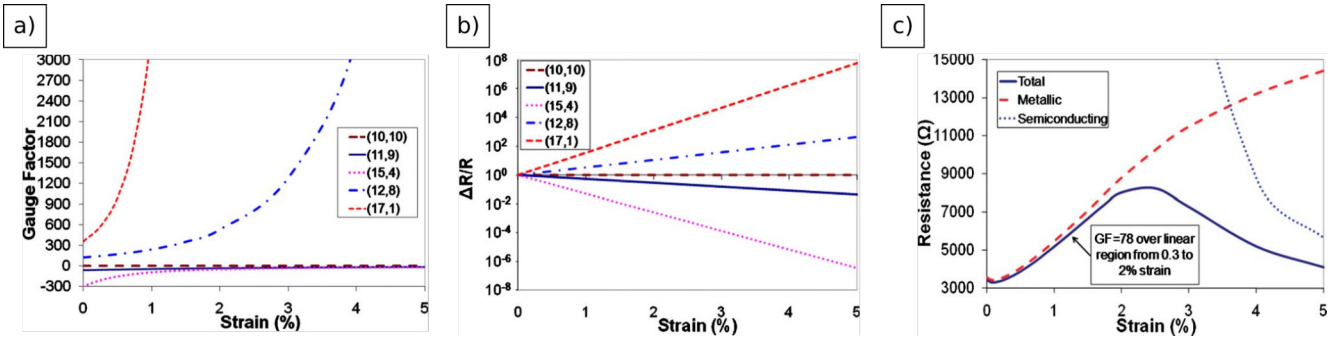


Figure 1.11: Résultats des simulations du comportement piézo-résistif de structures de NTC ($\varnothing_{NTC} = 1,38$ nm). (a) Évolutions du facteur de jauge et (b) de la résistance électrique en fonction de la déformation d'un ensemble de 5 NTC. (c) Évolution de la résistance en fonction de la déformation d'un ensemble de 100 NTC avec les contributions séparées des NTC métalliques et semi-conducteurs [106].

Pour conclure, l'effet piézo-résistif des fibres reste encore difficile à comprendre du fait de la variabilité des caractéristiques des NTC individuels, de leur agencement dans la structure complexe de la fibre (enchevêtrements, taille des faisceaux, alignement des tubes), de l'influence du niveau de densification, des impuretés et des conditions environnementales.

1.5 Conclusion

Les fibres de NTC possèdent donc des propriétés électriques, mécaniques et électromécaniques encourageantes voire prometteuses pour de nombreux domaines d'application. Cependant, une limite dans l'optimisation de leurs propriétés intrinsèques semble difficile à franchir. Et, malgré les nombreuses études, la complexité des phénomènes observés, les multiples échelles pertinentes permettant leurs interprétations, et l'influence cruciale de la méthode de synthèse et des conditions expérimentales sont autant de paramètres à prendre en compte. Ainsi, plusieurs stratégies ont été mises en place afin d'en dégager les facteurs prédominants, telles que : les recuits (amélioration de la qualité structurale des NTC, réduction des impuretés), le dopage, la conception de tapis étirables plus hauts (NTC jusqu'à $900 \mu\text{m}$), la densification (mécanique et à base de solvant), *etc.*

Dans ce travail, nos fibres élaborées à partir d'un tapis de MWNT sont reconnues pour être très poreuses (contrairement à celles filées à l'état humide) et ont incité à approfondir les traitements en densification. En effet, on peut alors espérer que leurs performances puissent être significativement améliorées par une diminution de la porosité et donc une amélioration des contacts entre tube. Ce travail s'inscrit ainsi dans une étude complète de densification des fibres, utilisant des approches à la fois mécaniques, en compression

(à moyenne et haute pression) et en traction, mais également électrique, par injection de courant sous contrainte (méthode de frittage, pour les céramiques).

1.6 Bibliographie

- [1] Marc Monthieux and Vladimir L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9) :1621 – 1623, 2006.
- [2] Agnes Oberlin, M Endo, and T Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of crystal growth*, 32(3) :335–349, 1976.
- [3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56–58, November 1991.
- [4] A Huczko. Synthesis of aligned carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 74(5) :617–638, 2002.
- [5] Junjie Chen, Baofang Liu, Xuhui Gao, and Deguang Xu. A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *RSC Adv.*, 8 :28048–28085, 2018.
- [6] Wondong Cho, Mark Schulz, and Vesselin Shanov. Kinetics of growing centimeter long carbon nanotube arrays. *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, 2013.
- [7] M Cadek, R Murphy, B McCarthy, A Drury, B Lahr, RC Barklie, M In het Panhuis, JN Coleman, and WJ Blau. Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 40(6) :923–928, 2002.
- [8] Ting Guo, Pavel Nikolaev, Andrew G Rinzler, David Tomanek, Daniel T Colbert, and Richard E Smalley. Self-assembly of tubular fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27) :10694–10697, 1995.
- [9] Aude Stolz. *Fonctionnal systems based on carbon and interactions with water : from nano-confinement to (super)hydrophobic sponges*. Theses, Université de Lyon, December 2016.
- [10] Catherine Journet, Matthieu Picher, and Vincent Jourdain. Carbon nanotube synthesis : from large-scale production to atom-by-atom growth. *Nanotechnology*, 23(14) :142001, 2012.
- [11] M Kundrapu, J Li, A Shashurin, and M Keidar. A model of carbon nanotube synthesis in arc discharge plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(31) :315305, jul 2012.
- [12] Jay P. Gore and Anup Sane. Flame synthesis of carbon nanotubes. In Siva Yellampalli, editor, *Carbon Nanotubes*, chapter 7. IntechOpen, Rijeka, 2011.

-
- [13] Yun Wang and John TW Yeow. A review of carbon nanotubes-based gas sensors. *Journal of sensors*, 2009, 2009.
- [14] Michael FL De Volder, Sameh H Tawfick, Ray H Baughman, and A John Hart. Carbon nanotubes : present and future commercial applications. *science*, 339(6119) :535–539, 2013.
- [15] Giorgia Pastorin. *Carbon nanotubes : from bench chemistry to promising biomedical applications*. CRC Press, 2019.
- [16] Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, and Rodney S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453) :637–640, 2000.
- [17] Bei Peng, Mark Locascio, Peter Zapol, Shuyou Li, Steven L Mielke, George C Schatz, and Horacio D Espinosa. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature nanotechnology*, 3(10) :626, 2008.
- [18] Jean-Paul Salvetat, Andrzej J. Kulik, Jean-Marc Bonard, G. Andrew D. Briggs, Thomas Stöckli, Karine Méténier, Sylvie Bonnamy, François Béguin, Nancy A. Burnham, and László Forró. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 11(2) :161–165.
- [19] K. V. Elumeeva, V. L. Kuznetsov, A. V. Ischenko, R. Smajda, M. Spina, L. Forró, and A. Magrez. Reinforcement of cvd grown multi-walled carbon nanotubes by high temperature annealing. *AIP Advances*, 3(11) :112101, 2013.
- [20] Ming Cheng, Weinong Chen, and Tusit Weerasooriya. Mechanical properties of kevlar® km2 single fiber. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 127(2) :197–203, 2005.
- [21] Ru-Min Wang, Shui-Rong Zheng, and Ya-Ping Zheng. 8 - elementary mechanical properties of composite materials. In Ru-Min Wang, Shui-Rong Zheng, and Ya-Ping Zheng, editors, *Polymer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, pages 357 – 548. Woodhead Publishing, 2011.
- [22] Sumio Iijima, Charles Brabec, Amitesh Maiti, and Jerzy Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 104(5) :2089–2092, 1996.
- [23] T W. Ebbesen, Henri Lezec, Hidefumi Hiura, J W. Bennett, H F. Ghaemi, and T Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382 :54–56, 07 1996.
- [24] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 79 :677–732, May 2007.
- [25] Philip G Collins and Phaedon Avouris. Nanotubes for electronics. *Scientific american*, 283(6) :62–69, 2000.

-
- [26] Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, and Hongjie Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano letters*, 6(1) :96–100, 2006.
- [27] Stefan Frank, Philippe Poncharal, ZL Wang, and Walt A De Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *science*, 280(5370) :1744–1746, 1998.
- [28] BQ Wei, R Vajtai, and PM Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(8) :1172–1174, 2001.
- [29] Prabhakar R Bandaru. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 7(4-5) :1239–1267, 2007.
- [30] Brahim Attaf. *An Eco-Approach to Boost the Sustainability of Carbon Nanotube-Based Composite Products*, pages 1–14. 12 2015.
- [31] Randal J Grow, Qian Wang, Jien Cao, Dunwei Wang, and Hongjie Dai. Piezoresistance of carbon nanotubes on deformable thin-film membranes. *Applied Physics Letters*, 86(9) :093104, 2005.
- [32] Jien Cao, Qian Wang, and Hongjie Dai. Electromechanical properties of metallic, quasimetallic, and semiconducting carbon nanotubes under stretching. *Physical review letters*, 90(15) :157601, 2003.
- [33] T Helbling, S Drittenbass, L Durrer, C Roman, and C Hierold. Ultra small single walled carbon nanotube pressure sensors. In *2009 IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pages 575–578. IEEE, 2009.
- [34] Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, and Hongjie Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Letters*, 6(1) :96–100, 2006. PMID : 16402794.
- [35] Philip Kim, Li Shi, Arun Majumdar, and Paul L McEuen. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical review letters*, 87(21) :215502, 2001.
- [36] Qing Zhang, George Chen, SF Yoon, J Ahn, SG Wang, Q Zhou, Q Wang, JQ Li, et al. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66(16) :165440, 2002.
- [37] Juekuan Yang, Yang Yang, Scott W Waltermire, Timothy Gutu, Alfred A Zinn, Terry T Xu, Yunfei Chen, and Deyu Li. Measurement of the intrinsic thermal conductivity of a multiwalled carbon nanotube and its contact thermal resistance with the substrate. *Small*, 7(16) :2334–2340, 2011.
- [38] Lars M. Ericson, Hua Fan, Haiqing Peng, Virginia A. Davis, Wei Zhou, Joseph Sulpizio, Yuhuang Wang, Richard Booker, Juraj Vavro, Csaba Guthy, A. Nicholas G. Parra-Vasquez, Myung Jong Kim, Sivarajan Ramesh, Rajesh K. Saini, Carter Kittrell, Gerry Lavin, Howard Schmidt, W. Wade Adams, W. E. Billups, Matteo Pasquali, Wen-Fang Hwang, Robert H. Hauge, John E. Fischer, and Richard E. Smalley. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers. *Science*, 305(5689) :1447–1450, 2004.

-
- [39] A. Nicholas G. Parra-Vasquez, Natnael Behabtu, Micah J. Green, Cary L. Pint, Colin C. Young, Judith Schmidt, Ellina Kesselman, Anubha Goyal, Pulickel M. Ajayan, Yachin Cohen, Yeshayahu Talmon, Robert H. Hauge, and Matteo Pasquali. Spontaneous dissolution of ultralong single- and multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(7) :3969–3978, 2010. PMID : 20593770.
- [40] Brigitte Vigolo, Alain Pénicaud, Claude Coulon, Cédric Sauder, René Pailler, Catherine Journet, Patrick Bernier, and Philippe Poulin. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, 290(5495) :1331–1334, 2000.
- [41] M. E. Kozlov, R. C. Capps, W. M. Sampson, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, and R. H. Baughman. Spinning solid and hollow polymer-free carbon nanotube fibers. *Advanced Materials*, 17(5) :614–617, 2005.
- [42] J. N. Barisci, M. Tahhan, G. G. Wallace, S. Badaire, T. Vaugien, M. Maugey, and P. Poulin. Properties of carbon nanotube fibers spun from dna-stabilized dispersions. *Advanced Functional Materials*, 14(2) :133–138, 2004.
- [43] J. M. Razal, K. J. Gilmore, and G. G. Wallace. Carbon nanotube biofiber formation in a polymer-free coagulation bath. *Advanced Functional Materials*, 18(1) :61–66, 2008.
- [44] Shinji Imaizumi, Hidetoshi Matsumoto, Yuichi Konosu, Kazuma Tsuboi, Mie Minagawa, Akihiko Tanioka, Krzysztof Koziol, and Alan Windle. Top-down process based on electrospinning, twisting, and heating for producing one-dimensional carbon nanotube assembly. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(2) :469–475, 2011. PMID : 21268647.
- [45] Kaili Jiang, Qunqing Li, and Shoushan Fan. Nanotechnology : spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, 419(6909) :801, 2002.
- [46] Michael B. Jakubinek, Michel B. Johnson, Mary Anne White, Chaminda Jayasinghe, Ge Li, Wondong Cho, Mark J. Schulz, and Vesselin Shanov. Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns. *Carbon*, 50(1) :244 – 248, 2012.
- [47] Yoann Dini, Jérôme Faure-Vincent, and Jean Dijon. How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays. *Carbon*, 144 :301 – 311, 2019.
- [48] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands. *Science*, 296(5569) :884–886, 2002.
- [49] Ya-Li Li, Ian A. Kinloch, and Alan H. Windle. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science*, 304(5668) :276–278, 2004.
- [50] Dawid Janas and Krzysztof K. Koziol. Carbon nanotube fibers and films : synthesis, applications and perspectives of the direct-spinning method. *Nanoscale*, 8 :19475–19490, 2016.

-
- [51] Xiefei Zhang, Tao Liu, T.V. Sreekumar, Satish Kumar, Xiaodong Hu, and Ken Smith. Gel spinning of pva/swnt composite fiber. *Polymer*, 45(26) :8801 – 8807, 2004.
- [52] J. M. Razal, J. N. Coleman, E. Munoz, B. Lund, Y. Gogotsi, H. Ye, S. Collins, A. B. Dalton, and R. H. Baughman. Arbitrarily shaped fiber assemblies from spun carbon nanotube gel fibers. *Advanced Functional Materials*, 17(15) :2918–2924, 2007.
- [53] Vijoya Sa and Konstantin G. Kornev. A method for wet spinning of alginate fibers with a high concentration of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 49(6) :1859 – 1868, 2011.
- [54] Jiangsha Meng, Yiyang Zhang, Kenan Song, and Marilyn L. Minus. Forming crystalline polymer-nano interphase structures for high-modulus and high-tensile/strength composite fibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(2) :144–153, 2014.
- [55] J. Steinmetz, M. Glerup, M. Paillet, P. Bernier, and M. Holzinger. Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method. *Carbon*, 43(11) :2397 – 2400, 2005.
- [56] Franz Fourné. *Synthetic fibers : machines and equipment, manufacture, properties*. Hanser, 1999.
- [57] P. Xue, K.H. Park, X.M. Tao, W. Chen, and X.Y. Cheng. Electrically conductive yarns based on pva/carbon nanotubes. *Composite Structures*, 78(2) :271 – 277, 2007.
- [58] Giryong Park, Yeonsu Jung, Geon-Woong Lee, Juan P. Hinestroza, and Youngjin Jeong. Carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) fibers with a sheath-core structure prepared by wet spinning. *Fibers and Polymers*, 13(7) :874–879, Sep 2012.
- [59] Natnael Behabtu, Colin C. Young, Dmitri E. Tsentalovich, Olga Kleinerman, Xuan Wang, Anson W. K. Ma, E. Amram Bengio, Ron F. ter Waarbeek, Jorrit J. de Jong, Ron E. Hoogerwerf, Steven B. Fairchild, John B. Ferguson, Benji Maruyama, Junichiro Kono, Yeshayahu Talmon, Yachin Cohen, Marcin J. Otto, and Matteo Pasquali. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*, 339(6116) :182–186, 2013.
- [60] Shanju Zhang, Krzysztof K. K. Koziol, Ian A. Kinloch, and Alan H. Windle. Macroscopic fibers of well-aligned carbon nanotubes by wet spinning. *Small*, 4(8) :1217–1222, 2008.
- [61] Célia Mercader, Valérie Denis-Lutard, Simon Jestin, Maryse Maugey, Alain Derré, Cécile Zakri, and Philippe Poulin. Scalable process for the spinning of pva-carbon nanotube composite fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1) :E191–E196, 2012.
- [62] Kallista Sears, Chris Skourtis, Ken Atkinson, Niall Finn, and William Humphries. Focused ion beam milling of carbon nanotube yarns to study the relationship between structure and strength. *Carbon*, 48(15) :4450 – 4456, 2010.

-
- [63] QW Li, XF Zhang, Raymond F DePaula, LX Zheng, YH Zhao, Liliana Stan, Terry G Holesinger, Paul N Arendt, Dean E Peterson, and Yuntian T Zhu. Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning. *Advanced Materials*, 18(23) :3160–3163, 2006.
- [64] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan. Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays. *Advanced Materials*, 18(12) :1505–1510, 2006.
- [65] Shanju Zhang, Lingbo Zhu, Marilyn L. Minus, Han Gi Chae, Sudhakar Jagannathan, Ching-Ping Wong, Janusz Kowalik, Luke B. Roberson, and Satish Kumar. Solid-state spun fibers and yarns from 1-mm long carbon nanotube forests synthesized by water-assisted chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science*, 43(13) :4356–4362, Jul 2008.
- [66] Chi P Huynh and Stephen C Hawkins. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests. *Carbon*, 48(4) :1105–1115, 2010.
- [67] Qiang Zhang, Dong-Guang Wang, Jia-Qi Huang, Wei-Ping Zhou, Guo-Hua Luo, Wei-Zhong Qian, and Fei Wei. Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nanotube arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method. *Carbon*, 48(10) :2855 – 2861, 2010.
- [68] Yoku Inoue, Kazuyuki Kakihata, Yusaku Hirono, Toshinori Horie, Akihiro Ishida, and Hidenori Mimura. One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, 92(21) :213113, 2008.
- [69] Mei Zhang and Ray Baughman. Assembly of carbon nanotube sheets. In Jose Mauricio Marulanda, editor, *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*, chapter 1. IntechOpen, Rijeka, 2011.
- [70] Yingying Zhang, Guifu Zou, Stephen K Doorn, Han Htoon, Liliana Stan, Marilyn E Hawley, Chris J Sheehan, Yuntian Zhu, and Quanxi Jia. Tailoring the morphology of carbon nanotube arrays : from spinnable forests to undulating foams. *ACS nano*, 3(8) :2157–2162, 2009.
- [71] Il Ha Lee, Gang Hee Han, Seung Jin Chae, Jung Jun Bae, Eun Sung Kim, Soo Min Kim, Tae Hyung Kim, Hae-Kyung Jeong, and YOUNG HEE LEE. Criteria for producing yarns from vertically aligned carbon nanotubes. *Nano*, 5(01) :31–38, 2010.
- [72] C Zhu, C Cheng, YH He, L Wang, TL Wong, KK Fung, and N Wang. A self-entanglement mechanism for continuous pulling of carbon nanotube yarns. *Carbon*, 49(15) :4996–5001, 2011.
- [73] Alexander A Kuznetsov, Alexandre F Fonseca, Ray H Baughman, and Anvar A Zakhidov. Structural model for dry-drawing of sheets and yarns from carbon nanotube forests. *Acs Nano*, 5(2) :985–993, 2011.
- [74] Belén Alemán, Víctor Reguero, Bartolomé Mas, and Juan J. Vilatela. Strong carbon nanotube fibers by drawing inspiration from polymer fiber spinning. *ACS Nano*, 9(7) :7392–7398, 2015. PMID : 26082976.

-
- [75] Xiao-Hua Zhong, Ya-Li Li, Ya-Kun Liu, Xiao-Hua Qiao, Yan Feng, Ji Liang, Jun Jin, Lu Zhu, Feng Hou, and Jin-You Li. Continuous multilayered carbon nanotube yarns. *Advanced Materials*, 22(6) :692–696, 2010.
- [76] Xiefei Zhang, Qingwen Li, Terry G Holesinger, Paul N Arendt, Jianyu Huang, P Douglas Kirven, Timothy G Clapp, Raymond F DePaula, Xiazhou Liao, Yonghao Zhao, et al. Ultrastrong, stiff, and lightweight carbon-nanotube fibers. *Advanced Materials*, 19(23) :4198–4201, 2007.
- [77] Xiefei Zhang, Qingwen Li, Yi Tu, Yuan Li, James Y. Coulter, Lianxi Zheng, Yonghao Zhao, Qianxi Jia, Dean E. Peterson, and Yuntian Zhu. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small*, 3(2) :244–248, 2007.
- [78] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan. Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays. *Advanced Materials*, 18(12) :1505–1510, 2006.
- [79] Jingjing Jia, Jingna Zhao, Geng Xu, Jiangtao Di, Zhenzhong Yong, Yuyu Tao, Chao Fang, Zuoguang Zhang, Xiaohua Zhang, Lianxi Zheng, and Qingwen Li. A comparison of the mechanical properties of fibers spun from different carbon nanotubes. *Carbon*, 49(4) :1333 – 1339, 2011.
- [80] Adrian Ghemes, Junichi Muramatsu, Yoshitaka Minami, Morihiro Okada, Yoku Inoue, and Hidenori Mimura. High performance carbon nanotube fibers spun from long multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Advanced Research in Physics* 3(1), 011207 (2012), 3 :011207, 06 2012.
- [81] Ken R. Atkinson, Stephen C. Hawkins, Chi Huynh, Chris Skourtis, Jane Dai, Mei Zhang, Shaoli Fang, Anvar A. Zakhidov, Sergey B. Lee, Ali E. Aliev, Christopher D. Williams, and Ray H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns and transparent sheets : Fabrication, properties, and applications. *Physica B : Condensed Matter*, 394(2) :339 – 343, 2007.
- [82] Chaminda Jayasinghe, Supriya Chakrabarti, Mark J. Schulz, and Vesselin Shanov. Spinning yarn from long carbon nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, 26(5) :645–651, 2011.
- [83] Adrian Ghemes, Yoshitaka Minami, Junichi Muramatsu, Morihiro Okada, Hidenori Mimura, and Yoku Inoue. Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube yarns spun from ultra-long multi-walled carbon nanotube arrays. *Carbon*, 50(12) :4579 – 4587, 2012.
- [84] Kai Liu, Yinghui Sun, Ruifeng Zhou, Hanyu Zhu, Jiaping Wang, Liang Liu, Shoushan Fan, and Kaili Jiang. Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method. *Nanotechnology*, 21(4) :045708, dec 2009.
- [85] Shaoli Fang, Mei Zhang, Anvar A Zakhidov, and Ray H Baughman. Structure and process-dependent properties of solid-state spun carbon nanotube yarns. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(33) :334221, 2010.

-
- [86] Menghe Miao. The role of twist in dry spun carbon nanotube yarns. *Carbon*, 96 :819 – 826, 2016.
- [87] J. W. S. Hearle. The structural mechanics of fibers. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 20(1) :215–251, 1967.
- [88] Ray H. Baughman, Sven Stafström, Changxing Cui, and Socrates O. Dantas. Materials with negative compressibilities in one or more dimensions. *Science*, 279(5356) :1522–1524, 1998.
- [89] R. Byron Pipes and Pascal Hubert. Helical carbon nanotube arrays : mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 62(3) :419 – 428, 2002.
- [90] Mei Zhang, Ken R. Atkinson, and Ray H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 306(5700) :1358–1361, 2004.
- [91] Menghe Miao, Jill McDonnell, Lucy Vuckovic, and Stephen C. Hawkins. Poisson's ratio and porosity of carbon nanotube dry-spun yarns. *Carbon*, 48(10) :2802 – 2811, 2010.
- [92] Yao Zhao, Jinquan Wei, Robert Vajtai, Pulickel M Ajayan, and Enrique V Barrera. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific reports*, 1 :83, 2011.
- [93] Wenjun Ma, Li Song, Rong Yang, Taihua Zhang, Yuanchun Zhao, Lianfeng Sun, Yan Ren, Dongfang Liu, Lifeng Liu, Jun Shen, Zhengxing Zhang, Yanjuan Xiang, Weiya Zhou, and SiShen Xie. Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films. *Nano Letters*, 7(8) :2307–2311, 2007. PMID : 17629347.
- [94] *Circular of the Bureau of Standards, No. 31, Copper Wire Tables*, chapter Appendix V - Publication 28 of International Electrotechnical commission, "International Standard of Resistance for copper". Washington Government Printing Office, New York, 3 edition, 1914.
- [95] Mei Zhang, Ken R. Atkinson, and Ray H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 306(5700) :1358–1361, 2004.
- [96] Menghe Miao. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*, 49(12) :3755–3761, 2011.
- [97] Wei Zhou, Juraj Vavro, C Guthy, Karen I Winey, John E Fischer, Lars M Ericson, Sivarajan Ramesh, R Saini, Virginia A Davis, Carter Kittrell, et al. Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions : Preferred orientation, electrical, and thermal transport. *Journal of applied physics*, 95(2) :649–655, 2004.
- [98] Virginia A Davis, A Nicholas G Parra-Vasquez, Micah J Green, Pradeep K Rai, Natnael Behabtu, Valentin Prieto, Richard D Booker, Judith Schmidt, Ellina Kesselman, Wei Zhou, et al. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials. *Nature nanotechnology*, 4(12) :830, 2009.

-
- [99] Ali E Aliev, Csaba Guthy, Mei Zhang, Shaoli Fang, Anvar A Zakhidov, John E Fischer, and Ray H Baughman. Thermal transport in mwcnt sheets and yarns. *Carbon*, 45(15) :2880–2888, 2007.
- [100] Agnieszka Lekawa-Raus, Jeff Patmore, Lukasz Kurzepa, John Bulmer, and Krzysztof Koziol. Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring. *Advanced Functional Materials*, 24(24) :3661–3682, 2014.
- [101] A. A. Barlian, W. Park, J. R. Mallon, A. J. Rastegar, and B. L. Pruitt. Review : Semiconductor piezoresistance for microsystems. *Proceedings of the IEEE*, 97(3) :513–552, March 2009.
- [102] P. Miaudet. *Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture*. Theses, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, October 2007.
- [103] Shen Gong and Zheng H. Zhu. On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites. *Polymer*, 55(16) :4136 – 4149, 2014. Polymerized Ionic Liquids.
- [104] Nilanjan Mallik, Mark J Schulz, Vesselin N Shanov, Douglas Hurd, Supriya Chakraborty, Chaminda Jayasinghe, Jandro Abot, and Albert Song. Study on carbon nano-tube spun thread as piezoresistive sensor element. In *Advanced Materials Research*, volume 67, pages 155–160. Trans Tech Publ, 2009.
- [105] Haibo Zhao, Yingying Zhang, Philip D Bradford, Qian Zhou, Quanxi Jia, Fuh-Gwo Yuan, and Yuntian Zhu. Carbon nanotube yarn strain sensors. *Nanotechnology*, 21(30) :305502, jul 2010.
- [106] Michael A. Cullinan and Martin L. Culpepper. Carbon nanotubes as piezoresistive microelectromechanical sensors : Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 82 :115428, Sep 2010.

Fabrication et caractérisation des fibres de nanotubes de carbone

Sommaire

2.1	Introduction	42
2.2	Méthode de fabrication des fibres de NTC	43
2.2.1	Croissance de tapis de nanotubes filables par HF-CVD	43
2.2.2	Filage des tapis de nanotubes de carbone	46
2.2.3	Bobines de fibres de NTC fournies	47
2.3	Structure et composition des fibres de NTC	49
2.3.1	Composition des fibres	49
2.3.2	Structure externe : variations de diamètre	51
2.3.3	Structure interne : investigation par pycho-tomographie	53
2.4	Propriétés des fibres de nanotubes de carbone	56
2.4.1	Propriétés électriques : mesure de résistance	56
2.4.2	Propriétés mécaniques	59
2.4.3	Propriétés vibrationnelles : spectrométrie Raman	59
2.5	Conclusion	62
2.6	Bibliographie	63

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour objet de décrire les échantillons de fibres de NTC utilisés. Il présente également les techniques expérimentales développées ou déjà mises en place qui ont été nécessaires à l'étude des différentes propriétés de ces fibres, tout au long de cette étude.

Les échantillons de fibres composées exclusivement de NTC nous ont été fournis dans le cadre d'une collaboration établie entre le CEA LITEN de Grenoble et l'ILM. L'équipe nanocarbone du CEA LITEN a une expertise de dix-neuf ans sur l'élaboration de NTC par CVD catalytique, à partir d'un catalyseur supporté sur substrat [1] et de l'intégration de ces nano-objets dans des dispositifs fonctionnels pour des applications variées : émission de champs, capteurs, MEMS (« *Micro-ElectroMechanical Systems* »), piles à combustible, batteries, régulation thermique, *etc.*. Depuis 2006, cette équipe s'est plus particulièrement intéressée aux performances électriques de ses NTC à différentes échelles ; notamment dans le cadre des interconnexions pour la micro-électronique [2] et, plus récemment depuis 2014, dans le cadre de fils électriques à base de NTC assemblés sous forme de fibres par filage à partir d'un tapis vertical de NTC [3]. Les conductivités électriques et les propriétés mécaniques obtenues pour ces objets sont loin d'être satisfaisantes au regard des propriétés des nanotubes individuels. En vue d'améliorer les propriétés intrinsèques de ces fibres de NTC, plusieurs travaux de recherche ont donc été menés sur deux axes principaux : un axe dit « en amont » de la fibre qui intervient sur les différentes étapes de la fabrication ; et un axe dit « en aval » de la fibre qui intervient directement sur la fibre filée (*i.e.* post-fabrication). Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce dernier axe.

Ce chapitre s'organise en trois parties.

La première partie est consacrée à la description succincte du procédé de fabrication utilisé pour nos échantillons, depuis la croissance d'un tapis de NTC filable à la bobine de fibre en passant par le filage. La réalisation des fibres a été conduit au CEA LITEN par le Dr Hélène Le Poche.

La seconde partie est dédiée à la caractérisation de l'objet d'un point de vue structurel. Dans un premier temps, la mise en place d'une caractérisation systématique de la structure externe de la fibre est présentée, suivie d'une première étude de sa structure interne permise par la réalisation d'images en ptycho-tomographie. La composition chimique des fibres est également abordée.

Enfin, la troisième partie s'attache aux études de caractérisations développées pour l'étude des fibres de NTC soit ces propriétés électriques, mécaniques et vibrationnelles.

2.2 Méthode de fabrication des fibres de NTC

2.2.1 Croissance de tapis de nanotubes filables par HF-CVD

L'élaboration des NTC a été réalisée au moyen d'un réacteur de dépôt catalytique chimique en phase vapeur assistée par filament chaud (HF-CVD, « *Hot Filament Chemical Vapor Deposition* »). Ce réacteur, schématisé en Figure 2.1, se compose d'une enceinte pompée sous vide permettant le maintien de la pression de quelques dizaines de pascal pendant l'introduction du mélange gazeux (d'un débit moyen de ~ 100 sccm¹). Le substrat est placé sur une sole en graphite. Le chauffage du substrat est réalisé au moyen de résistances chauffantes placées au-dessus de la cloche en verre et sous la sole en graphite. La température de ces résistances est régulée à une température fixée : température de consigne (700 °C au maximum). En plus, six filaments en carbone (de 0,5 cm de diamètre et 10 cm de longueur) régulièrement espacés de 1 cm et supportés par une raquette céramique sont placés à environ 1 cm au-dessus de l'échantillon.

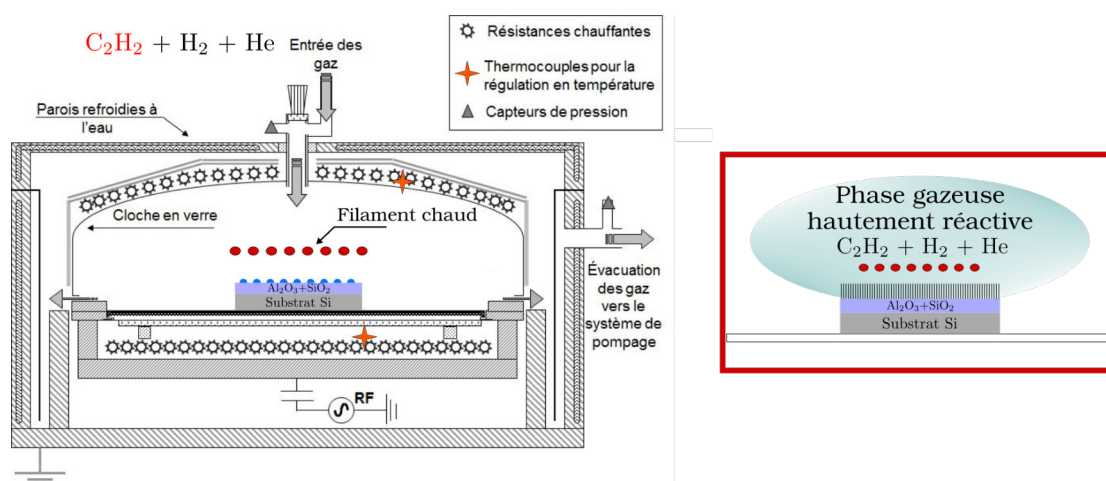


Figure 2.1: Schéma du réacteur de HF-CVD (adapté de [4]).

L'originalité des procédés développés au CEA LITEN est l'utilisation de filaments en carbone au lieu de filaments métalliques connus pour être source de contamination des substrats. Les filaments sont portés à haute température (typiquement 1500 à 2000 °C) en y faisant circuler un courant et en contrôlant la puissance. Comparativement à la CVD purement thermique, une phase gazeuse hautement réactive à base d'espèces radicalaires est créée au voisinage des filaments chauds : la décomposition du précurseur carboné (acétylène, C_2H_2) et les réactions en phase gazeuse sont activées et accélérées au voisinage des filaments, avant d'atteindre le catalyseur de croissance sur le substrat. Ce faisant, pour des températures de consignes des résistances chauffantes relativement faibles, les cinétiques de croissance des NTC sont alors nettement accélérées et des tapis de NTC de hauteurs plus élevées peuvent être obtenus. L'inconvénient majeur de cette technique est la difficulté à contrôler la température du substrat et son homogénéité sur de grandes surfaces, ainsi que de conserver cette température stable au cours d'un procédé de croissance. En effet, en plus

1. sccm, « *standard cubic centimeters per minute* », est une unité physique permettant la quantification du débit volumique d'un gaz à des conditions standards de température et de pression. Il est exprimé en $cm^3 \cdot min^{-1}$.

2.2. MÉTHODE DE FABRICATION DES FIBRES DE NTC

des résistances chauffantes, le substrat est chauffé par le rayonnement des filaments. Pour différentes températures de consigne des résistances chauffantes et des puissances données des filaments, la température réelle de l'échantillon a été estimée et suivie expérimentalement par ailleurs en utilisant un wafer de silicium dans lequel était fiché un thermocouple [5].

Les procédés de croissance assistés par filaments chauds conduisant à des tapis de NTC verticalement alignés (quelques centaines de μm jusqu'à 1 mm de haut) ont été développés sur substrat Si en le recouvrant d'un film mince de Fe (typiquement $\leq 1,5$ nm) utilisé comme catalyseur. Une sous-couche d'oxyde située entre la couche de Fe et le substrat Si est nécessaire : elle joue le rôle de barrière de diffusion entre le Fe et le Si. En chauffant le film mince catalytique, des nanoparticules de Fe sont ainsi formées. À partir de chaque nanoparticule de Fe, un NTC croît à partir du mélange gazeux réactif à base d'acétylène, d'hydrogène et d'hélium ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{He}$).

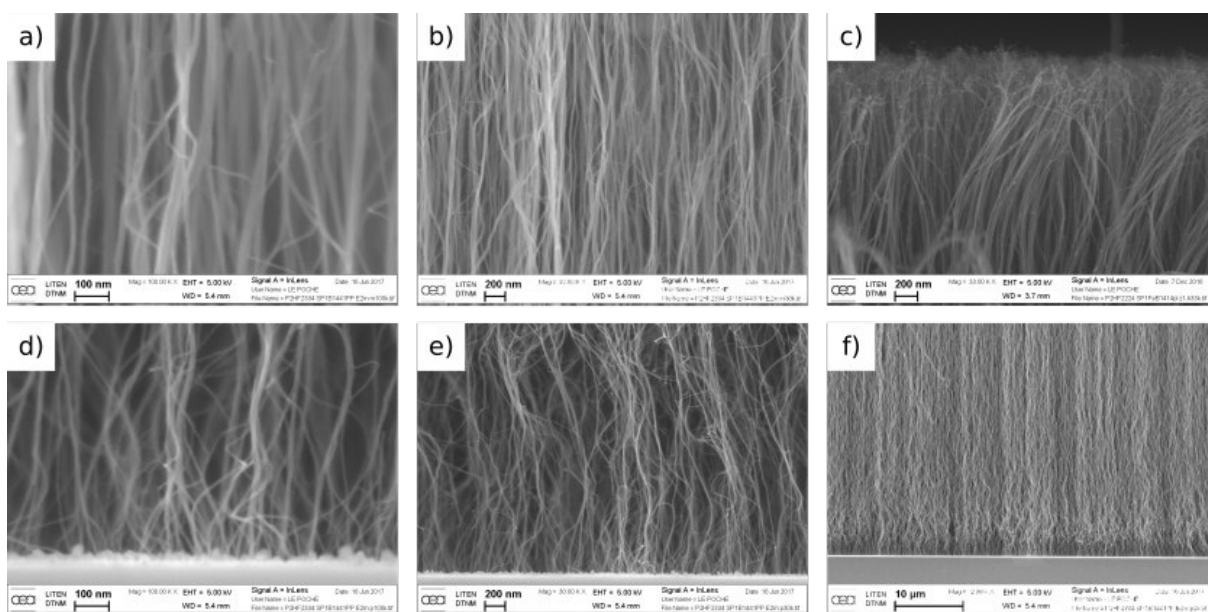


Figure 2.2: Images de microscopie électronique à balayage d'un tapis filable en coupe, vues : au cœur du tapis (a-b), au niveau des têtes (c) et au niveau des pieds des nanotubes (d-f).

La densité et les diamètres des NTC dépendent de la densité et des diamètres des nanoparticules de Fe (déterminés principalement par l'épaisseur du film mince catalytique et par la nature de la sous-couche) et par les conditions de croissance utilisées. Pour les épaisseurs de film de catalytique utilisées, la densité en nanoparticules de Fe est suffisamment élevée pour forcer les NTC à pousser verticalement pour des raisons d'encombrement stérique. Les mécanismes de croissance correspondent à des mécanismes de type « base growth » : pendant la croissance, les particules de Fe restent sur le substrat aux pieds des NTC (*cf.* Figure 2.2 (d-f)). Ainsi dans un tapis, la tête des NTC correspond au début de la croissance et le pied à la fin de la croissance. La Figure 2.2 présente la morphologie typique d'un tapis filable obtenu par HF-CVD. Contrairement au corps des NTC, verticalement alignés, les têtes et les pieds des NTC présentent un certain degré d'enchevêtrement certainement nécessaire au filage. La morphologie des têtes des NTC et du corps des NTC semble ne pas être modifiée d'un procédé de croissance à un autre selon les images MEB. Par contre, la morphologie des pieds peut présenter une variabilité d'un procédé à un autre.

Un degré d'enchevêtrement critique des pieds des NTC semble être crucial à la filabilité. Celui-ci est très certainement associé à l'approche de la « fin de vie du catalyseur » ou de la « désactivation du catalyseur », phénomène connu pour les tapis de NTC [6]. Pour des conditions de croissance données, au bout d'un certain temps, le catalyseur a du mal à relarguer le catalyseur pour former le NTC. Ce moment peut être différent d'une particule de catalyseur à une autre (selon son diamètre), ainsi la densité en nanoparticules actives pour la croissance finit par décroître induisant une diminution de la densité en NTC vers le bas du tapis et un certain enchevêtrement des pieds des NTC. La filabilité du tapis serait donc corrélée à l'aptitude à approcher cette étape de « désactivation du catalyseur », particulièrement délicate à contrôler et encore mal comprise.

Dans le cadre de la thèse, les substrats utilisés pour les tapis filables sont constitués de deux couches. La première consiste en une tranche de silicium monocristallin de dimensions 10 mm x 10 mm x 0,5 mm. La seconde est une couche à base de silice et d'alumine ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) de 20 nm d'épaisseur, déposée par ALD (« *Atomic Layer Deposition* »). Le substrat est alors recouvert par une couche mince de 1 à 1,5 nm d'épaisseur de fer catalytique réalisée par évaporation sous un faisceau d'électrons. L'échantillon est ensuite chargé dans le réacteur. La Figure 2.3 présente un schéma des conditions de croissance d'un tapis filable [3].

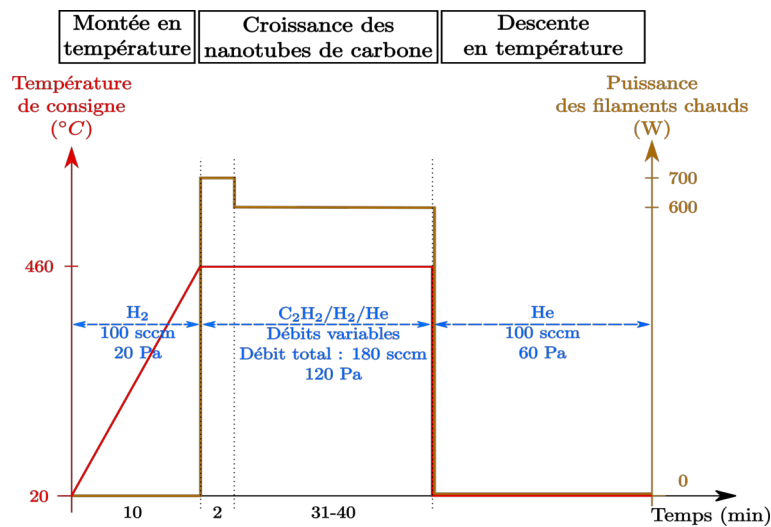


Figure 2.3: Schéma des conditions de croissances des tapis de nanotubes de carbone.

Dans un premier temps, les résistances chauffantes du réacteur pompé à 0,7 mPa sont progressivement portées à 460 °C, en 10 min, sous un flux d'hydrogène de 100 sccm, avec une pression de 20 Pa. Dans un second temps, 25 sccm d'acétylène, 50 sccm d'hydrogène et 105 sccm d'hélium sont introduits à une pression de 120 Pa. De manière concomitante, les six filaments de carbone sont allumés à 700 W pendant 2 min, puis réduits à 600 W pour le reste du temps de croissance. L'écart de puissance de 100 W permet d'atteindre rapidement une température de croissance de l'échantillon stable de 630 °C. En raison des filaments chauds, la température de l'échantillon croît légèrement avec le temps correspondant à une augmentation de la vitesse de réaction. Pour tenir compte de cette légère augmentation, la quantité de carbone est ajustée à mesure que le processus avance. Le flux de gaz carbonique est ainsi augmenté de 5 sccm au bout de 20 min. Le flux total est maintenu à 180 sccm, en diminuant simultanément le flux d'hélium. A la fin de la réaction, les résistances chauffantes,

2.2. MÉTHODE DE FABRICATION DES FIBRES DE NTC

les filaments, l'acétylène et l'hydrogène sont éteints, ne laissant que 100 scem d'hélium et 60 Pa pour refroidir le réacteur.

Un « tapis » filable de MWNT verticalement alignés est obtenu. Le vitesse de croissance caractéristique des NTC dans ce procédé est en moyenne de $5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La longueur des NTC peut être ajustée en fonction du temps de croissance, des proportions gazeuses et par un contrôle au microscope électronique à balayage. La hauteur des tapis filables est généralement comprise dans un intervalle de 150 et 300 μm . La température de croissance utilisée est à ce jour la plus basse dans la littérature pour la fabrication de réseaux de NTC filables [3].

2.2.2 Filage des tapis de nanotubes de carbone

Le filage d'un tapis de nanotubes de carbone en une fibre de nanotubes de carbone comporte deux étapes principales : la formation d'un réseau de faisceaux de NTC (« nappe ») assemblés par l'enchevêtrement des NTC individuels (*cf.* Figure 2.4 (c-e)) et la compression du réseau en un fil cylindrique. L'extraction des NTC depuis le tapis est amorcée en bordure de celui-ci au moyen d'une pince de laboratoire ou d'un morceau de ruban adhésif. Ensuite, la nappe de quelques millimètres de large est acheminée manuellement sur 15 cm de long jusqu'à une bobine en inox (de 7,7 mm de diamètre) positionnée sur l'axe du banc de filage (*cf.* Figure 2.4 (a)).

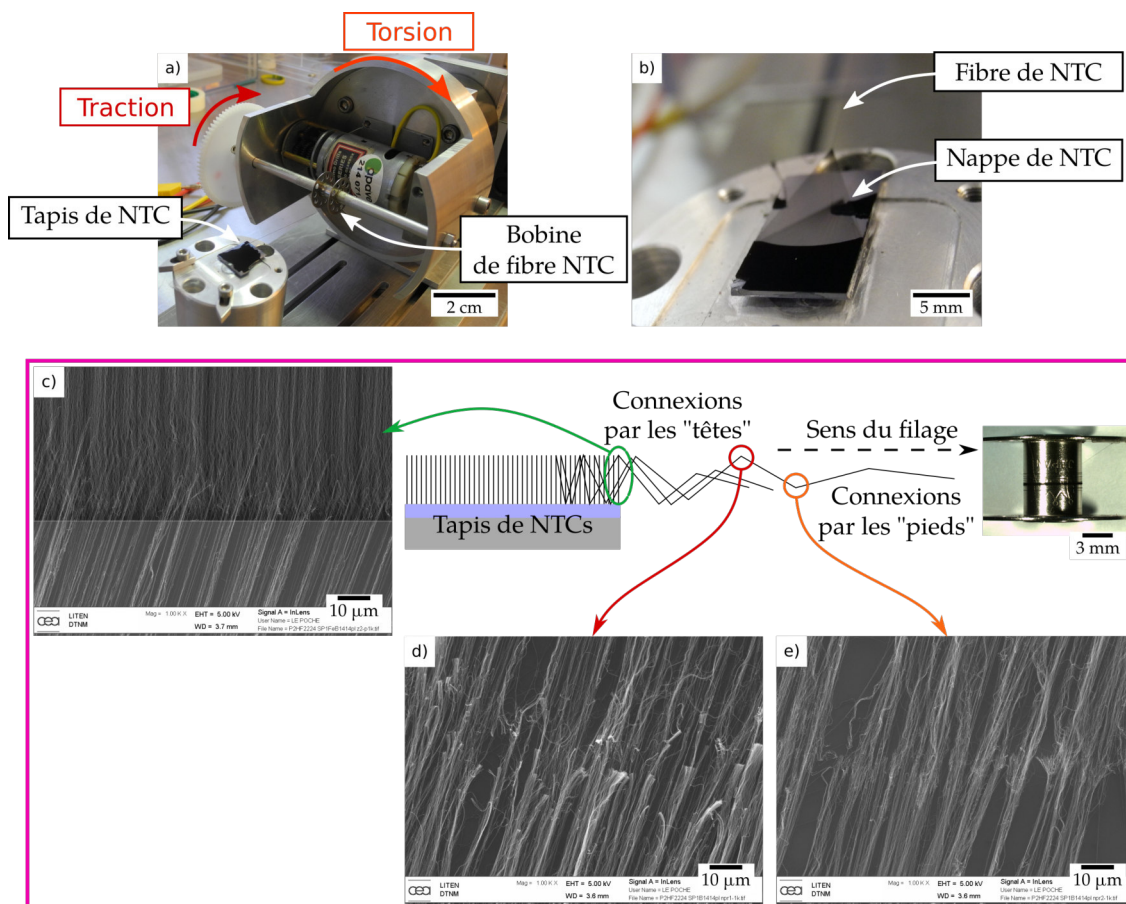


Figure 2.4: Photographies de la machine de filage (a) et de la nappe de faisceaux de NTC tirée depuis le flanc du tapis. (b) Schéma du filage d'un tapis appuyé par des images MEB (c,d,e).

Ce banc autorise deux angles de liberté permettant d'induire une force de traction (extraction des faisceaux du tapis de NTC par rotation autour de l'axe de la bobine) et une torsion (formation d'une fibre cohérente par rotation autour de l'axe de la bobine). Afin de former un fil, une torsion est appliquée à la nappe sans traction, puis le filage peut commencer avec les deux moteurs en marche. Ce n'est qu'au bout d'une dizaine de minutes de filage que la nappe s'élargit sur toute la largeur du tapis et donc que le diamètre de la fibre devient constant. La Figure 2.4 présente le procédé de filage décrit ci-dessus où les étapes intermédiaires sont schématisées et appuyées d'imagerie MEB.

Cependant, tous les tapis de NTC ne sont pas nécessairement filables. Les critères qui régissent la filabilité d'un tapis sont aujourd'hui encore mal identifiés et encore mal compris dans la littérature. D'après Zhang *et al.*, le tapis se « débobine » en une nappe 2D grâce à des interactions de *Van Der Waals* successives de type têtes-têtes et pieds-pieds (*cf.* schéma en Figure 2.4) [7]. La morphologie du tapis de NTC (organisation des NTC dans le tapis, hauteur du tapis, *etc.*) semblerait jouer un rôle essentiel sur la filabilité d'un tapis [8, 9]. Le CEA LITEN a dû adapter ses conditions de croissance pour obtenir des tapis filables depuis un substrat et une épaisseur de catalyseur fixés. La fenêtre de filabilité est relativement étroite et s'avère être particulièrement délicate à maîtriser. Pour des mêmes conditions de croissance, une variation de la filabilité des tapis, voire une perte du point de fonctionnement a pu être mise en évidence au cours de la thèse. Les conditions de croissance de tapis filables ont dû être ainsi ré-ajustées au cours de la thèse (*cf.* Tableau 2.1).

Dans la suite de ce manuscrit, les termes « filées », « non densifiées » ou « non traitées » correspondront aux fibres de NTC obtenus après filage et fournies par le CEA, sans post-traitement supplémentaires.

2.2.3 Bobines de fibres de NTC fournies

Comme décrit précédemment, la recherche d'un procédé garantissant le mécanisme de filage des fibres en structures longues et cohérentes a donné lieu à de légères modifications. Au cours de cette étude, sept bobines de fibres issues de tapis filables de nanotubes produits par HF-CVD ont alors été utilisées. Les deux étapes du procédé concernées sont la fabrication du substrat, soit l'épaisseur du film mince de fer catalytique, et les conditions de croissances qui incluent le temps total du procédé de croissance et le débit pour chacun des gaz. L'épaisseur du film catalytique varie de 1 à 1,5 nm (noté e_{Fe} dans le Tableau 2.1). Concernant les conditions de croissance, les débits sont modifiés légèrement de quelques sccm pour les gaz C_2H_2 et He tout en conservant un débit total constant. Un palier est également ajouté dans le troisième procédé de croissance.

En conclusion, les conditions de croissances ont été modifiées trois fois telles que :

- le débit de $C_2H_2/H_2/He$ ait une proportion de 20/50/110 sccm pendant 20 min (condition 1) ;
- le débit de $C_2H_2/H_2/He$ ait une proportion de 25/50/105 sccm pendant 20 min (condition 2) ;
- le débit de $C_2H_2/H_2/He$ ait une proportion de 25/50/105 sccm durant 20 min suivi d'un débit $C_2H_2/H_2/He$ à 30/50/100 sccm pendant 20 min également (condition 3).

2.2. MÉTHODE DE FABRICATION DES FIBRES DE NTC

Le Tableau 2.1 dresse la liste des conditions de fabrication et de filage (vitesse de rotation des moteurs de traction et de torsion) ainsi que les caractéristiques des tapis et des fibres associées utilisées. Pour plus de clarté, le nom des bobines de fibre est simplifié par A, B, C, *etc.*. Les références utilisées en laboratoire sont néanmoins indiquées pour permettre un suivi. Les sigles PP (Pré-traitement Plasma) et SPP (Sans Pré-traitement Plasma) correspondent à un pré-traitement ou non du substrat par un plasma sous air.

Tableau 2.1: Tableau des caractéristiques pour chaque bobine de fibre de NTC utilisée dans cette étude. La valeur entre parenthèse indique l'incertitude sur le(s) dernier(s) chiffre(s).

Bobine de fibres	Références des tapis	Caractéristiques de conception			Caractéristiques des fibres			
		e_{Fe} [nm]	Conditions de croissance	$v_{tirage}/v_{torsion}$ [tr. min ⁻¹]	L_{NTC} [μm]	L_{fibre} [m]	\varnothing_{fibre} [μm]	$\theta_{torsion}$ [°]
A	P2-HF2050 PP	1	1	27(3)	-/-	190	-	11(1)
B	P2-HF2224 PP	1	1	1,15/244	231	4,2	15(1)	27(4)
C	P2-HF2291 PP	1	2	0,82-1,15/244-366	165	3,3	14(2)	33(5)
D	P2-HF2291 SPP	1,5	2	-/-	170	-	12(2)	20(5)
E	P2-HF2402 SPP	1,5	3	1,16/249	179	8,1	16(5)	non visible
F	P2-HF2403 SPP	1,5	3	1,16/251	216	8,8	18(1)	33(5)
G	P2-HF2334 SPP	1,5	3	1,18/249	255	31,1	14(1)	24(2)

Les vitesses de tirage correspondent à des vitesses d'enroulement sur la bobine de l'ordre de 3 cm.min⁻¹. L'angle de torsion extérieure des fibres est compris entre 15° et 38° (*cf.* Figure 2.5). La hauteur des tapis de cette étude est comprise entre 165 et 255 μm.

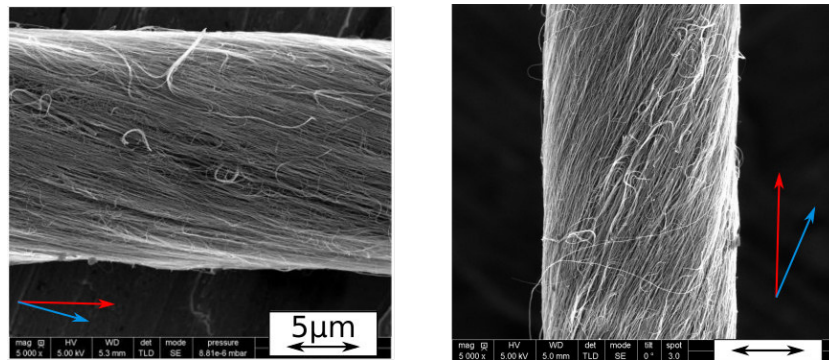


Figure 2.5: Images de microscopie électronique à balayage de deux fibres de NTC à (a) $\theta = 15^\circ$ et à (b) $\theta = 22^\circ$ de torsion (échelle de 5 μm).

2.3 Structure et composition des fibres de NTC

2.3.1 Composition des fibres

Population des MWCNT de la fibre par analyse TEM

Une analyse des NTC produits par HF-CVD a été réalisée au CEA (Dr Raphaël Ramos) par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) sur cent quarante-six MWNT. Ces NTCS sont extraits directement d'un tapis filable et sont plongés dans l'isopropanol puis dispersés par sonication courte et de basse énergie. La solution est ensuite déposée goutte à goutte sur une grille TEM en cuivre recouverte d'un film de carbone en maille (« *Lacey carbon films* ») et séchée à 60 °C.

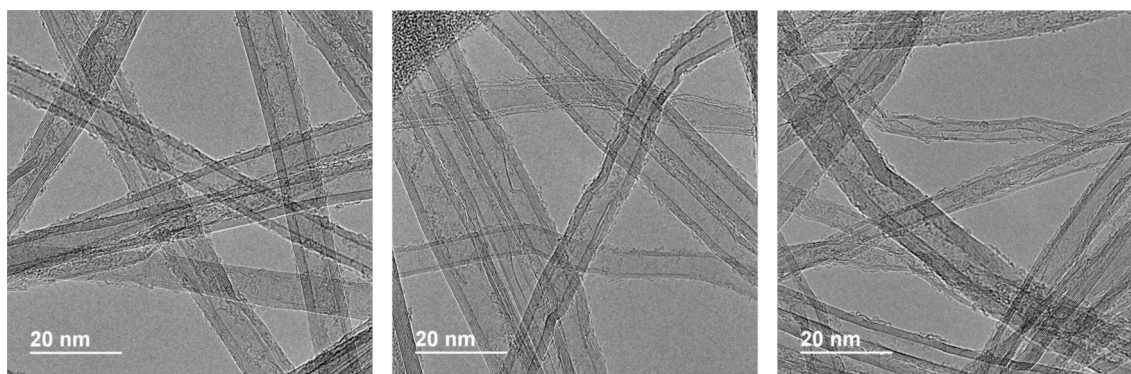


Figure 2.6: Images de microscopie électronique en transmission des nanotubes de carbone d'un tapis de NTC filable. Les images ont été collectées au CEA (FEI Tecnai Osiris, à 200 kV).

Cette analyse tend à montrer deux populations principales de nanotubes au sein du tapis, comme on peut l'observer sur la Figure 2.7 par la ligne discontinue noire. Cependant, la médiane reste un bon indicateur de la population des NTC du tapis (et donc de la fibre). Nous avons donc une population de NTC de 7,5 nm de diamètre externe, composés de cinq à six parois. De plus, les images TEM indiquent une formation des NTC en fagots de taille variant entre 15 nm et 100 nm.

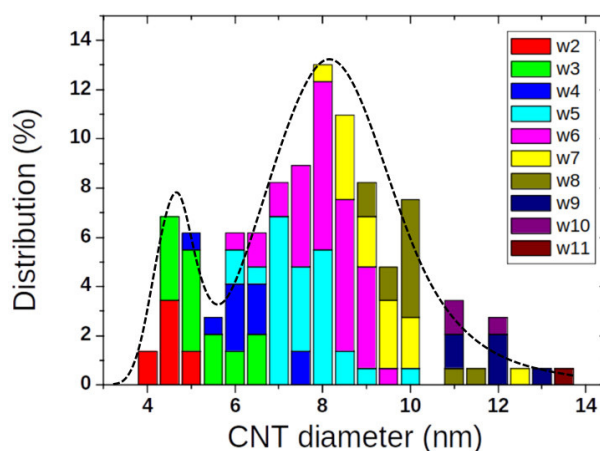


Figure 2.7: Histogramme de la distribution des diamètres externes des NTC et du nombre de parois (w). L'analyse est réalisée sur 146 NTC qui ont été mesurés au HR-TEM.

Éléments constitutifs de la fibre par analyses EDX et Fluo-tomographique

L'analyse dispersive en énergie (EDX) a été menée au moyen d'un détecteur SDD X-Max^N 80T (d'Oxford Instruments) montée sur un TEM JEOL JEM-2100 en collaboration avec le Dr Nicholas Blanchard. Celle-ci, réalisée sur deux échantillons de fibre, a permis de détecter la présence de fer et de silicium qui sont les éléments utilisés lors du processus de croissance de NTC. Les concentrations relevées restent inférieures à 1% wt (« *percentage by weight* », soit le pourcentage massique) pour ces deux éléments. La faible quantité des catalyseurs ferriques relève principalement du procédé de croissance où la majorité des particules de fer restent sur le substrat, aux pieds des NTC. Une petite proportion des particules de fer, non actives pour la croissance, peut néanmoins être entraînée lors de la croissance du tapis des NTC. Ces particules se retrouvent sur le haut du tapis et sont situées entre les NTC (*cf.* Figure 2.8). Lors du filage, les NTC se décrochent du substrat au niveau des pieds laissant la majorité des particules de fer sur le substrat de croissance. La quantité de fer détectée provient certainement des particules non actives en croissance entraînées vers le haut du tapis.

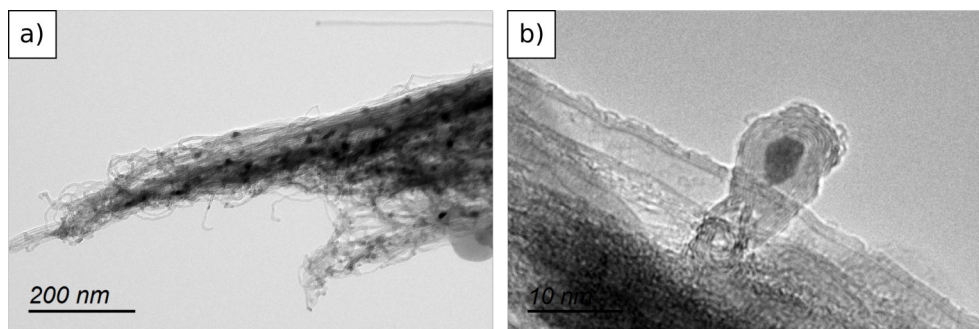


Figure 2.8: (a) Particules de fer retrouvées concentrées dans des faisceaux de NTC à la surface de la fibre. (b) Particule de fer encapsulée par un nanotube multi-parois au sein de la fibre.

Étant limitée à un champ restreint et en surface de la fibre, cette méthode ne nous permet pas de conclure sur la répartition de ces éléments dans l'ensemble de la fibre. C'est pourquoi, une analyse en fluorescence X a été réalisée à l'ESRF afin d'obtenir une cartographie de la répartition des éléments au sein de la fibre. Pour cette expérience, le volume de la fibre qui est analysé est de $11,9 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 11,9 \mu\text{m}$.

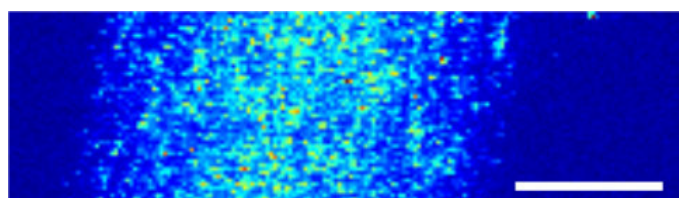


Figure 2.9: Signal de fluorescence du fer ($\text{Fe-K}\alpha$) détecté dans la fibre de NTC non densifiée (projections non alignées). L'échelle de couleur parcourt le bleu indiquant l'absence totale de fer jusqu'au rouge où il y a concentration importante de celui-ci. La barre d'échelle blanche est de $5 \mu\text{m}$.

Dans un premier temps, cette expérience permet de constater qualitativement la présence de fer (*cf.* Figure 2.9). La présence d'autres éléments tels que le silicium, l'aluminium (tous deux présents dans le procédé de croissance) ainsi que des éléments liés aux matériaux constitutifs de la chambre de radiation et ceux liés à la manipulation de la fibre sur le porte échantillon a également été établie. Dans un second temps, la présence de ces éléments pourra être déterminée quantitativement à partir du volume collecté.

2.3.2 Structure externe : variations de diamètre

À conditions de filage équivalentes, le diamètre de la fibre dépend de la hauteur du tapis et de la largeur de la nappe filée. Cette dernière peut varier au cours du filage.

La question s'est donc posée de choisir une méthode adéquate de la mesure du diamètre des fibres. Celle-ci devait être rapide, ne pas altérer la nature de la fibre et être reproductible un grand nombre de fois (*i.e.* pour les traitement de densification des fibres de NTC). Surtout, elle devait être un bon estimateur de l'hétérogénéité du diamètre de l'échantillon de la fibre prélevée sur plusieurs millimètres (*cf.* Figure 2.10). Nous avons donc choisi le traitement par microscopie optique, les méthodes telles que la diffraction laser, l'analyse d'images de coupe transversale au microscope (FIB), de MEB, *etc.*, étant trop contraignantes dans notre cas. Cependant, la méthode par microscopie optique est considérée comme peu précise du fait de la diffraction de la lumière qui apparaît pour des diamètres inférieurs à 10 μm . Dans notre cas, les fibres traitées avaient un diamètre supérieur à la limite conseillée. De plus, afin d'apprécier la dispersion des diamètres, un script python de traitement des images, développé par le Dr Régis Debord, a été exploité.

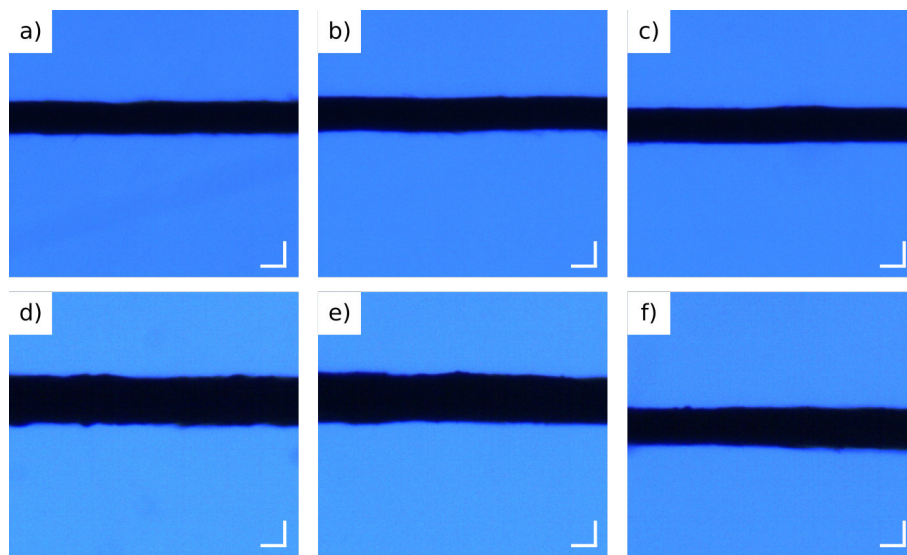


Figure 2.10: Images de microscopie optique typiques en transmission avec un grossissement x50 pour deux fibres de NTC provenant de la bobine C (a-c) et de la bobine F (d-f). Les barres d'échelle sont de 10 μm .

Les images de fibres de NTC ont toutes été collectées au moyen d'un microscope optique d'un Olympus BXFM-ILHS avec les objectifs de grossissement x10 et x50 de Olympus LP, dont la résolution a été déterminée à l'aide de mire graduées au centième de millimètre. La résolution obtenue est de 1,04 et 5,283 *pixels*/ μm (soit 0,962 et 0,189 μm pour un pixel)

pour les grossissements x10 et x50, respectivement. La Figure 2.10 présente un exemple de trois segments différents le long d'un échantillon d'une fibre de NTC non traitée provenant de la bobine C (a-c) et trois segments le long d'une fibre de NTC provenant de la bobine F (d-f) (*cf.* Tableau 2.1). Ces images de microscopie optique illustrent bien la variation du diamètre tout au long d'un échantillon de fibre qui est à cette échelle non négligeable.

Programme d'imagerie Les images en transmission permettent un contraste net entre la fibre et le support de tel sorte que celle-ci apparaît sombre sur un fond clair.

L'image chargée par le script est premièrement convertie en niveau de gris (8-bits) afin de traiter des valeurs de luminance de pixel (*i.e.* la valeur du gris où le noir est à 0 et le blanc à 255). Elle est ensuite « lue » par itération des colonnes de pixel de l'image (a et e indiqué par la double flèche jaune). À chaque colonne de pixel, un profil de luminance est tracé (b et f). Celui-ci dessine un puits correspondant à la fibre où la largeur du puits correspond au diamètre de la fibre. Afin de définir la largeur du puits, deux seuils (supérieur et inférieur) sont définis. Les valeurs de luminance en dessous de ce seuil sont ensuite considérées, et à chacune de ces valeurs de luminance, une largeur du puits est déterminée. Le diamètre et la déviation standard pour chaque valeur de luminance est montrée en Figure 2.11 par les graphiques c et g. La moyenne est ensuite réalisée sur l'ensemble des largeurs du puits. Après l'itération de toutes les colonnes de l'image, les diamètres locaux sont moyennés et la déviation standard est calculée. La procédure de traitement pour deux images de grossissements x10 et x50 est montrée en Figure 2.11.

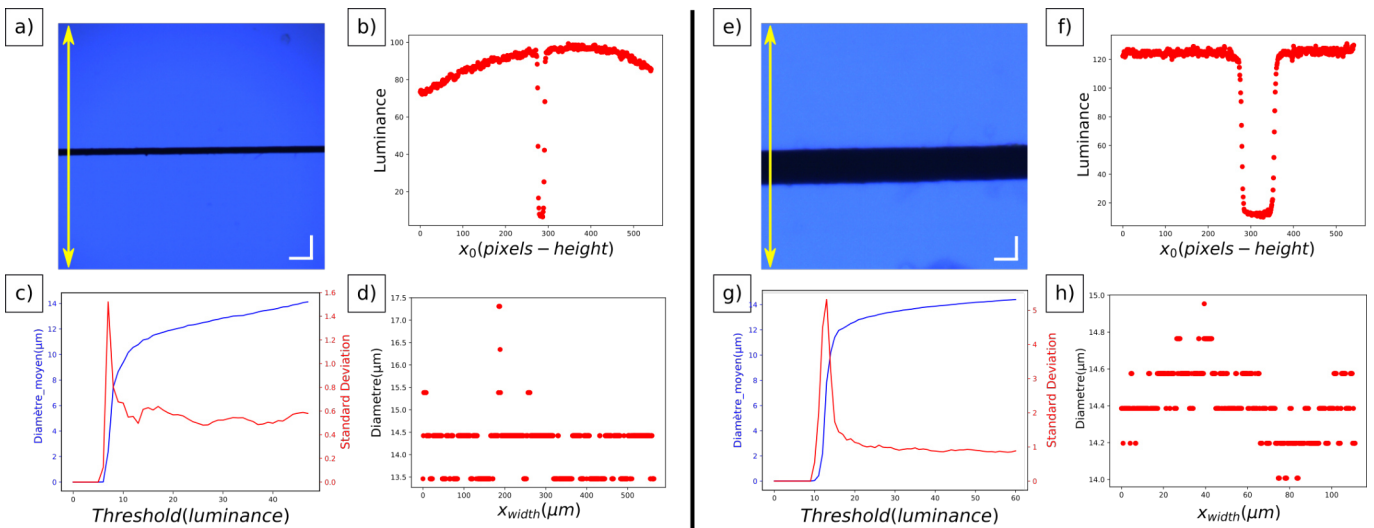


Figure 2.11: Procédure d'analyse d'image opérée par le script python pour les grossissements x10 (a-d) et x50 (e-f). Images de microscopie optique de la fibre de NTC traitées (a et e) dont le profil de luminance est tracée (b et f) pour une colonne de pixels de l'image (représentée par la double flèche jaune). Mesure du diamètre local par la définition du seuil de luminance (c et g). Les diamètres « locaux » (en μm) sont obtenus en fonction de la largeur de l'image (d et h). Les barres d'échelles sont de $50 \mu\text{m}$ (a) et $10 \mu\text{m}$ (e).

Pour les deux images montrées en Figure 2.11, nous obtenons un diamètre moyen de $14,13(56) \mu\text{m}$ pour le grossissement x10, et un diamètre moyen de $14,41(17) \mu\text{m}$ pour le grossissement x50.

Concernant les fibres traitées en contrainte-déformation, les images ont dûes être collec-

tées en réflexion du fait des limitations imposées par les dispositifs de traction. Ces images sont affectées de plusieurs zones de contraste où un liseré clair apparaît au centre de la fibre de NTC. Les profils de luminance ont ainsi une forme de double puits qui varie selon la réflexion de la lumière sur l'échantillon. Ainsi, ces images sont traitées en définissant un seuil de luminance local correspondant à une largeur du puits pour une colonne de pixel donnée.

Afin de traiter l'ensemble des images collectées pour un échantillon de fibre donnée, le programme itère l'opération. À la fin de celle-ci, nous obtenons la moyenne du diamètre de l'ensemble des images et la déviation standard associée. Cette dernière est définie en prenant en compte la déviation standard du diamètre de chaque image et celle de la moyenne de l'ensemble des images. Les résultats obtenus pour un échantillon de fibre sont montrés en Figure 2.12.

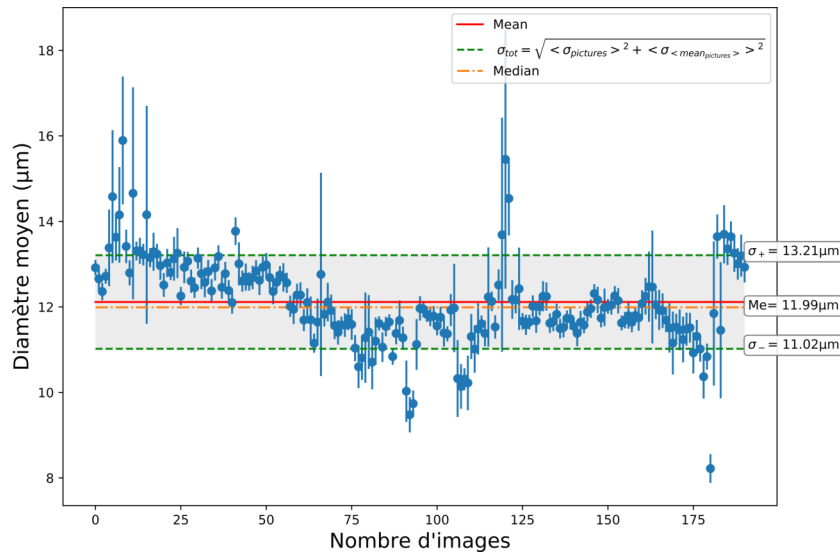


Figure 2.12: Extraction du diamètre moyen d'un échantillon de fibre de NTC. Le diamètre moyen est de 12,11 μm avec une déviation standard de 1,09 μm .

2.3.3 Structure interne : investigation par ptycho-tomographie

Les propriétés structurales (*i.e.* densité et diamètre des pores) constituent des données importantes dans la compréhension de la réponse d'un objet aux sollicitations mécaniques et électriques qu'il subit. En raison de la dimension et de la nature des fibres de NTC, les méthodes volumétriques ou gravimétriques sont difficiles à mettre en œuvre et très imprécises. De plus, la thermoporométrie, basée sur la pénétration d'un fluide (gaz ou liquide), ou l'intrusion et l'extrusion de mercure ne sont également pas adaptées à la nature d'assemblage du faisceau de NTC de nos fibres. Par conséquent, ces propriétés structurales ont été investiguées au moyen d'expériences de tomographie (ptycho- et tomo-). Ces expériences ont été réalisées sur la ligne ID-16A, à la source européenne de rayonnement synchrotron (ESRF, Grenoble) en collaboration avec le Dr Peter Cloetens et le Dr Julio C. Da Silva. L'énergie des rayons X était de 17 keV (minimum d'énergie pour cette ligne). Dans ce paragraphe, nous ne présenterons qu'une expérience de ptychographie réalisée pour une fibre non densifiée.

Premières images d'une fibre de NTC par ptycho-tomographie

La ptychographie est une technique d'imagerie par diffraction cohérente apte à fournir des images d'une grande résolution de la transmittance à valeur complexe d'un échantillon. Pour ce faire, un balayage (« scan ») de l'échantillon avec une illumination restreinte dans l'espace est réalisé afin de collecter les motifs de diffraction. Ces illuminations se chevauchent et introduisent une redondance dans les données exploitées, permettant de fournir simultanément des informations sur l'échantillon et l'illumination [10, 11, 12]. La collection des données pour un échantillon de fibre a nécessité un temps sous faisceaux de plusieurs heures, déterminé par le nombre de projections nécessaires à la cartographie de l'échantillon. C'est après la reconstruction de toutes les projections que l'on obtient le volume de l'échantillon balayé. Les images présentées en Figure 2.13 ont été réalisées en ptycho-tomographie sur un segment de fibre issue de la bobine C (*cf.* Tableau 2.1).

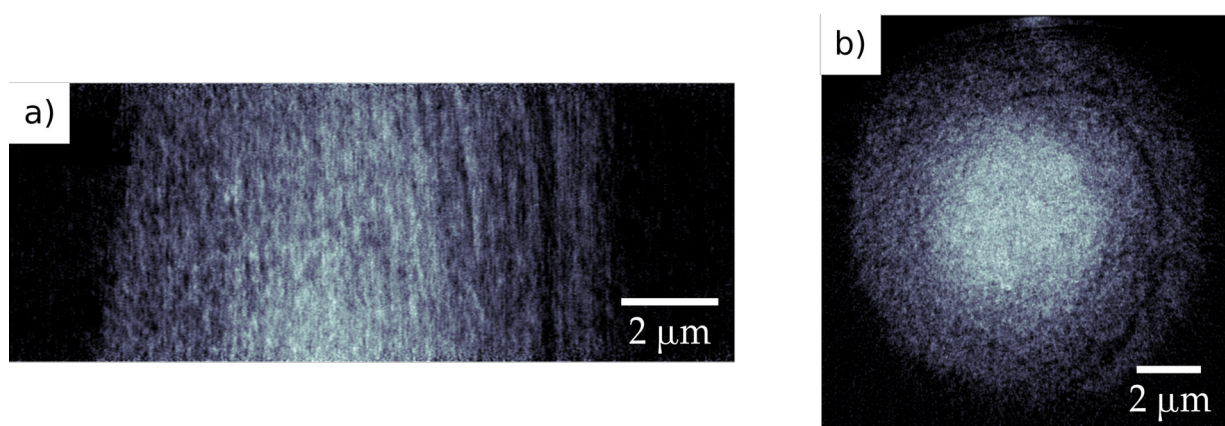


Figure 2.13: Images d'une coupe longitudinale d'une fibre non densifiée de $11,2 \mu\text{m}$ de diamètre, par ptycho-tomographie magnifiée, reconstruite à partir de la carte des phases, réalisée à l'ESRF sur ID-16A avec un faisceau d'énergie de 17 keV : (a) en coupe longitudinale et (b) en coupe transversale.

Le volume reconstruit donne donc la distribution de la densité électronique dans l'espace en trois dimensions de notre fibre de NTC. De cette densité électronique, on en déduit la structure atomique de la fibre, autrement dit sa structure interne. La résolution après reconstruction est de 15 nm/px^2 . Les images montrent qualitativement la répartition des macroporosités (*i.e.* pores de diamètres supérieurs à 50 nm) ainsi qu'une partie des mésoporosités (*i.e.* pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm) à l'intérieur de la fibre de NTC. Le coeur de la fibre présente une structure très dense d'un diamètre moyen de $5,2 \mu\text{m}$. Celui-ci représente 22% du volume de la fibre étudiée dont le diamètre est de $11,2 \mu\text{m}$.

Afin de collecter les projections nécessaires à la reconstruction du volume cohérent, l'échantillon doit rester immobile sous le faisceau. Or nos fibres sont très flexibles, ce qui a nécessité un étayage pour permettre la mise sous faisceau. La fibre a ainsi été fixée à la colle cyano-acrylique sur un porte-échantillon en inox. La longueur de la fibre émergeant du cylindre devait être comprise entre 1,5 et 2 mm dans le but d'avoir une fibre plus rigide. Une longueur inférieure n'était pas possible du fait de la collimation du faisceau avec le porte échantillon. Malgré ces précautions, il a été observé de faibles mouvements de la fibre sous l'action du faisceau. De ce fait, le volume reconstruit (*i.e.* alignement des projections)

2. La résolution d'un voxel est de 10 nm^3 avec un champ de vision de $30 \mu\text{m}$ décomposé en 3000 coupes.

n'a pas la résolution attendue qui est de 10 nm par pixels. Seule une extraction de la macroporosité est possible. De plus, l'action du faisceau sur la fibre a eu pour conséquence de l'endommager. Afin d'obtenir l'information sur la mésoporosité, la mise en place d'un atténuateur de faisceau ainsi qu'un temps de coupe plus long peuvent être une solution. La détermination de la porosité, à partir des volumes reconstruits des deux techniques tomographiques, nécessite un traitement important d'analyse d'images que nous n'avons pu effectuer lors de ces travaux de thèse. Elles seront exploitées lors d'un prochain travail.

Evaluation de la densité des fibres

La densité des nanotubes de notre fibre a été déterminée d'après les études de Lu *et al* [13] et Miao [14]. Celles-ci se sont appuyées sur la méthode de sédimentation à gradient de densité d'équilibre qui est largement utilisée pour mesurer les densités ou les poids moléculaires de macromolécules [15]. Ce faisant, pour le calcul de la densité d'un nanotube de carbone multi-parois (ρ_{MWNT}), les auteurs font l'approximation que le volume du nanotube est un cylindre solide creux dont la densité de paroi (ρ_{paroi}) est prise à $2,1 \text{ g.cm}^{-3}$ [13]. Cette dernière valeur est une densité approximative adoptée depuis les valeurs de densités de Lu *et al.* pour plusieurs types de NTC à parois multiples se situant dans un intervalle entre $2,09$ et $2,16 \text{ g.cm}^{-3}$. La deuxième approximation est la définition du vide pour la fibre de NTC qui ne prend pas en compte l'espace entre les parois d'un nanotube. On obtient alors la densité apparente d'un nanotube multi-paroi au moyen de l'équation suivante

$$\rho_{MWNT} = \rho_{paroi} \frac{R_{extérieure}^2 - R_{intérieure}^2}{R_{extérieure}^2}. \quad (2.1)$$

À partir des données collectées au HR-TEM et de la mesure de la masse d'une fibre de NTC, prélevée de la bobine F (*cf.* Tableau 2.1), la densité de nos nanotubes a pu être calculée. Le diamètre extérieur est donné à $7,5 \text{ nm}$ et le diamètre intérieur à 4 nm . La mesure de la masse d'une fibre de NTC a été réalisée au moyen d'une micro-balance à haute sensibilité Discovery SDT 650 à l'Université de la Laguna. La fibre mesurait $30(1) \text{ cm}$ de longueur pour un diamètre de $18(1) \text{ }\mu\text{m}$ et un angle de torsion de $33(5)^\circ$ pour une masse de $4,60(2).10^{-5} \text{ g}$. La densité apparente d'un nanotube de cette fibre est alors calculée à $1,49 \text{ g.cm}^{-3}$. De cette mesure, la porosité de la fibre peut être définie comme la fraction volumique des espaces entre les NTC telle que

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{fibre}}{\rho_{MWNT}}, \quad (2.2)$$

où $\rho_{fibre} = 0,61(7) \text{ g.cm}^{-3}$ est la densité de la fibre de NTC. Nous obtenons donc une porosité de $0,59(5)$ pour celle-ci. Cette valeur est en accord avec celles trouvées par Miao [14] pour des fibres de NTC élaborées à partir de tapis verticaux de NTC ayant un angle de torsion équivalent. Pour une fibre dont l'angle de torsion est compris entre 27 et 37° , la densité est relevée entre $0,62$ et $0,73 \text{ g.cm}^{-3}$ pour une porosité entre $0,59$ et $0,65$.

2.4 Propriétés des fibres de nanotubes de carbone

2.4.1 Propriétés électriques : mesure de résistance

Méthode de mesure « 4-pointes »

Décrite dès les années 50 par Valdes [16] puis évaluée par Smits [17], la méthode de mesure de résistivité par quatre sondes permet une mesure précise de la résistivité d'un matériau. Le principe est d'appliquer quatre pointes alignées et distantes d'un même espacement (ℓ) à la surface du matériau à analyser. Le courant (I) est imposé par les pointes extérieures au moyen d'une source de courant, créant une différence de potentiel (U) relevée par les pointes intérieures. Afin d'obtenir un résultat de la résistivité exploitable, plusieurs hypothèses sont nécessaires :

- la conductivité du matériau est supposée isotrope et homogène et le courant doit s'établir uniformément à travers la section du matériau ;
- le diamètre de contact entre la pointe et l'échantillon doit être petit par rapport à la distance entre les pointes ;
- les résistances de contact entre les pointes et le matériau sont considérées négligeables par rapport à la résistivité du matériau.

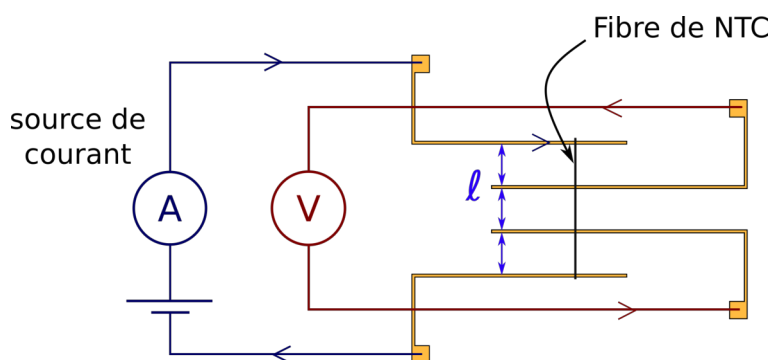


Figure 2.14: Représentation schématique d'une mesure 4-pointes adaptée à notre système où les pointes sont alignées et équidistantes (ℓ).

Ces trois conditions permettent alors de déterminer directement la conductivité électrique du matériau. Dans le cas pratique des mesures expérimentales, de nombreuses corrections doivent être apportées. La forme et les dimensions de l'échantillon ainsi que la géométrie et la disposition des pointes conditionnent fortement la mesure [17]. Dans notre cas, l'approche analytique est adaptée aux fibres de NTC, considérant celles-ci de forme cylindrique (*i.e.* couche mince, fil, *etc.*). L'utilisation de quatre pointes au lieu de deux pointes permet donc de minimiser les résistances des fils du multimètre. Cependant, la résistance de contact peut toujours engendrer des erreurs de mesure. C'est pourquoi, la méthode TLM a été utilisée, où les sondes de tension « intérieures » sont au nombre de six afin d'obtenir des différences de potentiel sur des longueurs de segments différents de la fibre.

Résistance de contact : méthode TLM

Afin de s'affranchir de la résistance de contact inhérente aux mesures de deux matériaux en contact et notamment pour les mesures métal/semi-conducteur, une technique

de détermination courante de la résistance de contact a été employée : la technique TLM (« Transmission Line Method »). Elle est fondée sur l'hypothèse que la résistance de contact est déterminée par l'interface métal/semi-conducteur et que la résistivité sous le contact est uniforme. Cette technique permet d'obtenir la valeur de la résistance spécifique de contact R_C par extrapolation du tracé de la courbe $R = f(L)$, en effectuant plusieurs mesures de résistances pour des distances entre les électrodes différentes L .

Le motif des électrodes du circuit électrique est présenté en Figure 2.15. Ce circuit a été usiné par la méthode de gravure de plaque de cuivre au moyen d'une fraise micrométrique. Les pistes de cuivre obtenues ont une largeur de 300 μm et sont espacées de 800 μm et la précision sur les dimensions des pistes a été estimée à $\pm 20 \mu\text{m}$. Pour ce motif de circuit, six électrodes sont allouées à la mesure de tension définissant cinq distances différentes L . La fibre de NTC est tendue perpendiculairement aux électrodes et maintenue par deux adhésifs de Kapton (isolant électrique et thermique).

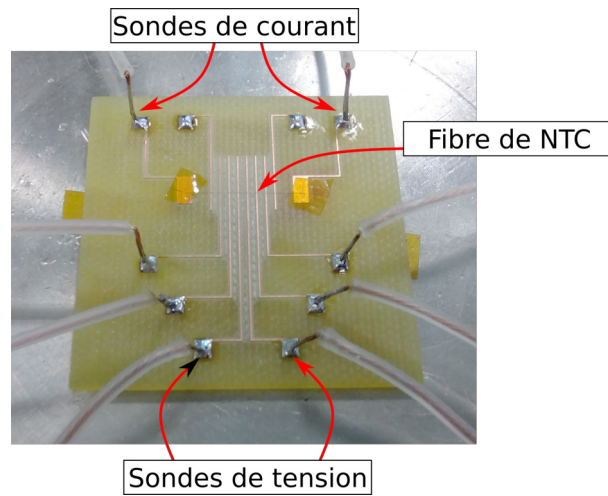


Figure 2.15: Photographie du dispositif expérimental pour les mesures de la résistance électrique et de la résistance de contact. La fibre de nanotube de carbone est posée sur les électrodes de cuivre indépendantes les unes des autres. Les sondes sont attachées au multimètre Keithley 2450 SourceMeter®.

Nous considérons ici que cette résistance, R_T , est la somme des résistances des deux contacts supposées égales, R_C , et la résistance de la fibre de NTC, R .

$$R_T = R + 2R_C \quad (2.3)$$

L'application d'un courant entre deux contacts consécutifs et la mesure de la tension qui en résulte permettent de connaître la résistance entre ces deux contacts. Cette résistance est extraite dans la zone linéaire de la caractéristique courant-tension correspondante. Par conséquent, le courant appliqué doit être choisi dans la partie linéaire de la caractéristique I-V. Le courant utilisé dans toutes nos mesures est de 1 μA . Les fibres de NTC présentent des caractéristiques I-V linéaires à de faibles courants appliquées traduisant un comportement ohmique (*cf.* Figure 2.16). La détermination de la résistivité peut donc s'établir sur l'hypothèse que la conduction s'étend sur toute la surface de la section transversale cylindrique de la fibre. La résistance électrique d'un cylindre de longueur L avec une section caractérisée par un diamètre D et une aire A ($A = \frac{D^2\pi}{4}$) est donnée par

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{4L}{D^2\pi}, \quad (2.4)$$

Ainsi, la résistivité électrique est donnée par

$$\rho = \frac{D^2 \pi * R}{4L}, \quad (2.5)$$

et s'exprime en $\Omega.m$. La conductivité électrique σ (S.m) étant l'inverse de la résistivité, elle s'écrit telle que

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (2.6)$$

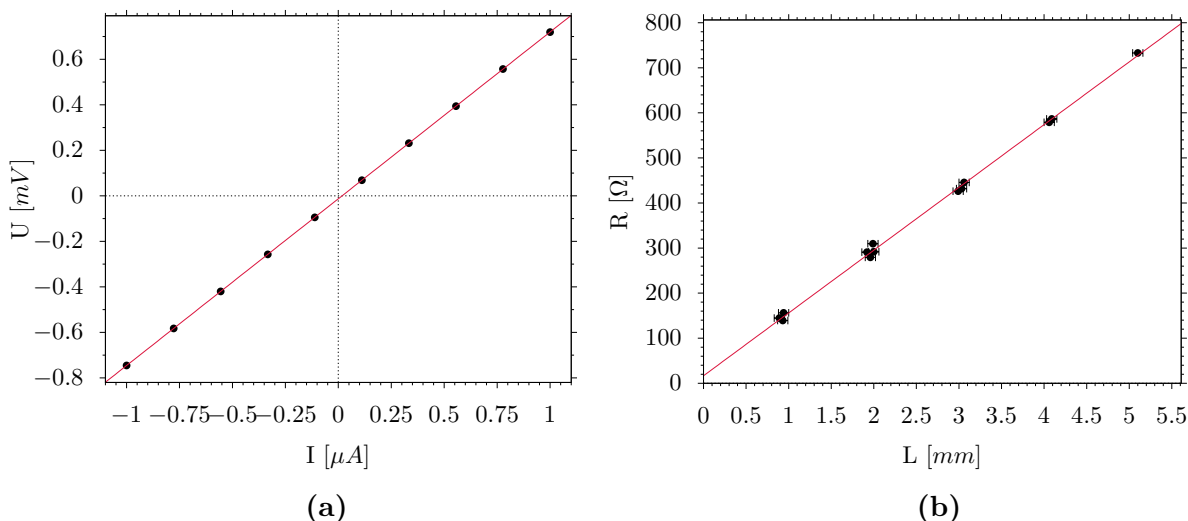


Figure 2.16: Mesure de la résistance électrique d'une fibre de NTC non traitée, prélevée depuis la bobine F (cf. Tableau 2.1) : (a) Courbe courant-tension caractéristique obtenue pour une fibre de longueur de 5 mm où $R = 732,9 \Omega$. (b) Courbe TLM résultante avec L , la distance entre les sondes de tension et R , la résistance électrique. La résistivité résultante est de $3,53.10^{-5} \Omega.m$ et la résistance de contact R_C est de $8,4 \Omega$.

Toutes les mesures I-V ont été réalisées en courant continu et à température ambiante. Elles ont été réalisées au moyen du multimètre Keithley 2450 SourceMeter®³, dont la précision de mesure est à 0,012% pour une résolution à six chiffres et, seule, l'étude de la résistance *in-situ* de la fibre sous compression a été réalisée au moyen du multimètre Keithley 2000. Afin de déterminer la valeur du courant continu la plus précise, le signal du courant continu a été intégré sur plusieurs cycles de la ligne électrique (permettant de soustraire le bruit alternatif induit par la ligne d'alimentation). Les résistivités mesurées pour les fibres des bobines B à G (cf. Tableau 2.1) ont été relevées dans un intervalle de valeurs entre $2,5$ et $3,7.10^{-5} \Omega.m$. Les fibres de la bobine A (cf. Tableau 2.1) ont montré des résistivités de $9.10^{-5} \Omega.m$. Ces dernières ont été utilisées pour la mise en place de la mesure I-V et pour l'expérience de mesure de la résistance *in-situ* d'une fibre de NTC soumise à une compression mécanique quasi-uniaxiale (cf. Section 3.3.2).

3. pour une intensité de $1 \mu A$ on aura une résolution de $50 pA$ avec une précision de mesure de $0.025\% + 400 pA$

2.4.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres de NTC ont été déterminées au moyen de la machine de traction Linkam TST350 (*cf.* Section 4.2.3). Chaque fibre testée a été montée sur un gabarit en papier fendu en son centre suivant la procédure décrite par les protocoles ISO et ASTM [18, 19] dédiée aux essais en traction de fibres unitaires de type fibre de carbone (*cf.* Section 4.2.5). Ces essais (machine, protocole et résultats) sont présentés de manière plus détaillée au Chapitre IV de ce manuscrit où une étude sur le comportement en traction des fibres de NTC a été conduite. Nous ne donnons ici qu'un résumé des valeurs obtenues au cours de cette étude sur les fibres non traitées issues des bobines B, C, D et F (*cf.* Tableau 2.1). Celles-ci ont montré des résistances à la rupture comprises entre 250 et 450 MPa pour des déformations comprises entre 2,1% et 6,5%. Nous obtenons pour le module d'Young des valeurs avec une grande dispersion qui s'observe au sein de toutes les bobines. Les valeurs sont comprises dans un intervalle de 2 à 51 GPa. La Figure 2.17 représente deux courbes de contrainte-déformation jusqu'à rupture de la fibre de NTC pour deux fibres issues de la bobine B (*cf.* Tableau 2.1).

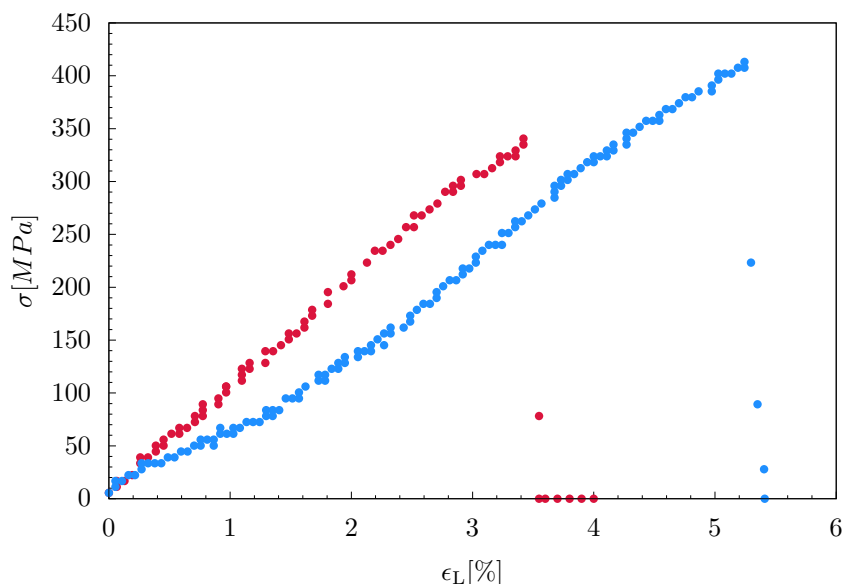


Figure 2.17: Courbes rationnelles de contrainte-déformation de plusieurs fibres de NTC unitaires issues de la bobine B.

2.4.3 Propriétés vibrationnelles : spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire d'une solution ou d'un matériau [20]. Elle constitue un outil puissant pour l'étude structurale des matériaux à base de carbone car sensible aux structures cristallines mais également aux structures moléculaires de la matière amorphe. Elle est ainsi adaptée à l'étude de la cristallinité, des contraintes et des propriétés électroniques. Elle exploite le phénomène de diffusion inélastique de la lumière par les matériaux qui y sont exposés. Sous l'effet d'un rayonnement monochromatique de fréquence connue, l'échantillon va diffuser une très faible partie de la lumière sous effet Raman. En ramenant la fréquence du rayonnement incident ν_0 à 0, la modification

de l'énergie lors de la diffusion Raman peut être représentée à travers le décalage en nombre d'onde ν_{vib} (cm^{-1}), appelée décalage Raman. Dans un spectre Raman, la position des bandes (cm^{-1}) correspond alors aux fréquences de vibrations caractéristiques des assemblages atomiques. L'intensité de ces bandes est exprimée en unité arbitraire (u.a.).

Mis en évidence par les travaux pionniers de Tuinstra et Koenig en 1970 [21], les spectres Raman des matériaux carbonés polyaromatiques sont principalement caractérisés par les pics D et G. Contrairement au spectre des nanotubes mono-parois, le spectre des nanotubes multi-parois se rapproche de celui du graphite et celui des fibres de carbone [22, 23, 24, 25, 26]. Le diamètre externe typique d'un nanotube multi-paroi est généralement très large et leur méthode de production induit un nombre de défauts certains notamment ceux produits par méthode CVD [27].

Toutes les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Raman Labram HR Evolution (Horiba Scientific), avec une longueur d'onde d'excitation dans le vert à 532 nm. Deux réseaux ont été utilisés : l'un de 1800 traits/mm pour les études de caractérisation des fibres ; et l'autre de 600 traits/mm pour les études *in situ* en compression et en traction dont l'intérêt réside principalement dans le déplacement relatif de la position des pics Raman sous l'effet d'une contrainte. Ils donnent respectivement des résolutions spectrales de 0,5 à 1,2 cm^{-1} et de 1,8 à 3,5 cm^{-1} . La résolution spatiale est de 0,6 μm en latéral et de 1,5 μm en axial. La Figure 2.18 représente un spectre Raman caractéristique des liaisons C-C présentes dans les fibres de NTC utilisées dans notre étude. Plusieurs bandes caractéristiques de vibrations à un phonon et à deux phonons peuvent être observées sur les spectres Raman des MWNT [28, 29, 30, 31].

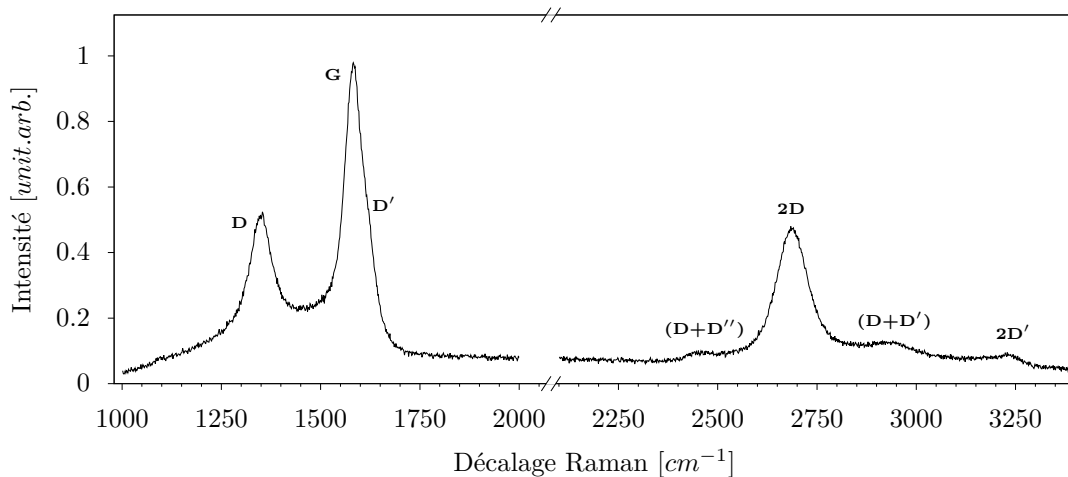


Figure 2.18: Spectre Raman caractéristique d'une fibre de NTC non traitée excitée par une longueur d'onde de $\lambda = 532$ nm. L'abscisse représente le décalage Raman par rapport à l'énergie du photon incident.

La première bande située en dessous des 500 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations atomiques des atomes de carbone dans la direction radiale des tubes. Ces vibrations sont appelées vibrations RBM pour Radial Breathing Modes [28]. Leur observation dépend grandement du diamètre des nanotubes. C'est pourquoi, facilement observable dans le spectre des mono-parois, elles sont difficilement observées dans la plupart des nanotubes multi-parois. Un petit diamètre interne ainsi que des conditions de résonance adéquates peuvent néanmoins permettre leur apparition [27, 32].

La seconde située vers les 1580 cm^{-1} correspond au mode de vibration tangentielle du centre de zone des atomes de carbone, les uns contre les autres dans le plan des couches. Elle est nommée la bande G (*i.e.* « Graphite ») en référence au mode de vibration dans le graphite à 1582 cm^{-1} . De part la morphologie des nanotubes, cette bande est formée par deux pics G^+ et G^- . Les vibrations des atomes le long de l'axe du tube correspondent ainsi au pic G^+ , tandis que les vibrations des atomes selon la circonférence du tube correspondent au pic G^- . Dans les SWCNT, ces pics sont bien distincts contrairement au MWCNT où il y a un recouvrement des deux [28, 29].

Proche de ce pic, une autre bande caractéristique des NTC est observée autour de 1350 cm^{-1} . Appelée bande D pour « Désordre » (*i.e.* « Default »), elle constitue une vibration du second ordre et représente les défauts dans le réseau graphitique à la surface des NTC. Ces défauts peuvent avoir plusieurs origines : la présence d'hétéro-atomes, de lacunes, de pentagones ou d'heptagones, *etc.* [28]. Un deuxième pic que l'on attribue également aux processus d'un phonon avec les défauts du réseau est situé proche du pic G (*i.e.* épaulement) autour de 1610 cm^{-1} . Celle-ci a ainsi été nommée D' [33].

Aux ordres supérieurs, les bandes 2D (ou G'^4) située vers les 2680 cm^{-1} , $2D'$ située vers les 3250 cm^{-1} , et $D + D''$ située vers les 2450 cm^{-1} sont attribuées aux processus à deux phonons en l'absence de défauts. Celles-ci sont des harmoniques des bandes caractéristiques du premier ordre. Enfin, il existe des processus Raman supplémentaires à deux phonons rendus possibles par la présence de défauts dont le pic le plus important, nommé $D + D'$, se situe autour de 2950 cm^{-1} .

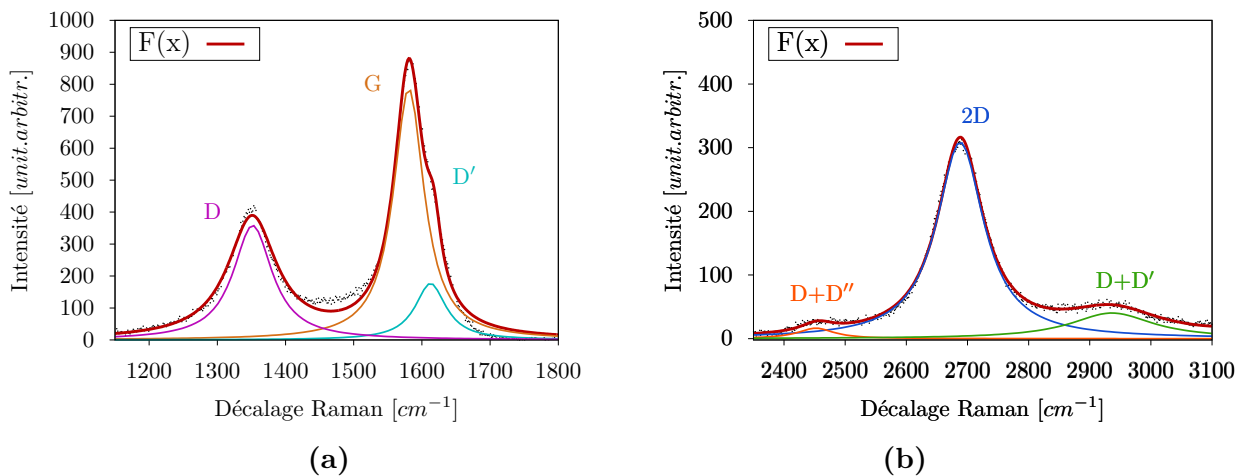


Figure 2.19: Déconvolution des pics caractéristiques du spectre Raman d'une fibre de nanotubes de carbone, pour les pics à un phonon (a) et pour les pics à deux phonons (b). L'ajustement des données est montré en rouge.

Dans cette étude, les positions des pics ω_G et ω_{2D} et les largeurs de bandes $\Delta\omega$ associées ont été extraites depuis la déconvolution des pics caractéristiques par des fonctions lorentziennes (*cf.* Figure 2.19).

4. Initialement appelé G' , celle-ci n'a cependant rien à voir avec une harmonique de la bande G, que ce soit en terme de symétrie, en terme de branche de phonon, ou en terme de processus Raman.

2.5 Conclusion

Lors de cette étude, la méthode de dépôt catalytique chimique en phase vapeur assistée par filament chaud (HF-CVD) a permis d'élaborer des tapis verticaux de NTC filables, avec une faible concentration en catalyseurs ferriques et en carbones amorphes ($< 1wt\%$). Cette méthode simple et rapide produit néanmoins une population de MWNT dispersées où la distribution des diamètres externes mesurés a une médiane de 7,5 nm pour un nombre de parois médian entre 5 et 6. La longueur des nanotubes des fibres utilisées est comprise entre 165 et 255 μm . Celle-ci constitue une condition nécessaire dans l'élaboration des fibres produites selon le procédé employé au CEA. Néanmoins, bien que des fenêtres dans le procédé de croissance se dessinent plus finement (*i.e.* temps de vie du catalyseur ferrique, débit des gaz, densité et hauteur des tapis, *etc.*), et que le degré d'enchevêtrement des NTC entre eux constitue un facteur déterminant (*i.e.* dans notre cas un mécanisme par les extrémités des NTC), il reste encore difficile de conclure sur les mécanismes décisifs du filage des tapis de NTC. Plusieurs pistes demandent à être explorées afin d'appréhender les phénomènes physiques mis en jeu dans la cohésion des NTC entre eux.

Les fibres élaborées ayant montré une hétérogénéité de structure, nous avons caractérisé celles-ci avant et après les différents traitements, quand cela nous était possible, afin de déterminer leurs propriétés de structures (diamètre), électriques, mécaniques et également vibrationnelles. Une mesure systématique du diamètre des fibres a pu être mise en place au moyen d'un programme python de traitement d'images de microscopie optique. Celui-ci permet d'analyser avec précision le diamètre moyen des fibres de taille micrométrique afin d'apprécier la variation de celui-ci (en déterminant l'incertitude sur un grand nombre de mesures). Les valeurs de la résistivité intrinsèque des fibres de NTC ont pu être mesurées au moyen de la méthode TLM soustrayant la résistance de contact inhérente à la mesure de ces objets.

Enfin, les premières images des expériences menées au synchrotron d'une fibre filée ont pu être présentées donnant une cartographie de la densité électronique d'une fibre de NTC et une appréciation qualitative de la répartition de la porosité en son sein. La reconstruction des volumes tomographiques collectés pourrait donner une première quantification de la porosité macroscopique (*i.e.* pores de diamètres supérieurs à 50 nm) dans les fibres filées. Les informations sur la répartition, la distribution en tailles et la morphologie des pores pourraient également être obtenues. La reconstruction du volume des projections collectées en fluorescence permettra de déterminer la composition chimique des éléments présents dans la fibre (*i.e.* fer, silicium, *etc.*).

Tableau 2.2: Tableau récapitulatif des propriétés électriques, mécaniques et vibrationnelles obtenues pour l'ensemble des fibres de NTC non traitées de cette étude (*i.e.* bobines B à E).

$\varnothing_{\text{fibre}}$	θ_{torsion}	$\rho_{\text{densité}}^5$	ρ	σ	E	σ_{rupture}	$\epsilon_{\text{rupture}}$	I_D/I_G
[μm]	[$^\circ$]	[$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	[$\Omega\cdot\text{m}$]	[$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]	[GPa]	[MPa]	[%]	
10-21	17-38	0,47-0,73	$2,5\text{-}3,7\cdot 10^{-5}$	$2,7\text{-}4,0\cdot 10^4$	2-51	250-450	2,1-6,5	0,50-0,65

5. Les valeurs de densité ont été estimées à partir des valeurs obtenues par Miao [14] pour des fibres de NTC élaborées depuis un tapis de NTC en tenant compte de la seule valeur de densité collectée.

2.6 Bibliographie

- [1] J. Dijon, P.D. Szkutnik, A. Fournier, T. Goislard de Monsabert, H. Okuno, E. Quesnel, V. Muffato, E. De Vito, N. Bendiab, A. Bogner, and N. Bernier. How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition. *Carbon*, 48(13) :3953 – 3963, 2010.
- [2] N. Chiodarelli, A. Fournier, H. Okuno, and J. Dijon. Carbon nanotubes horizontal interconnects with end-bonded contacts, diameters down to 50nm and lengths up to 20 μ m. *Carbon*, 60 :139 – 145, 2013.
- [3] Yoann Dini, Jérôme Faure-Vincent, and Jean Dijon. How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays. *Carbon*, 144 :301 – 311, 2019.
- [4] Hélène Le Poche, Jean Dijon, and Thomas Goislard de Monsabert. Radio-frequency plasma system to selectively grow vertical field-aligned carbon nanofibers from a solid carbon source. *Carbon*, 45(15) :2904–2916, 2007.
- [5] Lorie David. *Cinétiques de croissance et performances électriques de tapis de nanotubes de carbone obtenus par une méthode de filaments chauds*. Theses, Université de Lyon, October 2019.
- [6] Chi P. Huynh and Stephen C. Hawkins. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests. *Carbon*, 48(4) :1105 – 1115, 2010.
- [7] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan. Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays. *Advanced Materials*, 18(12) :1505–1510, 2006.
- [8] Alexander A. Kuznetsov, Alexandre F. Fonseca, Ray H. Baughman, and Anvar A. Zakhidov. Structural model for dry-drawing of sheets and yarns from carbon nanotube forests. *ACS Nano*, 5(2) :985–993, 2011. PMID : 21294525.
- [9] Natnael Behabtu, Colin C. Young, Dmitri E. Tsentalovich, Olga Kleinerman, Xuan Wang, Anson W. K. Ma, E. Amram Bengio, Ron F. ter Waarbeek, Jorrit J. de Jong, Ron E. Hoogerwerf, Steven B. Fairchild, John B. Ferguson, Benji Maruyama, Junichiro Kono, Yeshayahu Talmon, Yachin Cohen, Marcin J. Otto, and Matteo Pasquali. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*, 339(6116) :182–186, 2013.
- [10] Martin Dierolf, Andreas Menzel, Pierre Thibault, Philipp Schneider, Cameron M. Kewish, Roger Wepf, Oliver Bunk, and Franz Pfeiffer. Ptychographic X-ray computed tomography at the nanoscale. *NATURE*, 467(7314) :436–U82, SEP 23 2010.
- [11] Ana Diaz, Pavel Trtik, Manuel Guizar-Sicairos, Andreas Menzel, Pierre Thibault, and Oliver Bunk. Quantitative x-ray phase nanotomography. *Phys. Rev. B*, 85 :020104, Jan 2012.

-
- [12] Julio Cesar da Silva and Andreas Menzel. Elementary signals in ptychography. *Opt. Express*, 23(26) :33812–33821, Dec 2015.
- [13] Qi Lu, Gayatri Keskar, Razvan Ciocan, Rahul Rao, Rakesh B. Mathur, Apparao M. Rao, and Lyndon L. Larcom. Determination of carbon nanotube density by gradient sedimentation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(48) :24371–24376, 2006. PMID : 17134189.
- [14] Menghe Miao. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*, 49(12) :3755–3761, 2011.
- [15] Bodo Plewinsky and Rainer Kamps. Sodium metatungstate, a new medium for binary and ternary density gradient centrifugation. *Die Makromolekulare Chemie : Macromolecular Chemistry and Physics*, 185(7) :1429–1439, 1984.
- [16] Leopoldo B Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2) :420–427, 1954.
- [17] FM Smits. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell System Technical Journal*, 37(3) :711–718, 1958.
- [18] ISO 11566 : 1996, Carbon fibre - Determination of the tensile properties of single-filament specimens. <https://www.iso.org/standard/19518.html>, 1996.
- [19] ASTM C1557-14, standard test method for tensile strength and young’s modulus of fibers. <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C1557>, 2008.
- [20] Jacques Barbillat, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhayé, Paul Dhamelin-court, and François Fillaut. Spectrométrie raman. *Techniques de l’ingénieur CND : méthodes surfaciques*, base documentaire : TIB586DUO.(ref. article : p2865), 1999.
- [21] F Tuinstra and JL Koenig. Characterization of graphite fiber surfaces with raman spectroscopy. *Journal of Composite Materials*, 4(4) :492–499, 1970.
- [22] P.C. Eklund, J.M. Holden, and R.A. Jishi. Vibrational modes of carbon nanotubes; spectroscopy and theory. *Carbon*, 33(7) :959 – 972, 1995. Nanotubes.
- [23] Wenzhi Li, Hao Zhang, Chaoying Wang, Yun Zhang, Liwen Xu, Ke Zhu, and Sishen Xie. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. *Applied Physics Letters*, 70(20) :2684–2686, 1997.
- [24] A. M. Rao, A. Jorio, M. A. Pimenta, M. S. S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Polarized raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :1820–1823, Feb 2000.
- [25] Erica Antunes, A.O. Lobo, Evaldo Corat, Vladimir Trava-Airoldi, Airton Martin, and Cintia Verissimo. Comparative study of first- and second-order raman spectra of mwcnt at visible and infrared laser excitation. *Carbon*, 44 :2202–2211, 09 2006.
- [26] H. M. Heise, R. Kuckuk, A. K. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, and B. P. Asthana. Characterisation of carbonaceous materials using raman spectroscopy : a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(3) :344–353, 2009.

-
- [27] X. Zhao, Y. Ando, L.-C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, and R. Saito. Characteristic raman spectra of multiwalled carbon nanotubes. *Physica B : Condensed Matter*, 323(1) :265 – 266, 2002. Proceedings of the Tsukuba Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of the 10th Anniversary of its Discovery.
- [28] A Jorio, M A Pimenta, A G Souza Filho, R Saito, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonance raman scattering. *New Journal of Physics*, 5 :139–139, oct 2003.
- [29] S Costa, E Borowiak-Palen, M Kruszynska, A Bachmatiuk, and RJ Kalenczuk. Characterization of carbon nanotubes by raman spectroscopy. *Materials Science-Poland*, 26(2) :433–441, 2008.
- [30] Andrea Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8 :235–46, 04 2013.
- [31] L. Bokobza and J. Zhang. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *Express Polymer Letters*, 6(7) :601 – 608, July 2012.
- [32] J. M. Benoit, J. P. Buisson, O. Chauvet, C. Godon, and S. Lefrant. Low-frequency raman studies of multiwalled carbon nanotubes : Experiments and theory. *Phys. Rev. B*, 66 :073417, Aug 2002.
- [33] Yasushi Kawashima and Gen Katagiri. Fundamentals, overtones, and combinations in the raman spectrum of graphite. *Phys. Rev. B*, 52 :10053–10059, Oct 1995.

Chapitre 3

Etude de l'effet de la compression mécanique sur les propriétés électriques des fibres de nanotubes de carbone

Sommaire

3.1	Introduction	67
3.2	Systèmes sous hautes pressions	72
3.2.1	Presses isostatiques à froid	72
3.2.2	Presse Paris-Edimbourg	75
3.2.3	Presse « Belt »	76
3.2.4	Cellule à enclumes de saphir	78
3.3	Résultats des études en compression des fibres	80
3.3.1	Effet de la pression sur les propriétés géométriques	81
3.3.2	Effet de la pression sur les propriétés électriques	84
3.3.3	Propriétés vibrationnelles des fibres de NTC comprimées	88
3.4	Conclusion	93
3.5	Bibliographie	95

3.1 Introduction

Comme nous avons pu le voir aux chapitres précédents, les fibres de nanotubes de carbone n'ont pas encore atteint la conductivité électrique, ni les propriétés mécaniques prédites théoriquement, et s'éloignent de plusieurs ordres de grandeurs des propriétés attestées du NTC individuel ou de ses sous-ensembles (*i.e.* fagots ou faisceaux de NTC - « bundle » dans la littérature). En effet, les fibres de NTC sont des micro-structures (en référence à leur diamètre microscopique) généralement très poreuses, avec un mauvais alignement des NTC et où la présence de défauts structuraux peut être très importante [1, 2, 3]. Ces paramètres, variables selon le procédé de filage utilisé, constituent des facteurs importants qui influencent les performances des fibres.

Dans cette partie, l'attention est portée plus particulièrement sur un de ces paramètres, la porosité. L'hypothèse est qu'à l'échelle nanoscopique les nanotubes, impliqués dans le transport électrique de la fibre, se voient « limités » par des espaces vides qui peuvent constituer des barrières de potentiels très importantes selon la taille des pores. Une grande partie des chemins ou canaux de conduction tout au long de la fibre se trouve alors « rompue » de part les faibles zones de contacts inter-tubes au sein d'un faisceau et entre les faisceaux. Ainsi à l'échelle macroscopique, la fibre de NTC voit sa résistance augmenter. Par conséquent, la densification des fibres de NTC permettrait d'obtenir une structure plus compacte et un meilleur alignement des NTC. En effet, l'interaction de *Van der Waals*, présente au sein de la fibre, dépend fortement de la zone de contact entre les nanotubes. La densification des fibres pourrait alors réduire les distances inter-tubes et améliorerait les surfaces de contact, entraînant une interaction de *Van der Waals* accrue. Ces structures très denses auraient donc une interaction de *Van der Waals* plus forte entre les faisceaux de NTC, améliorant les performances de la fibre [3, 4, 5].

Dans la littérature, plusieurs études ont été menées sur la densification des fibres et les effets sur ses propriétés électriques et mécaniques. Ces études de densification peuvent être dissociées selon la méthode d'élaboration des fibres. Deux voies principales se dessinent. La première concerne la densification des fibres élaborées par voie humide, intrinsèque à leur fabrication, et dont l'étude est portée principalement sur la constitution des bains coagulants. Néanmoins, des traitements de densification en aval de l'élaboration ont également été réalisés. La seconde concerne la densification des fibres élaborées par voie sèche, soit les fibres filées depuis un tapis de NTC, soit celles filées directement à partir de la zone réactionnelle (CCVD).

Pour les traitements de densification des fibres élaborées par voie humide, l'étude menée par Vigolo *et al.* [6] a montré une amélioration de l'alignement des nanotubes au sein de fibres composites de NTC mono-parois et de polymère (SWNT/PVA). Les fibres filées sont alors replongées dans un solvant (composé d'un mélange d'eau, d'acétone et d'acétonitrile) qui s'infiltre dans leurs structures et les gonfle. Celles-ci sont ensuite retirées pour être séchées à la verticale où un poids est attaché à leur extrémité, faisant office d'une charge de traction. Les fibres ainsi traitées peuvent être étirées jusqu'à 160% avec un alignement, une résistance à la traction et une rigidité nettement améliorés. Parallèlement à ces travaux, Miaudet *et al.* [7] ont présenté un traitement d'étirage à chaud du même type de fibres où la dilatation de celles-ci permet également leurs extensions sous charge. Les chaînes de NTC et PVA ont alors un meilleur alignement qui a pour conséquence

d'améliorer les propriétés mécaniques de ces fibres, avec notamment une résistance à la traction qui passe de 1,4 GPa à 1,8 GPa.

En ce qui concerne la densification des fibres élaborées par voie sèche, les fibres peuvent être densifiées en appliquant une force mécanique dans leur direction latérale. Pour ces fibres, les méthodes utilisées peuvent également être subdivisées en deux approches : celles dites de « manière indirecte » qui interviennent lors de l'élaboration de la fibre (telles que la torsion [1, 8], le passage dans une filière [9] ou un système d'alignement sous tension [10], et le mouillage dans un solvant [11]); et celles dites de « manière directe » qui interviennent sur la fibre déjà formée (telles que la torsion [12] et la compression mécanique [13]).

Les études de densification de « manière indirecte » sont plus nombreuses. Dans leur grande majorité, elles traitent principalement de densification par torsion mécanique [1, 14, 8, 15]. La torsion est appliquée autour de l'axe de filage de la fibre, afin de venir comprimer la couronne extérieure de la fibre plus poreuse. L'étude de Miao [16] sur l'effet de la variation du degré de la torsion des fibres, élaborées à partir d'un tapis de NTC, a montré une diminution du volume des fibres liée à une augmentation de la conductivité absolue. Celui-ci rapporte que les fibres avec un angle de torsion d'environ 20° (correspondant à 5000 tr.min^{-1}) possèdent une conductivité de 300 S.cm^{-1} , une résistance à la traction de 450 MPa pour une déformation d'environ 4%, contre une conductivité de 50 S.cm^{-1} et une résistance à la traction de 40 MPa à 4% de déformation, pour les fibres peu torsadées (d'un angle d'environ 2°). À une torsion extrême de 37° (soit $20000 \text{ tr.min}^{-1}$), la conductivité électrique est maximale à 700 S.cm^{-1} mais cela au détriment de ses propriétés mécaniques qui diminuent. Pour autant, les résultats sur la conductivité spécifique (*i.e.* la conductivité divisée par la densité de la fibre σ/ρ) suggèrent que la torsion n'améliore pas les propriétés électriques des fibres et ainsi que le nombre de connexions dans la fibre n'augmente pas. Parallèlement, l'étude de Zhang *et al.* [14] apporte également une conclusion dans ce sens. Les fibres torsadées présentent néanmoins un meilleur transfert de charge dû aux rapprochements des fibres et s'en trouvent renforcées [8].

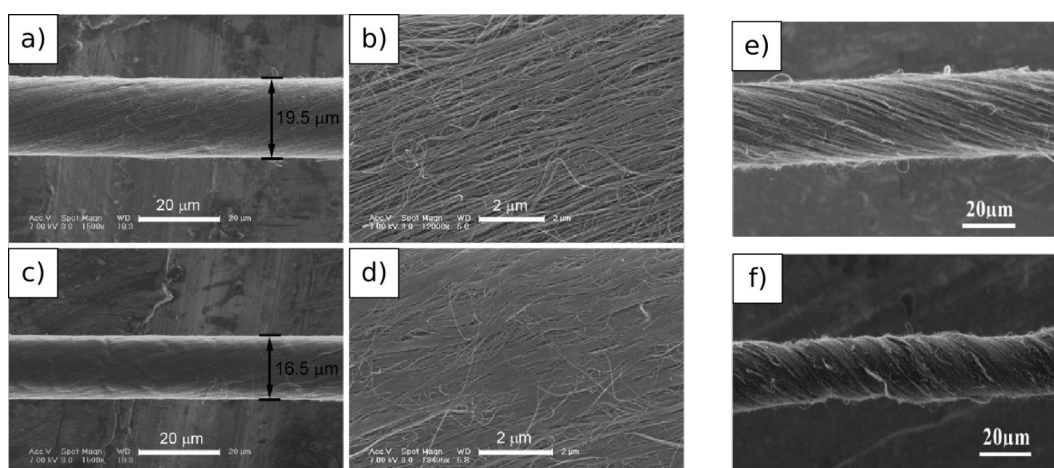


Figure 3.1: Images de microscopie électronique à balayage de fibres de NTC densifiées par un liquide et par application d'une torsion. Les images MEB de la fibre torsadée a) avant et c) après densification par acétone. Les faisceaux de NTC à la surface de la fibre sont alors plus compacts après densification par acétone d) qu'avant celle-ci b) [17]. Les images MEB de fibres e) avant et f) après application d'une torsion [16].

3.1. INTRODUCTION

Enfin, la densification liquide est réalisée au moyen de solvants organiques tels que l'eau, l'alcool et l'acétone qui mouillent les fagots de NTC et les rassemblent lors de l'évaporation. Ce sont les forces capillaires qui permettent le rapprochement entre les tubes pour des pressions de quelques mégapascals¹ [11]. L'acétone montre le meilleur rétrécissement avec une réduction du volume de 15 à 24% et des propriétés mécaniques nettement améliorées de 15 à 40%. Cependant, les conductivités électriques ne sont que timidement améliorées avec des valeurs de $1,9.10^3 \text{ S.cm}^{-1}$, pour une fibre de $35 \mu\text{m}$ de diamètre, à $\sim 1,1.10^3 \text{ S.cm}^{-1}$, pour des fibres d'un diamètre inférieur à $20 \mu\text{m}$ [17].

Les études de densification de « manière directe » moins nombreuses sont considérées néanmoins très prometteuses. Ici, les forces mises en jeu peuvent être plus importantes et sont directement appliquées à la fibre filée. Par exemple, Wang *et al.* [13] ont densifié les fibres de NTC par un laminage sous pression qui a eu comme effet d'optimiser les propriétés mécaniques et électriques des fibres de plus d'un ordre de grandeur (*cf.* Figure 3.2).

Ces fibres ont ainsi des résistances à la traction de 3,76–5,53 GPa, très élevées pour ce type de fibre, et des conductivités électriques comprises entre $(1,82\text{-}2,24).10^4 \text{ S.cm}^{-1}$.

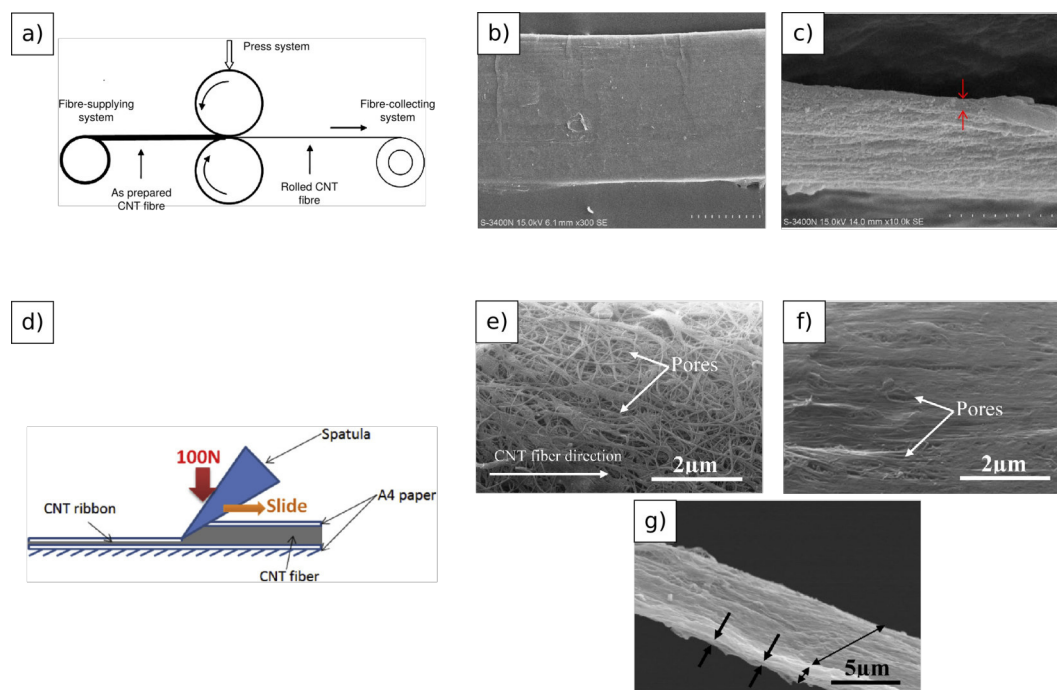


Figure 3.2: Représentation schématique des méthodes de densification utilisant une compression mécanique au moyen d'un système de pression par roulement a) et utilisant une spatule d). Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) montrent l'effet du traitement sur la structure des fibres : b) et c) après compression par roulement [13]; f) et g) après compression d'une spatule [19]. L'image MEB en e) représente la fibre non densifiée.

D'autres méthodes où les fibres sont tirées à travers des filières ou écrasées entre deux feuilles de papier à l'aide d'une spatule [19] ont également été utilisées. Notamment, celle de Miao *et al.* [20] qui s'inspirent d'une méthode traditionnelle pour la confection des textiles en faisant usage d'une calandre à friction pour densifier ses fibres.

1. $\Delta P = \frac{\gamma}{r}$ où γ est la tension de surface du liquide en mN.m^{-1} et r est la séparation entre deux tubes adjacents [18]. La distance entre les tubes est considérée entre 50 et 200 nm. Pour l'acétone ($\gamma = 23,7 \text{ mN}$), la pression ΔP est alors comprise entre 0,18 et 0,47 mN.

Enfin, la méthode de densification employant une spatule a été appliquée sur des fibres élaborées directement à partir d'un aérogel qui ont montrées une réduction de 90% de leur section transversale ainsi qu'une amélioration des propriétés électriques de 1657 S.cm^{-1} à $12\,000 \text{ S.cm}^{-1}$ (*cf.* Figure 3.2) [19]. Néanmoins, ces techniques de densification modifient la morphologie de la fibre, passant d'un cylindre à une fibre rectangulaire, et peuvent endommager les nanotubes à sa surface. Bien que ces conductivités électriques soient d'un ordre de grandeur inférieur à celle du cuivre ou de l'aluminium, ces valeurs restent encourageantes.

Motivés par ces résultats prometteurs, nous avons voulu étudier l'effet d'une compression mécanique plus extrême des fibres, tout en conservant leur géométrie cylindrique, en appliquant des pressions de l'ordre du mégapascal jusqu'au gigapascal. Ces méthodes permettent également d'éviter tout dopage des fibres de NTC (comme c'est le cas dans l'utilisation de solvants ou d'acides [21]) et ainsi d'éclaircir les effets de la densification seule. Enfin, ces méthodes s'inscrivent dans une démarche moins coûteuse et plus écologique que celles utilisant des acides.

Les travaux menés sur la densification par compression mécanique de fibres exclusivement composées de nanotubes de carbone sont exposés en deux temps.

Dans un premier temps, les différents dispositifs de mise sous pression utilisés dans cette étude sont introduits. Initialement employés pour la compression de poudres, de pastilles ou de monocristaux, un développement technique a du être pensé pour adapter ces dispositifs aux dimensions micrométriques, à la forme et à la nature de la fibre, avec pour souci d'induire une densification la plus optimale possible, sans dégradation de l'objet.

Dans un second temps, les résultats obtenus avec les systèmes d'autoclaves qui permettent d'appliquer des pressions jusqu'à 0,4 GPa, en condition isostatique, sont exposés. Au-delà de ces pressions, ce sont les presses gros volumes à composante principale uniaxiale (type « Belt » et « Paris-Edimbourg ») qui ont été utilisées dans le but de densifier à l'extrême la fibre, induisant des pressions de quelques gigapascals. Enfin, une étude par spectroscopie Raman *in situ* d'une fibre sous pression quasi-isostatique a été menée au moyen d'une cellule à enclume de saphir (SAC).

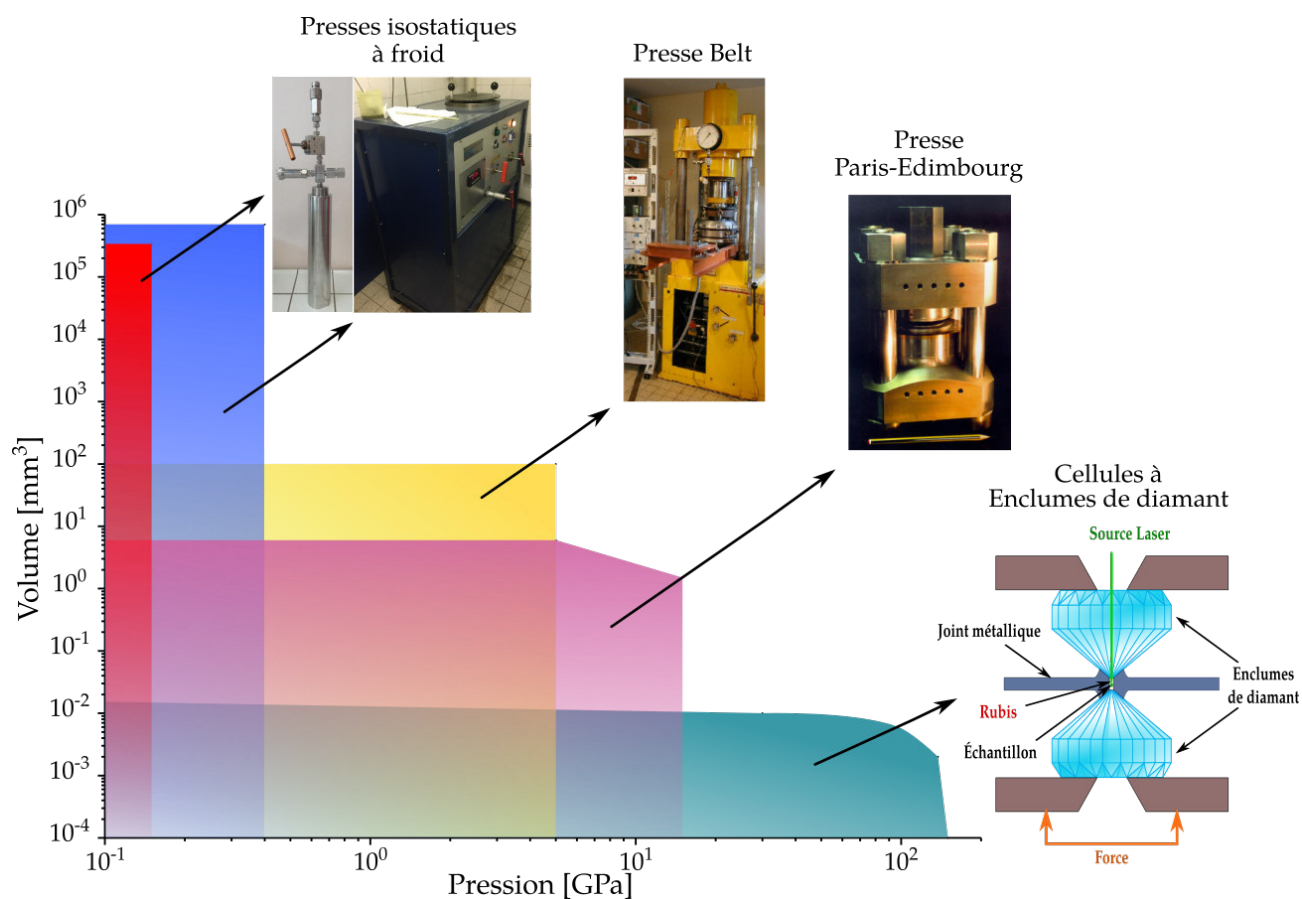


Figure 3.3: Dispositifs expérimentaux de hautes pressions utilisés pour la densification des fibres de nanotube de carbone. Ils sont représentés par le volume de l'échantillon en fonction de la gamme de pression possible.

3.2 Systèmes sous hautes pressions

Historiquement utilisées sur des échantillons de type céramiques ou poudres, les expériences sous hautes pressions ont dû être adaptées à la morphologie « cylindrique » des fibres. Ainsi, le défi était d'appliquer une pression la plus uniforme possible tout en protégeant la fibre plongée nécessairement dans un milieu transmetteur de pression (MTP). Tout d'abord, cela permet d'éviter tout risque d'infiltration de nouveaux éléments chimiques qui auraient pu soit doper, soit dégrader ses propriétés électriques et mécaniques. Puis, la fibre nue se serait désagrégée sous l'effet des pressions importantes mises en jeu. Chaque dispositif a donc été adapté pour remplir les conditions énoncées. La Figure 3.3 présente la gamme des pressions permises des différents systèmes utilisés en fonction de leur volume expérimental.

Les premiers systèmes de pression exploités sont les presses isostatiques à froid (*i.e.* autoclaves). Utilisant un milieu transmetteur de pression (MTP) liquide, celles-ci permettaient une application en conditions très isostatiques de la pression aux fibres. De plus, les volumes expérimentaux permis avaient pour avantage de densifier plusieurs échantillons de fibres de longueurs millimétriques pour une seule montée en pression. Cependant, ces systèmes isostatiques trouvent une limitation dans la montée de pression à 0,4 GPa. Ainsi, pour pouvoir monter jusqu'à quelques gigapascals, nous avons recouru à la presse gros volume « Belt » qui permet d'appliquer des conditions quasi-isostatiques avec néanmoins une forte composante uni-axiale de la pression. Pour ce dispositif, la taille et le nombre des échantillons traités étaient limités. Aussi, il a été nécessaire de réfléchir au choix d'un MTP et à une nouvelle protection de la fibre. Enfin, pour atteindre des pressions plus importantes, un essai en cellule à enclumes de diamant a été réalisé à 10 GPa. Des essais menés avec une autre presse gros volume, la presse « Paris-Edimbourg », et la cellule à enclumes de saphir ont également été réalisés afin d'étudier *in-situ* le comportement de la résistance électrique et des propriétés vibrationnelles des fibres sous compression.

3.2.1 Presses isostatiques à froid

Description des presses à milieu transmetteur de pression liquide

L'autoclave utilisée au laboratoire de géologie de Lyon (LGL), sous la direction d'Hervé Cardon, est conçue initialement pour étudier l'effet de la pression et de la température sur l'adsorption des nucléotides [22]. Celle-ci d'un volume interne de 0,3 dm³ peut atteindre une pression maximale de 0,14 GPa. Sa mise sous pression est réalisée à l'aide d'une pompe à cabestan. Le milieu transmetteur de pression est l'eau pure. Celle-ci est pressurisée pour ensuite être injectée progressivement dans l'incubateur au moyen d'un système de vannes en série. Deux capteurs de pressions sont placés pour l'un, au niveau de la vanne de sortie du compartiment de mise sous pression (piston/cabestan) et pour l'autre, au niveau de la vanne d'entrée de l'autoclave (*cf.* Figure 3.4). Les échantillons sont placés dans un panier disposé au centre de la cuve. L'étanchéité de l'autoclave se fait lors de la mise sous pression. Une pièce métallique, un joint et une pièce en cuivre sont empilés avant fermeture de l'autoclave. Un disque de rupture (de 0,15 GPa) assure la sécurité du système.

3.2. SYSTÈMES SOUS HAUTES PRESSIONS

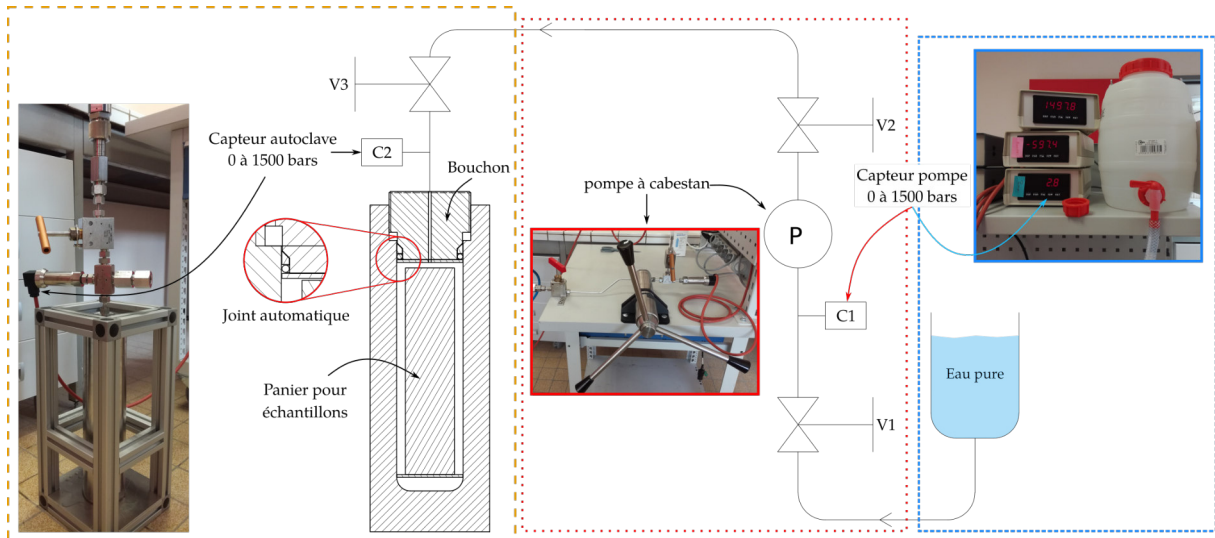


Figure 3.4: Photographies et représentation schématique du système d'autoclave utilisée pour les montées en pression à 0,10 et 0,15 GPa.

Le second dispositif de compression utilisé est une presse isostatique à froid pouvant atteindre une pression de 0,40 GPa pour un volume interne de 0,7 dm³. Le milieu transmetteur de pression est cette fois-ci l'huile (Rénol extra). La mise sous pression fonctionne également avec un système de pompe hydraulique et de vannes qui permet une montée en pression progressive (*cf.* Figure 3.5).

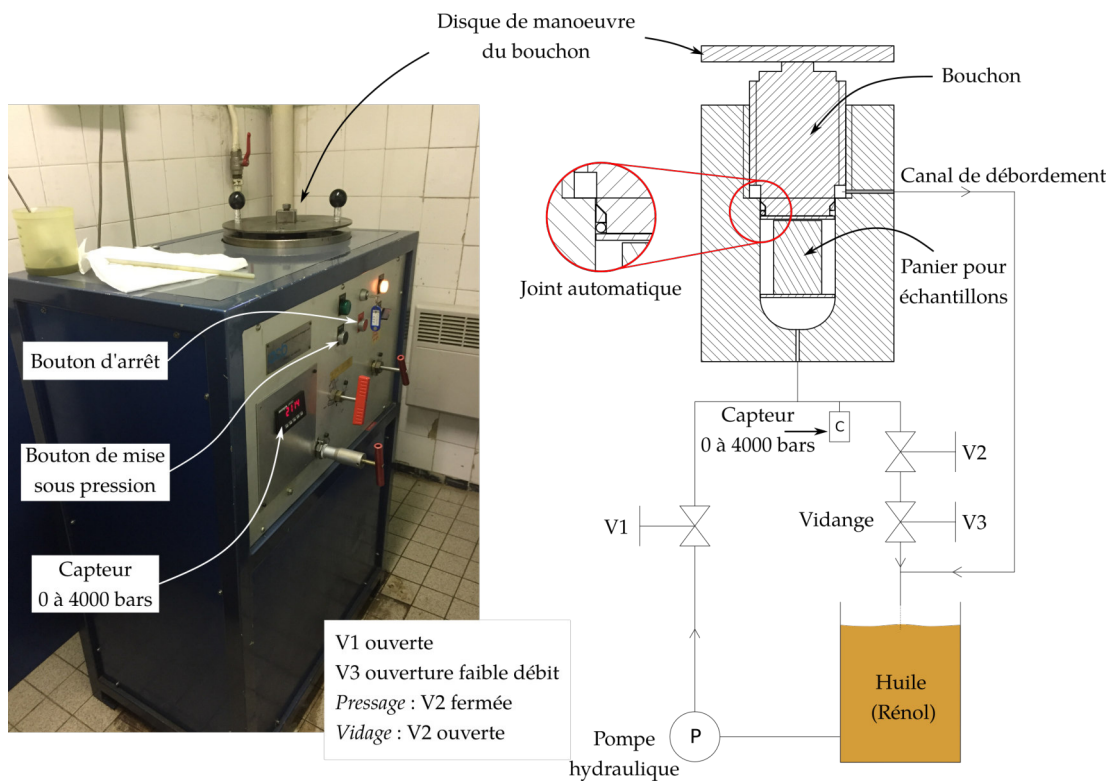


Figure 3.5: Photographie et représentation schématique du système d'autoclave utilisée pour les montées en pression à 0,36 GPa.

Préparation des échantillons

Dans la mesure où ces systèmes de pression utilisent des milieux transmetteurs liquides, les fibres, poreuses, réclamaient une protection. La gaine se devait d'être : souple et lisse, pour que la pression lui soit transmise de manière la plus isostatique possible et conserver la forme cylindrique ; hermétique et neutre chimiquement sous pression, pour éviter toute intrusion du MTP et/ou contaminer la fibre, mais également pour maintenir le vide primaire réalisé dans la gaine avant fermeture ; et suffisamment grande, pour placer une fibre de quelques centimètres de longueur, nécessaire à la mesure ultérieure de sa conductivité électrique et pour permettre la fermeture de la gaine. Le choix d'une gaine appropriée a ainsi nécessité plusieurs essais (*cf.* Figure 3.6). Dans chaque gaine, une fibre de NTC de 2 à 4 cm de long est fixée par l'une de ses extrémités, à l'aide d'une super-colle cyanoacrylique. Cette opération est nécessaire afin de réaliser un vide primaire dans la gaine et ainsi ne pas aspirer la fibre. La mise sous vide a pour rôle de permettre une meilleure transmission de la pression à la fibre. La gaine est ensuite scellée. Le système « gaine+fibre » est appelé échantillon par la suite.

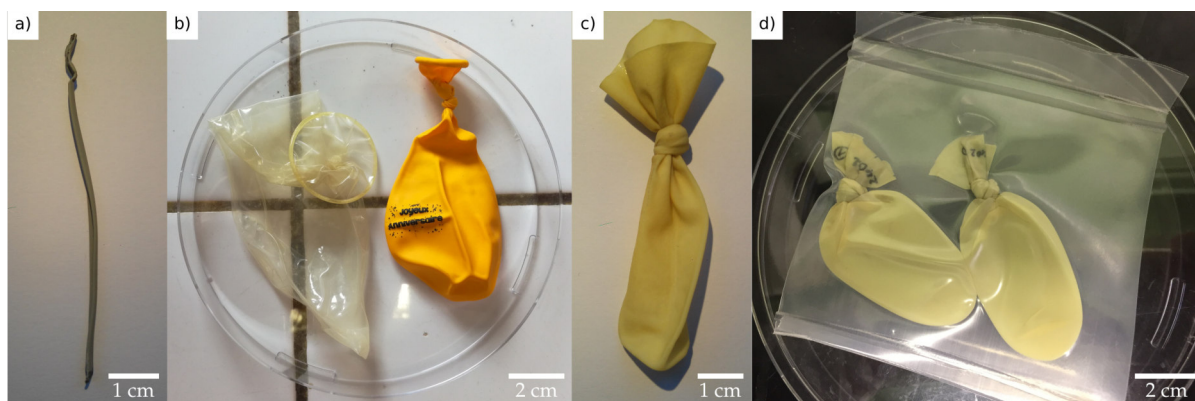


Figure 3.6: Photographies des différentes gaines utilisées dans les expériences de densification par autoclave. Les échantillons-types montés avec a) une gaine thermorétractable, b) une gaine « préservatif » et une gaine « ballon de baudruche », c) une gaine « doigt de gant » et d) deux gaines « doigt de gant » contenues dans une poche de PVC refermée sous vide.

Les essais ont porté :

- en premier, sur une gaine thermo-rétractable à paroi fine, de 80 mm de longueur et 0,55 mm d'épaisseur, flexible, fabriquée en polyoléfine réticulée, d'un rapport 3 :1, de diamètre initial 1,5 mm (marque HellermannTyton). Cette gaine n'a pas été retenue car en se rétractant sous l'effet de la chaleur, elle perdait de sa souplesse et la fibre s'imprégnait dans la gaine ;
- en second, sur une gaine « préservatif classic » en latex de caoutchoux naturel avec lubrifiant, de 202 mm de longueur et 0,065 mm d'épaisseur (marque Durex). Les préservatifs ont été lavés pendant 15 minutes, pour l'un, dans un mélange d'eau et d'éthanol à 96% aux ultrasons, et pour l'autre, uniquement dans un bain d'éthanol à 96% aux ultrasons. Dans les deux cas, les essais n'ont pas été concluants. Les deux parois du préservatif restaient collées l'une à l'autre, ce qui endommageait la fibre qui s'effiloçait ou se cassait lors de l'extraction ;
- en troisième lieu, sur une gaine « ballon de baudruche » en latex coloré, de 90 mm de longueur et 0,25 mm d'épaisseur (du commerce). Lors de cet essai, un changement

de diamètre des fibres traitées a été observé. Pour autant cette gaine a été retirée de l'étude, dans la mesure où le pigment (pouvant être un composé organique ou inorganique) ajouté au latex liquide pour donner la couleur du ballon n'était pas référencé et l'épaisseur était également trop importante ;

- et enfin sur une gaine « doigt de gant » en latex non poudré, de 8 mm de longueur et 0,18 mm d'épaisseur, provenant de gant de laboratoire. Cette gaine a été retenue pour les tests en autoclave car les premiers tests montraient un maintien du vide primaire, une extraction simple sans endommagement de la fibre, et un effet de la pression sur celle-ci.

Plusieurs fibres de NTC issues de différentes bobines ont été densifiées à des pressions de 0,1, 0,15 et 0,36 GPa. Après avoir sélectionné la gaine en latex des gants de laboratoire, 28 échantillons types ont été réalisés dont 20 fibres étaient issues de la bobine A, 4 fibres étaient issues de la bobine B et 4 autres de la bobine C (*cf.* Tableau 2.1). Pour le deuxième type d'autoclave, une double gaine a été utilisée : les échantillons sont placés dans une poche en PVC, scellée sous vide, afin d'éviter toute infiltration de l'huile (MTP). L'étude des effets de la pression sur la morphologie de la fibre (*i.e.* mesure du diamètre) a été effectuée au moyen de 17 fibres issues de la bobine A, 3 fibres issues de la bobine B et 3 autres issues de la bobine C. Elles ont ainsi été photographiées avant et après le traitement sous pression, sous un microscope optique utilisant deux grossissements x10 et x50 d'une résolution de 1,04 px/ μm et de 5,283 px/ μm respectivement. Le nombre d'images collectées pour une fibre est compris entre 20 et 100 images en fonction de la longueur de celle-ci. Les échantillons ont tous été comprimés à température ambiante pendant 30 minutes. Les propriétés électriques de la totalité des 28 échantillons de fibres densifiées ont été mesurées en 4-pointes (*cf.* Section 2.4.1).

3.2.2 Presse Paris-Edimbourg

La presse

Depuis sa conception et son développement au Département des Hautes Pression de Paris VI et au laboratoire de Physique des Milieux Condensés, en collaboration avec l'Université d'Edimbourg (R.-U.), la presse a connu de nombreuses évolutions [23]. Couplée aux enclumes développées au laboratoire ILM en collaboration avec l'ESRF, elle peut atteindre des pressions jusqu'à 15 GPa sur des volumes de l'ordre du mm^3 (*cf.* Figure 3.3) [24].

La presse Paris-Edimbourg est une presse hydraulique pesant 50 kg. La mise sous pression est réalisée au moyen d'une pompe à huile automatisée, reliée par un capillaire haute pression au pot de la presse qui va appliquer une pression hydraulique à la base du piston. Le piston pousse le siège d'appui inférieur qui transmet alors la force à l'enclume inférieure. L'enclume supérieure est bloquée par le siège d'appui supérieur fixé à la culasse. La partie haute pression se trouve entre les deux enclumes. La pression appliquée à l'échantillon en fonction de la pression d'huile injectée est connue grâce à une courbe de calibration².

2. La calibration a été réalisée à ISIS (réacteur d'irradiations technologiques-source de neutrons pulsés). La presse chargée d'un échantillon de MgO a été positionnée sous un faisceau de neutron. Et c'est l'évolution du paramètre de maille (*i.e.* la position des noyaux des atomes) du MgO en fonction de la pression appliquée qui a permis de remonter à la pression réelle appliquée à l'échantillon.

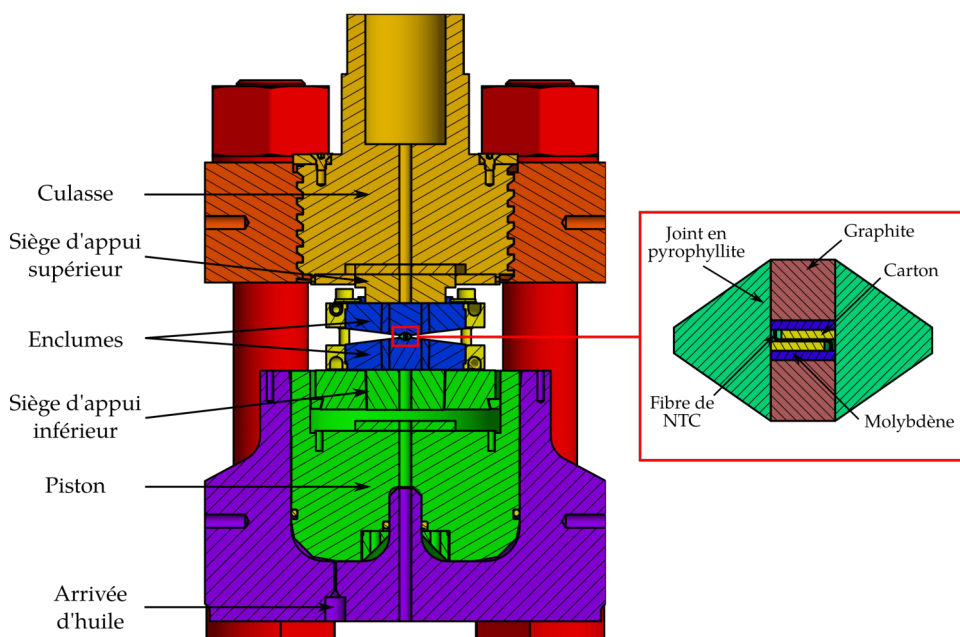


Figure 3.7: Vues en coupe de la presse « Paris-Edimbourg » (à gauche) et du joint haute pression pour la mesure *in-situ* de la résistance d'une fibre de NTC (à droite). Les différents éléments sont présentés.

Préparation de la cellule et montage électrique

La cellule se compose d'un anneau en téflon, d'un joint en pyrophyllite, de deux disques en graphite, de deux disques de molybdènes ainsi que de deux disques en carton isolant qui contiennent la fibre (Figure 3.7). L'anneau en téflon autour du joint de pyrophyllite permet de maintenir la cellule et d'éviter les problèmes d'explosion. Le joint en pyrophyllite³ est un isolant électrique et thermique. Il a pour rôle de transmettre la pression et de maintenir l'ensemble. Une fibre de NTC d'une longueur de 8 mm est tendue entre deux feuilles de carton isolant solidarisées par de la colle de part et d'autre de la fibre. Les disques de molybdène permettent de transmettre le courant. Ils font la jonction entre l'extrémité de la fibre et la pastille de graphite qui est en contact avec les enclumes. Les électrodes de courant sont soudées sur la frette en acier qui entoure le noyau de l'enclume en carbure de tungstène (WC). L'isolation des faces postérieures des enclumes avec la presse est réalisée par l'insertion de feuilles en carton. La montée en pression se fait manuellement. La mesure de la résistance est réalisée au moyen du multimètre Keithley 2000 en configuration 2-pointes (*i.e.* les électrodes qui injectent le courant sont celles qui collectent la différence de potentiel). Le courant injecté est de 1 mA en régime continu. Le montage est en série.

3.2.3 Presse « Belt »

La presse « Belt » de Hall [25] est un dispositif de mise sous pression à composante uniaxiale principale. De part la géométrie de l'enceinte de compression, de la cellule interne et des matériaux utilisés, il y a une répartition de la pression sur l'ensemble de l'échantillon.

3. La pyrophyllite est une pierre naturelle extraite en carrière, de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (soit un silicate d'alumine). Elle est utilisée dans les ensembles hautes pressions depuis quasiment le début du développement de la technologie de ces enceintes.

3.2. SYSTÈMES SOUS HAUTES PRESSIONS

Les pressions admises pour ce dispositif sont de l'ordre de 0,5 à 5 GPa, avec un volume de 100 mm³. Tout comme la « Paris-Edimbourg », une presse hydraulique applique la force sur l'enceinte. Les pistons en WC se rapprochent et compriment la cellule interne. Le joint en pyrophyllite joue alors le rôle de transmetteur de pression à l'échantillon.

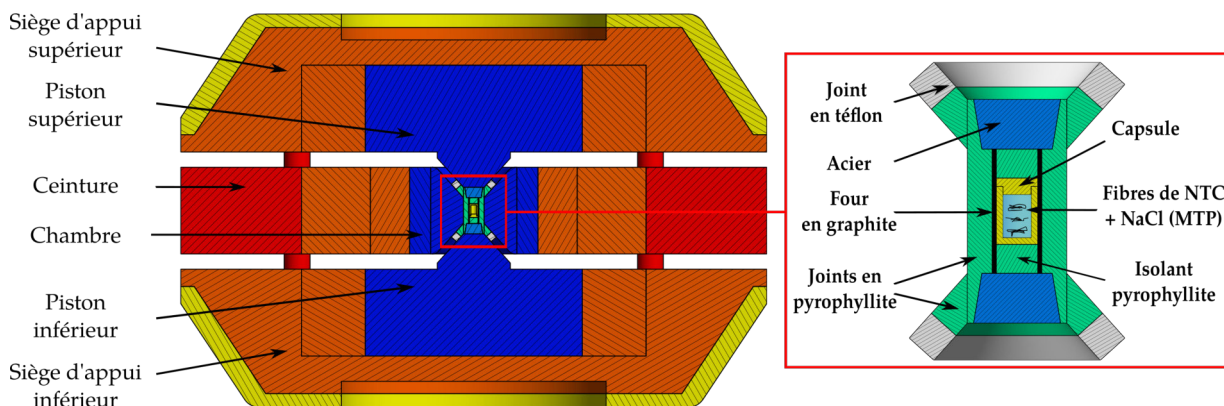


Figure 3.8: Vues en coupe de l'enceinte de type « Belt » (à gauche) et de la cellule interne contenant un échantillon encapsulé (à droite). Les différents éléments sont présentés.

Calibration

La pression sur l'échantillon est évaluée avec une précision de $\pm 10\%$ à partir d'une courbe de calibration ou courbe de rendement « $P_{\text{échantillon}} = f(F_{\text{appliquée sur l'enceinte}})$ ». Cette courbe de calibration est obtenue par la mesure à température ambiante de la résistance électrique de métaux ou semi-conducteurs présentant des transitions à des points fixes de pression (Hg (1,25 GPa) ; Bi (2,55 GPa) ; Tl (3,7 GPa)) [26].

Préparation des échantillons

Trois essais ont été réalisés. En raison de la taille micrométrique de nos fibres, le volume de la capsule contenant l'échantillon, de 100 mm³, devait être majoritairement rempli par un milieu transmetteur (MTP) entourant la fibre. Le MTP devait respecter l'intégrité de la fibre, ne pas être dopant, ni contaminant et transmettre le plus uniformément possible la pression à la fibre. Le choix d'un MTP liquide n'a pas été retenu car il nécessitait un gainage de la fibre. Ici, la gaine « doigt de gant » utilisée dans les autoclaves est beaucoup trop volumineuse pour la capsule. Une des solutions aurait été de recouvrir directement la fibre d'une gaine type polymère, ce qui nécessitait une étude plus poussée afin d'identifier le polymère et déterminer la viscosité nécessaire pour éviter toute infiltration au sein de la fibre. C'est pourquoi, un MTP solide a été choisi : le chlorure de sodium (NaCl).

Les capsules ou creusets utilisés pour les études en haute pression sont usuellement en nitrure de bore de structure hexagonale (h-BN) ou en or. Après un premier essai avec une capsule de bore, celle-ci s'est trouvée non adaptée à la densification des fibres, se désagrégeant lors du traitement sous pression et ainsi permettant difficilement de récupérer la fibre intègre. On lui préfère alors la capsule en or qui garde son rôle de conteneur après compression (*cf.* Figure 3.10). Dans l'hypothèse où la fibre serait fragmentée après mise sous pression, les morceaux sont choisis plus longs pour permettre au moins une mesure de la résistance électrique sur un des fragments.

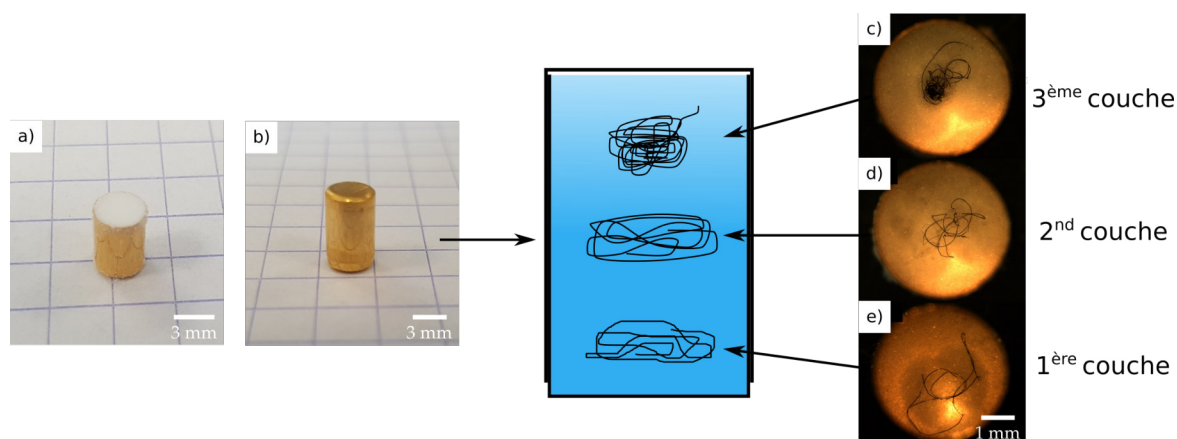


Figure 3.9: De gauche à droite, photographies de la capsule d'or ouverte et fermée (a et b), contenant les trois fibres de NTC et les micro-grains de NaCl. Le schéma de la disposition des fibres et du sel (en bleu) dans la capsule d'or avec les images de microscopie optique correspondantes (c, d et e).

Plusieurs morceaux de fibres sont enroulés et disposés entre plusieurs couches de micro-grains de sel compactés (*cf.* Figure 3.9). Pour l'essai avec la capsule d'or, les fibres mesureraient 21 mm de long pour les deux premières couches et 50-60 mm pour la troisième couche.

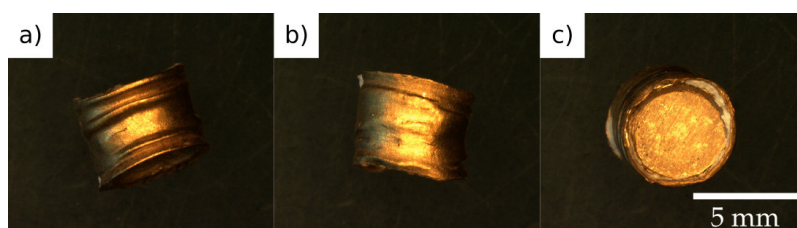


Figure 3.10: Photographies de la capsule d'or après traitement à 3 GPa pendant 30 minutes.

3.2.4 Cellule à enclumes de saphir

Pour conclure avec cette partie expérimentale, deux cellules à enclumes de diamant et à enclumes de saphir ont été utilisées. Ces cellules constituent d'excellents outils pour l'exploration *in situ* du comportement et des propriétés de la matière condensée dans une large gamme de pressions et de températures.

Le premier objectif était d'induire une densification plus importante à la fibre, tout en conservant une compression la plus isostatique possible. La cellule à enclumes de diamant a ainsi été choisie et afin de conserver une pression isostatique, le MTP sélectionné était de l'huile de silicone. Pour ces expériences, la fibre a été protégée par une gaine souple de PDMS réticulé⁴ respectant ainsi les dimensions de la cellule de compression. Néanmoins, les tests n'ont pas été concluants pour les montées en pression à 10 GPa. Lors du gainage, le PDMS doit très certainement s'infiltrer dans la fibre. C'est pourquoi, la cellule à enclume de diamant n'a pas été décrite ici.

Le second objectif a été d'étudier de manière *in-situ* les propriétés vibrationnelles des

4. La fibre a été plongée brièvement (quelques secondes) dans une solution de polydiméthylsiloxane (PDMS) et d'un réticulant, puis séchée à température ambiante durant 24 h.

fibres soumises à une compression quasi-isostatique jusqu'à 3 GPa. Le MTP choisi est solide (NaCl) à l'instar de la Belt. Pour ces expériences, les enclumes de saphir ont été choisies. Contrairement aux diamants, les saphirs sont composés principalement d' Al_2O_3 qui permettent d'observer tout le spectre vibrationnel des matériaux carbonés sp^2 et ainsi de suivre l'évolution de la bande D et des bandes résonantes [27]. En effet, le diamant a un signal Raman très intense à 1332 cm^{-1} qui devient très large en pression et recouvre la bande D des NTC.

La cellule

Le principe de compression est le même que pour la cellule à enclumes de diamant. Les différences sont dans les pressions atteintes et les matériaux utilisés. Les saphirs, moins résistants que les diamants, ont une gamme de pression limitée à une dizaine de GPa [28]. Le coeur de la cellule se compose de trois parties. La première correspond aux deux enclumes en saphir, opposées, ayant chacune deux faces planes. Les saphirs utilisés avaient un diamètre de $500\text{ }\mu\text{m}$. La seconde est un joint métallique en acier mou, préalablement percé en son centre par électro-érosion, placé entre les deux enclumes. La troisième partie est la cavité au sein du joint métallique, appelée chambre de compression. L'échantillon y est placé, plongé dans un MTP liquide ou solide qui permettra alors d'assurer des conditions de pression hydrostatique ou quasi-hydrostatique respectivement. Des micro-rubis sont également introduits dans la chambre de compression et serviront de sonde de pression *in-situ* par l'observation de leurs fluorescences [29, 30]. Enfin, les saphirs sont fixés sur des sièges en carbure de tungstène, eux-même supportés par le corps et le piston de la cellule (*cf.* Figure 3.11).

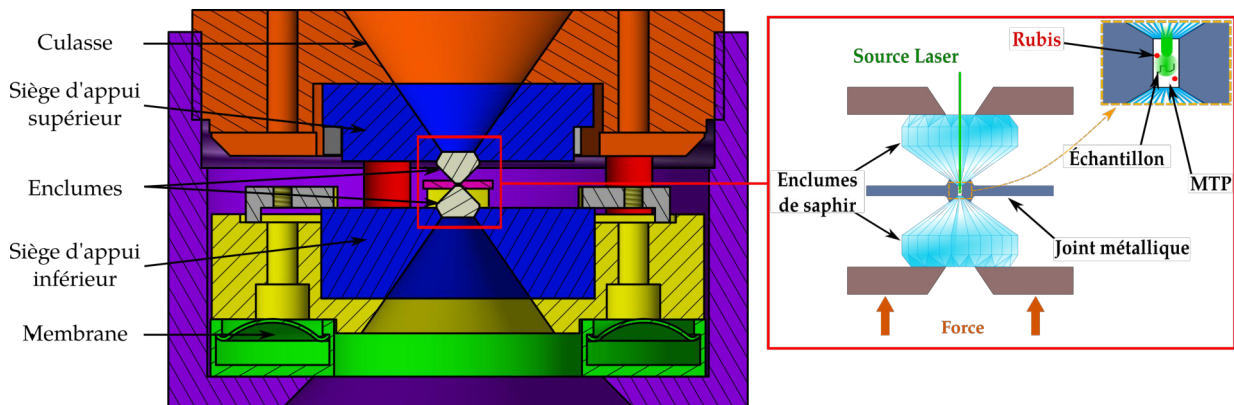


Figure 3.11: Vue transversale de la cellule à enclume de saphir (SAC).

La pression étant le rapport d'une force sur une surface, pour atteindre de hautes pressions, il faut appliquer une force élevée sur une petite surface. Ainsi, en appliquant une force de part et d'autre des saphirs, la pression à l'intérieur du joint va augmenter et s'appliquer sur l'échantillon. Cette force est contrôlée au moyen d'une membrane déformable par une pression de gaz, reliée à un gonfleur muni d'une bouteille d'hélium. Lorsque la pression augmente dans la membrane, celle-ci appuie sur un piston qui va rapprocher les deux enclumes, réduisant ainsi le volume de la chambre de compression en augmentant la pression appliquée sur l'échantillon.

Préparation des échantillons

Les fibres ont été immergées dans des micro-grains de chlorure de sodium (en conditions quasi-hydrostatiques [31]) permettant de reproduire les conditions de compression de la Belt. Néanmoins, le volume de la chambre de compression de la SAC étant moins important, la pression y est plus isostatique que dans la Belt. Les micro-grains de NaCl ont été broyés au mortier puis déshydratés pendant 6 h à 100 °C afin d'éviter toute infiltration d'eau dans les fibres. Les pressions ont été appliquées jusqu'à 3,3 GPa. La Figure 3.12 montre l'évolution de la chambre de compression d'une SAC contenant deux morceaux de fibres (en gris et en noir) plongés dans des micro-grains de NaCl. Plusieurs rubis ont été insérés afin de mesurer la répartition de la pression dans la chambre.

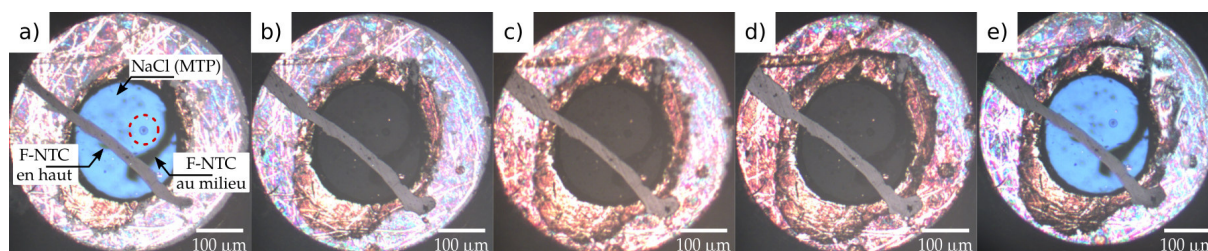


Figure 3.12: Images de microscopie optique de la chambre de la cellule à enclumes de saphir soumise à une pression croissante de a) 0 GPa à e) 3 GPa. Elle contient deux morceaux de fibres de nanotubes de carbone. L'une située en haut de la chambre (en gris) et l'autre, au centre de la chambre (en noir). Les micro-grains de sel constituent le milieu transmetteur. La pression dans la chambre est analysée par le pic de fluorescence du rubis (entouré en rouge en a)).

Le rubis possède deux pics de fluorescence R1 (à environ 690 nm) et R2. R1 constitue le pic d'intensité supérieure du doublet et apparaît lorsqu'il est irradié par une forte lumière à longueur d'onde plus courte, telle que le laser à 532 nm. Ce pic présente un décalage vers les nombres d'onde supérieurs avec la pression qui est bien caractérisé. Ainsi, en mesurant le décalage du pic de rubis R1, il est possible d'estimer la pression dans la chambre. La fluorescence du rubis est beaucoup plus intense que la diffusion Raman et peut être facilement mesurée. La mesure des différents rubis présents dans la chambre montre une pression homogène.

3.3 Résultats des études en compression des fibres

Les résultats des études en compression mécanique sur les fibres de NTC sont divisés en trois parties. La première partie restitue l'étude des variations du diamètre des fibres soumises à une pression en condition optimale d'hydrostaticité et à une pression en condition quasi-uniaxiale. La seconde partie fait état des propriétés électriques des fibres densifiées au moyen de la mesure de la résistivité électrique et de la résistance linéique, avant et après densification. Elle présente également une étude *in situ* de la résistance d'une fibre de NTC sous l'effet d'une compression quasi-hydrostatique à composante uni-axiale importante. Enfin, la troisième partie expose les études par spectroscopie Raman *ex-situ* et *in-situ* réalisées sur les fibres de NTC.

3.3.1 Effet de la pression sur les propriétés géométriques

La mesure de la variation du diamètre des fibres a été réalisée au moyen du programme d'analyse d'images présenté précédemment au Chapitre II (*cf.* Section 2.3.2).

Pour les traitements de compression en condition isostatique (*i.e.* système des autoclaves), seuls 17 fibres densifiées ont été retenues pour l'étude de la variation du diamètre.

Le retrait des autres échantillons est justifié par la non conformité du traitement sous pression (*i.e.* enroulement de la fibre dans la gaine lors de la mise sous pression, présence de plusieurs noeuds dans la fibre, perçage de la gaine entraînant une infiltration d'eau et enfin, mauvais séchage de la colle entraînant un recouvrement non négligeable de la fibre). Concernant les traitements de compression en condition quasi-uniaxiale (*i.e.* presse Belt), les fibres ont été récupérées pour la plupart en petits morceaux de quelques millimètres de long, du fait de la friction et des forces de cisaillement créées par les micro-grains de sel (MTP). Les fibres densifiées dans la cellule à enclumes de saphir ont une longueur initiale de quelques centaines de micromètres. Les fibres densifiées en presse Belt et en SAC montrent une structure très irrégulière de la section ainsi que des zones de dilatation (d'aplatissement) importante de la fibre avec un endommagement de leur surface (*cf.* Figure 3.13).

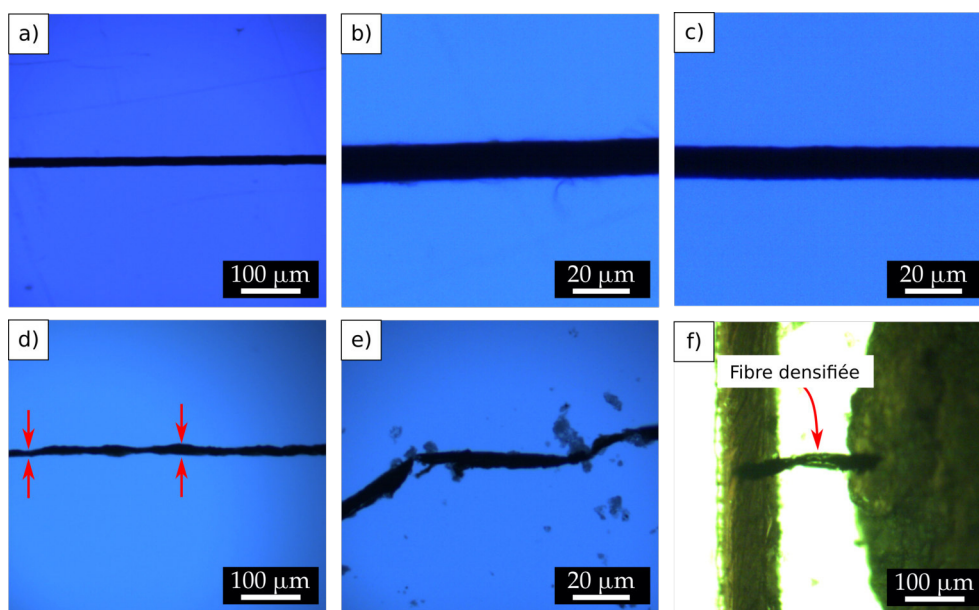


Figure 3.13: Images de microscopie optique en transmission de fibres comprimées à hautes pressions : a) et b) fibres non densifiées (x10 et x50) ; c) fibre densifiée à 0,36 GPa par autoclave ; d) et e) fibres densifiées à 1 GPa et 3 GPa par la presse Belt ; et f) fibre densifiée à 3,3 GPa en cellule à enclumes de saphir.

La Figure 3.14 présente le diagramme des taux de variation du diamètre des fibres de NTC en fonction des pressions appliquées en régime isostatique (système des autoclaves), quasi-isostatique (SAC) et quasi-uniaxiale (presse Belt). La fibre est considérée de forme cylindrique avant et après compression. Pour la partie isostatique, on rappelle que les deux MTP sont l'eau pour les pressions de 0,10 et 0,15 GPa, et l'huile pour la pression de 0,36 GPa. Les barres d'erreur représentent la déviation standard du diamètre, $\Delta D/D_0$, pour chaque fibre. Pour la partie quasi-isostatique et uniaxiale, le MTP est le NaCl sous forme soit de micro-grains, soit comprimé en pastille (presse Belt, à 1GPa).

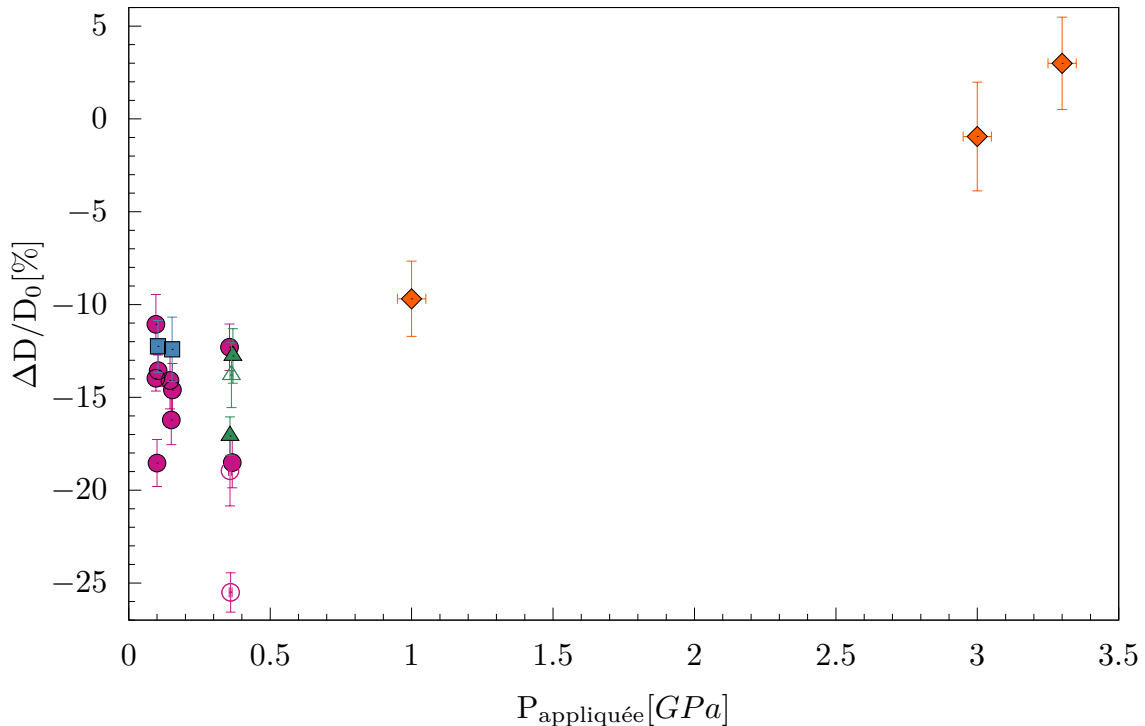


Figure 3.14: Diagramme du taux de variation du diamètre des fibres de NTC, $\Delta D/D_0$, pour une pression P donnée, appliquée pendant 30 minutes. Les formes \bullet , \blacksquare , \blacktriangle et \blacklozenge représentent les fibres densifiées en pression et non pré-traitées par un solvant, issues respectivement des bobines B,C,D et E (cf. Tableau 2.1). Les formes \circ et \triangleleft représentent les fibres densifiées en pression et pré-traitées à l'alcool, issues des bobines B et D.

De manière générale, le constat est que :

- premièrement, tous les traitements en compression ont induit un changement irréversible de la section des fibres ;
- deuxièmement, pour des pressions aux MPa, les fibres ont répondu positivement par une diminution de leur section ;
- troisièmement, la montée en pression dans le régime du GPa montre une dégradation importante de la section de la fibre qui devient plus inhomogène (déviations standard).

De manière plus détaillée, le taux de variation du diamètre pour les pressions isostatiques, comprises entre 0,10 et 0,36 GPa, indique une réduction de la section des fibres de 10% à 20%. Malgré la dispersion importante de ces résultats, la réduction du diamètre des fibres ne semble pas évoluer de manière linéaire avec la pression faisant penser qu'un palier de compression se dessine. Ainsi, la moyenne de l'évolution du diamètre des fibres à ces pressions est de -14,4% avec une dispersion non négligeable de 2,4%. Concernant les quatre fibres pré-traitées à l'alcool puis densifiées par compression, les deux fibres, provenant de la bobine B (cf. Tableau 2.1), montrent les meilleurs taux de réduction du diamètre (jusqu'à 26% pour l'une), tandis que les deux autres, provenant de la bobine D (cf. Tableau 2.1), affichent une diminution de diamètre semblable à l'ensemble des autres fibres comprimées et non pré-traitées par un solvant.

3.3. RÉSULTATS DES ÉTUDES EN COMPRESSION DES FIBRES

Pour les compressions à l'ordre du gigapascal, le taux de variation du diamètre des fibres est compris entre -10% et 3% avec des déviations standards, $\Delta(\Delta D/D_0)$, très importantes. Ces résultats montrent également que le taux de réduction du diamètre diminue, en valeur absolue, en fonction de la pression mise en jeu et ne fait pas de distinction entre les traitements en presse Belt et celui en SAC. Ces résultats sont principalement liés à deux facteurs : la perte des conditions d'isostaticité de la compression sur la fibre (*i.e.* dilatation, aplatissement de la fibre comme montrée en Figure 3.13 f) ; et l'utilisation du chlorure de sodium comme MTP qui créent et accentuent la friction et les forces de cisaillement au sein de la fibre.

Enfin, les traitements de compression sur les fibres de NTC montrent qu'indifféremment à la pression appliquée celles-ci sont comprimées de manière inhomogène. En effet, pour chaque fibre traitée, une variation de la section sur toute sa longueur est constatée (représentée par les barres d'erreur sur le diagramme). De plus, cette inhomogénéité du diamètre peut fortement varier entre les morceaux de fibre d'une même bobine, notamment pour ceux provenant de la bobine B (représentée par les ● sur le diagramme). Ce caractère dispersif de la variation du diamètre pour chaque fibre densifiée est principalement lié à deux facteurs : sa morphologie initiale très poreuse (*i.e.* zone de faible densité des faisceaux de NTC) et les conditions d'application de la compression (*cf.* Figure 3.13). Une observation à plus petite échelle a été réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) pour les fibres densifiées à 0,36 GPa (en Figure 3.15).

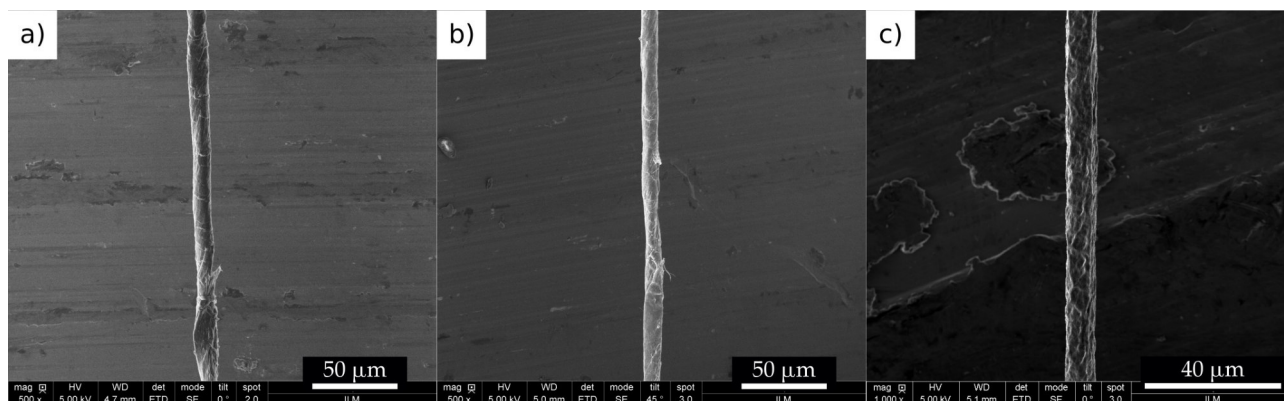


Figure 3.15: Images de microscopie optique de trois échantillons de fibres densifiées de manière isostatique à 0,36 GPa (le MTP est l'huile). La surface illustre des vaguelettes tout au long de la fibre ainsi que des zones de pincements. Les fagots de nanotubes à la surface de la fibre apparaissent plus compacts. Les pores ne sont plus visibles et la fibre semble « lissée ».

Les trois échantillons présentés montrent les variations de la section et de la surface des fibres, sur une longueur de quelques micromètres, représentatifs des variations observées sur l'ensemble des fibres densifiées en régime isostatique.

Des images de MEB d'une fibre d'une même bobine avant et après compression isostatique sont présentées en Figure 3.16 à différentes échelles. Les fagots de NTC semblent s'être rapprochés et sont plus difficiles à distinguer. Les pores à la surface des fibres semblent réduits après densification.

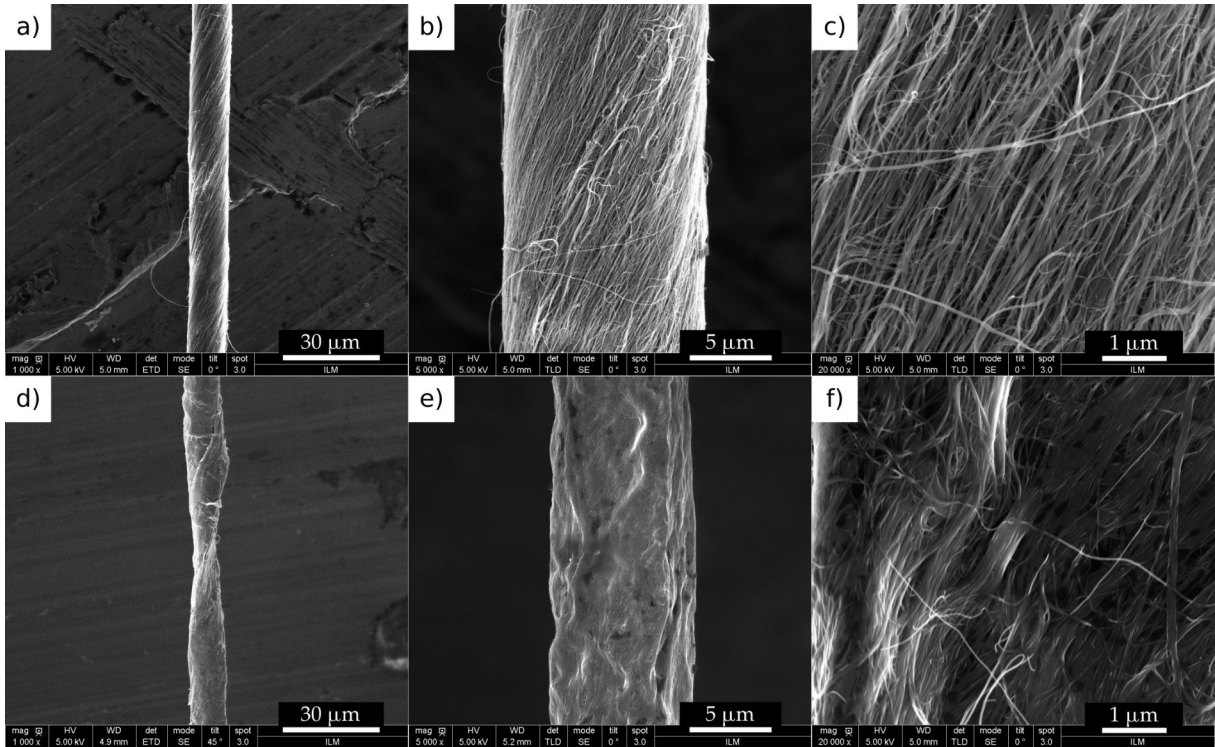


Figure 3.16: Images de microscopie électronique à balayage d'une fibre de NTC avant (a-c) et après densification hydrostatique à 0,36 GPa (d-f). Le diamètre initial de 13 μm (a-c) est réduit à 10,2 μm (d-f). La morphologie cylindrique peut être perdue comme pincée par la pression (d) et la surface montre des différences de reliefs importantes.

3.3.2 Effet de la pression sur les propriétés électriques

Mesures électriques *ex-situ* pour les systèmes autoclaves

Chaque fibre densifiée a été mesurée par la méthode TLM (*cf.* Section 2.4.1) qui permet de s'affranchir des résistances de contact entre la fibre et les électrodes de courant-tension. Ainsi seule la résistance de la fibre a été extraite. Les caractéristiques I-V pour chacune des fibres de NTC sont linéaires, indiquant un comportement ohmique. Pour les mesures de résistivité, la fibre est considérée cylindrique de section. Les valeurs de résistivités relevées pour ces fibres varient entre 3 et $9.10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ selon la bobine utilisée et la portion de fibre extraite. Afin d'éclaircir l'interprétation, les résultats sont présentés en terme de résistance et résistivité relatives. La mesure systématique de la résistance pour chaque morceau de fibre n'a pu être réalisée avant compression, notamment en raison de l'utilisation de laque d'argent. Dès lors, pour chaque bobine, plusieurs morceaux de fibres ont été prélevés en amont et en aval des morceaux réservés à la compression. Ces fibres « témoins » ont ensuite été caractérisées électriquement et leurs diamètres mesurés afin d'obtenir la moyenne des résistivités pour une bobine donnée.

La Figure 3.17b représente le diagramme de l'effet de la pression isostatique sur la résistance linéique relative $\Delta R_{lin}/R_{lin_0}$ avec $\Delta R_{lin} = R_{lin_c} - R_{lin_0}$, où R_{lin_c} est la résistance linéique de la fibre après compression et R_{lin_0} , la résistance linéique moyenne des fibres non comprimées. La résistivité électrique relative $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de la pression est représentée en Figure 3.17a (avec $\Delta\rho = \rho_c - \rho_0$, ρ_c est la résistivité électrique de la fibre comprimée et ρ_0 , la résistivité électrique moyenne des fibres non comprimées).

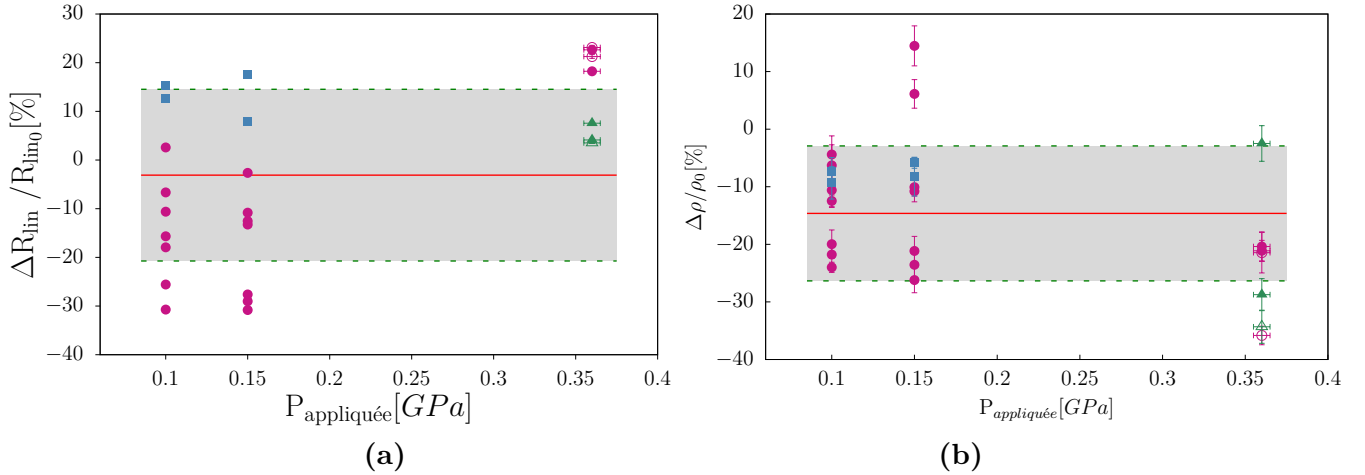


Figure 3.17: Effet d'une pression isostatique sur les propriétés électriques des fibres de NTC comprimées à différente pression. Les formes ●, ■ et ▲ représentent respectivement les fibres uniquement densifiées en pression issues de bobines B,C et D (cf. Tableau 2.1). Les formes ○ et △ représentent les fibres densifiées en pression et pré-traitées à l'alcool, issues des bobines B et D. a) Graphique de la résistance linéique relative $\Delta R_{lin}/R_{lin0}$. b) Graphique de la résistivité électrique relative $\Delta \rho/\rho_0$. Les MTP sont l'eau pour les pressions de 0,1 et 0,15 GPa, et l'huile pour la pression de 0,36 GPa.

Tout d'abord, pour les pressions de 0,10 et 0,15 GPa, le diagramme des taux de variation de la résistance linéique de chaque fibre montre une grande dispersion des valeurs sur un intervalle de -30% à 18%. Pour les fibres traitées à 0,36 GPa, les résultats, qui esquissent une dispersion moins marquée, tendent à montrer une dégradation de la résistance linéique des fibres avec des valeurs comprises entre 2% et 25%. Ensuite, il semble qu'indépendamment de la pression mise en jeu, les fibres issues d'une même bobine affichent une réponse de la résistance linéique semblable. La statistique des traitements sous pression donne une variation de la résistance linéique moyenne faible de -3% avec une déviation standard très grande de 17%. Enfin, les valeurs des fibres issues de la bobine B suggèrent une augmentation de la résistance linéique avec la pression, concordante avec la diminution de la section des fibres.

En terme de résistivité électrique des fibres densifiées, une diminution moyenne de 14% avec une déviation standard importante de 12% est constatée, pour les trois traitements en pression. Pour une compression à 0,36 GPa, la résistivité moyenne des fibres des deux bobines indiquent une diminution de 20% avec une déviation standard de 10%, correspondant à un intervalle de résistivités de $(2,54-3,31) \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (soit une conductivité de $(3,3-3,9) \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Les fibres pré-traitées à l'alcool et comprimées présentent une baisse de la résistivité de 30%.

En conclusion, les modifications des propriétés électriques obtenues pour les fibres de nanotubes de carbone comprimées en condition isostatique ne sont pas satisfaisantes. Bien qu'il y ait une conservation de la forme dans l'ensemble des fibres densifiées, ces résultats restent nettement inférieurs à ceux obtenus par Wang *et al.* [13] et Tran *et al.* [19] qui réduisent de plus d'un ordre de grandeur (*i.e.* facteur ~ 13) la résistivité des fibres comprimées mécaniquement. Celles-ci correspondent à des valeurs de $(5,49-4,46) \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (soit $(1,82-2,24) \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) et de $8,33 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (soit $1,20 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Mesures électriques *ex-situ* pour les systèmes à haute pression

Pour les fibres comprimées à plus haute pression, les mesures ont été réalisées en 4-pointes quand la longueur me le permettait et systématiquement en 2-pointes pour les expériences menées en SAC. Les morceaux de fibres proviennent de la bobine F (*cf.* Tableau 2.1). Plusieurs fibres n'ont pu être mesurées du fait de la trop grande résistance de contact avec le dispositif de mesure, de la difficulté du positionnement et de leur endommagement. De plus, la taille des fibres comprimées en SAC mesurait une centaine de micromètres, ne permettant pas l'application de laque d'argent en manuel. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.1.

Système de pression	Pression [GPa]	Diamètre [μm]	$R_{\text{linéique}}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$]	ρ [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$]	R_{contact} [Ω]
Belt	1,0	16(4)	$41,2 \cdot 10^3$	643(24)	$27,6 \cdot 10^3$
Belt	3,0	18(5)	$165 \cdot 10^3$	410(24)	-
SAC	3,3	19(4)	-	110(59)	$41,2 \cdot 10^3$

Tableau 3.1: Bilan des propriétés électriques pour les fibres densifiées au moyen de la presse Belt et de la cellule à enclumes de saphir.

Les résultats des propriétés électriques pour ces fibres montrent une augmentation significative de la résistivité électrique. De plus, au regard des résistances de contact, nous ne pouvons interpréter correctement si elles sont dues à la perte de nombreux contact au sein de la fibre et/ou à la contamination par le MTP. En effet, malgré plusieurs lavages à l'eau, du chlorure de sodium, infiltré dans la fibre, peut y demeurer et ainsi jouer un rôle d'isolant.

Mesure électrique *in-situ* pour Presse Paris-Edimbourg : Effet d'une pression quasi-uniaxiale

L'évolution de la résistance électrique d'une fibre de NTC a été mesurée de manière *in-situ* sous l'effet d'une pression uni-axiale. La fibre est issue de la bobine A (*cf.* Tableau 2.1). Le comportement électrique sous compression transversale est montré en Figure 3.18. La variation de résistance électrique relative est définie par $\Delta R/R_0$ avec $\Delta R = R_r - R_0$, où R_0 est la résistance électrique avant compression et R_r est la résistance électrique en temps réel sous compression et décompression.

De manière générale, le cycle en compression-décompression uni-axiale de la fibre montre une augmentation significative de la résistance de la fibre. Sous compression maximale à 0,94 GPa, elle atteint jusqu'à 17% d'augmentation de la résistance initiale et à décompression totale, celle-ci affiche une augmentation de la résistance de 24%. De manière plus détaillée, la variation de la résistance électrique peut être délimitée en 3 étapes.

La première étape, jusqu'à 0,18 GPa, montre une résistance quasi-constante voire une très légère diminution de celle-ci (*cf.* fenêtre d'agrandissement). La seconde étape, définie entre 0,18 et 0,92 GPa, montre une augmentation quasi-constante de la résistance.

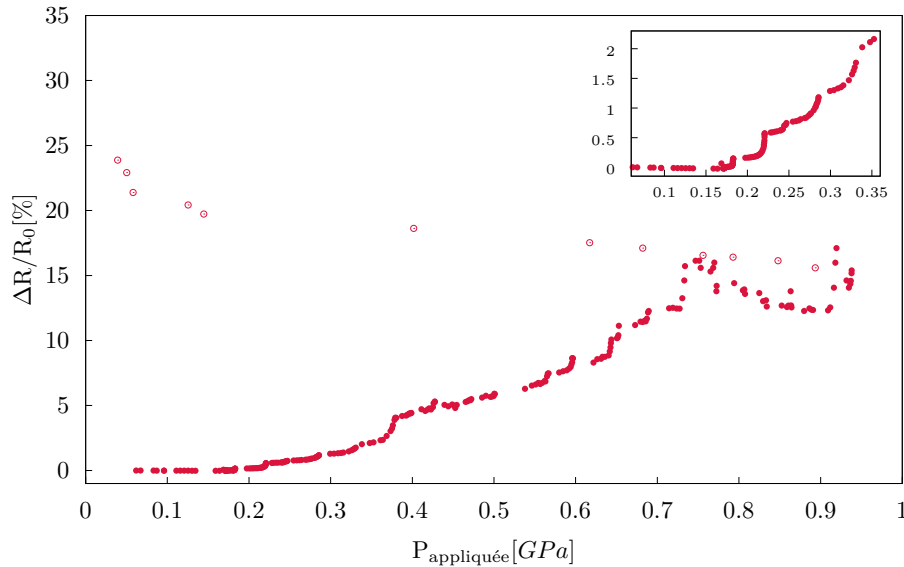


Figure 3.18: Effet de la pression uniaxiale sur la résistance électrique relative $\Delta R/R_0$ d'une fibre de NTC. Les \bullet représentent la mesure en compression de la fibre, les \circ représentent la mesure en décompression.

Sous la compression supplémentaire, la largeur de la fibre se dilate, la résistance de contact entre les NTC voisins augmente aidée par les forces de cisaillement qui rompent les chemins de conduction au sein de la fibre. Ainsi, à ce stade, la résistance électrique augmente avec la contrainte de compression. La non-linéarité de la résistance, caractérisée par des pics d'augmentation de la résistance puis diminution, est due principalement à l'augmentation des pas de montée en pression. Lors de la décompression, étape 3, la résistance continue à augmenter pour atteindre une valeur de 24% par rapport à la résistance initiale. Ce résultat indique la détérioration de la fibre après le cycle de compression uni-axiale.

Les images du morceau de fibre pressé sont montrés en Figure 3.19. Lors de l'ouverture des deux cartons isolant une partie de la fibre, celle-ci est retrouvée morcelée et incrustée de part et d'autre des deux cartons. De plus, la fibre dessine une ondulation, ce qui indique bien la présence d'un glissement de la fibre lors de la compression et donc la présence des forces de cisaillements en son sein. L'image agrandie permet de visualiser la fibre perpendiculairement à la direction de la compression. Celle-ci n'a plus une forme cylindrique et des parties de la fibre semblent effilochées.

Lors de la compression et la décompression, la densité de la fibre va varier en fonction de la contrainte appliquée, ce qui entraîne une modification des zones de contact, de la distance entre les NTC et entre les fagots de NTC. Par conséquent, la résistance électrique de la fibre en sera affectée. Les NTC au sein de la fibre soumis à une compression transversale (autrement dit une compression dans le sens de leur diamètre) subissent une déformation élastique, comprenant une déformation individuelle du tube et un regroupement ou un désassemblage entre tubes et fagots, mais également une déformation « plastique » dû au glissement des fagots entre eux. C'est pourquoi à faible pression, une diminution de la résistance est observée et lors d'une compression plus poussée, le glissement intertube devient le modèle de déformation dominant, entraînant une capacité de récupération élastique inférieure.

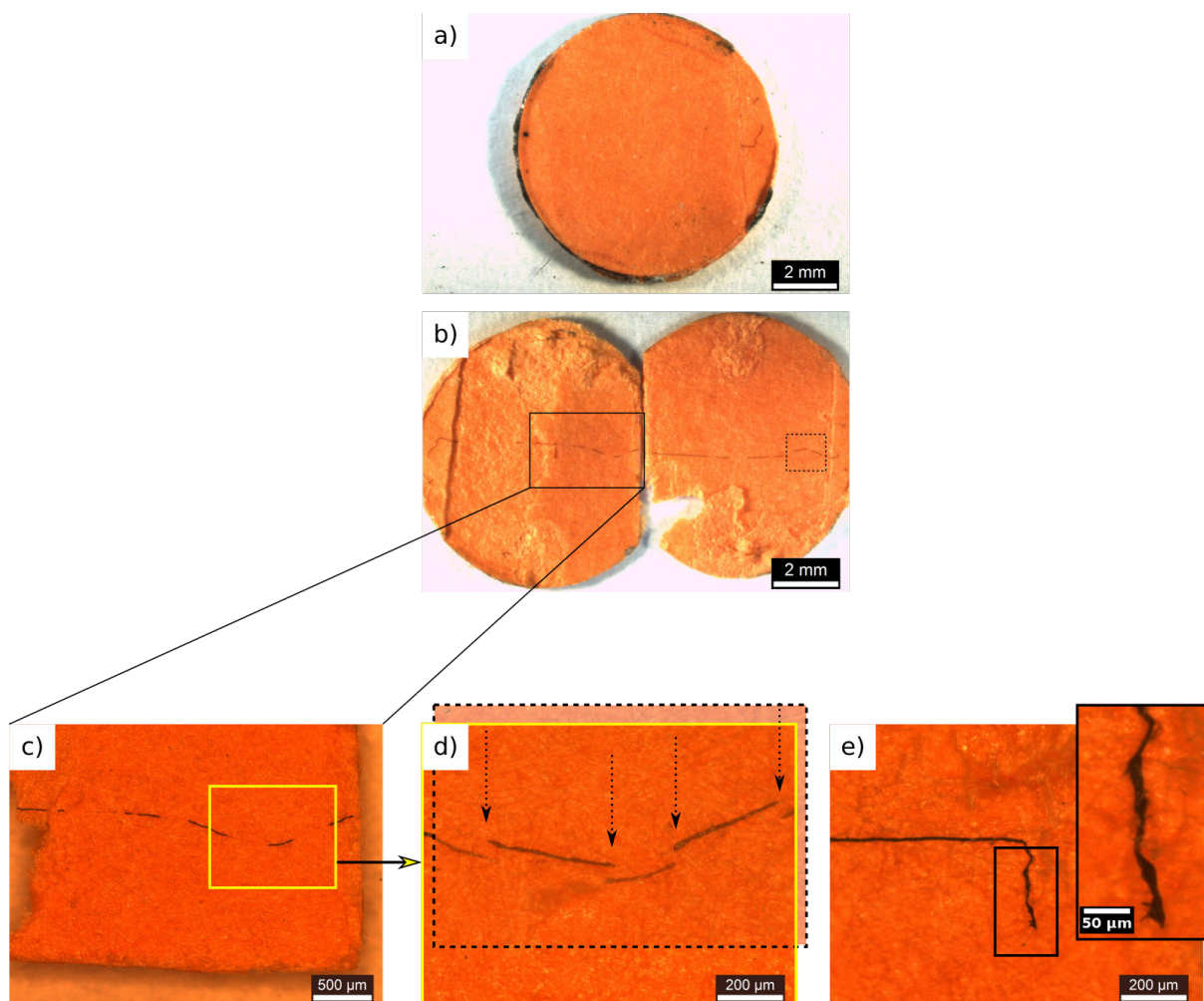


Figure 3.19: Images de microscopie optique de la fibre de NTC comprimée à 0,94 GPa. (a) et (b) La fibre isolée et protégée entre deux feuilles de papier cartonné avant et après ouverture de ceux-ci. (c) et (d) La fibre est segmentée et montre une forme incurvée. (e) La fibre initialement cylindrique est effilochée et aplatie.

Li *et al.* ont mené une étude sur les propriétés électro-mécaniques de fibres de NTC élaborées depuis un aérogel, dans un four CVD et, depuis un tapis de NTC au moyen d'une machine d'essai de compression transversale. La force de compression est de 0,796 GPa pour les fibres produites par aérogel et de 1,036 GPa pour celles produites par tapis de NTC [32]. Dans la cas de la fibre filée à partir d'un tapis, la résistance électrique soumise à une compression-décompression uni-axiale montre une diminution de 1Ω jusqu'à 0,15 GPa, suivie d'une augmentation de $2,5 \Omega$ pour une compression maximale de 0,76 GPa. Restant dans le domaine élastique de la fibre, la décompression dans leur cas montre une diminution de la résistance jusqu'à un retour à la valeur initiale.

3.3.3 Propriétés vibrationnelles des fibres de NTC comprimées

Les études par spectroscopie Raman *ex-* et *in-situ* des fibres de NTC comprimées peuvent constituer un indicateur de l'effet de la contrainte sur les propriétés structurales de celles-ci. Néanmoins, les spectres collectés pour ces micro-structures se révèlent très difficiles à interpréter. En effet, ces micro-structures rassemblent un grand nombre de NTC

multi-parois (MWNT) qui s'enchevêtrent et dont l'alignement dans l'axe longitudinal de la fibre n'est pas optimal. De plus, les MWNT produits par méthode CVD à basse température renferment des défauts structuraux importants et possèdent une grande dispersion des diamètres des tubes et donc du nombre de parois.

Etude par spectroscopie Raman *in-situ* des fibres sous pression

L'étude de l'évolution des propriétés vibrationnelles des fibres jusqu'à 3 GPa a été menée au moyen d'une cellule à enclumes de saphir en reproduisant les conditions expérimentales de mises sous pression de la Belt. Pour cette expérience, deux fibres, issues de la bobine F (*cf.* Tableau 2.1), ont été placées dans la chambre de compression. L'une est située au centre de la chambre et la seconde en haut, proche du saphir. Ainsi, la fibre au centre de la chambre sera comprimée de manière quasi-isostatique comparée à la fibre logée en haut de la chambre qui ressentira une pression quasi-uniaxiale. Pour chaque incrémentation de la pression, trois spectres Raman ont été collectés à trois positions différentes de la fibre. La Figure 3.20 montre l'évolution des bandes vibrationnelles caractéristiques de la fibre de NTC en fonction de la pression appliquée.

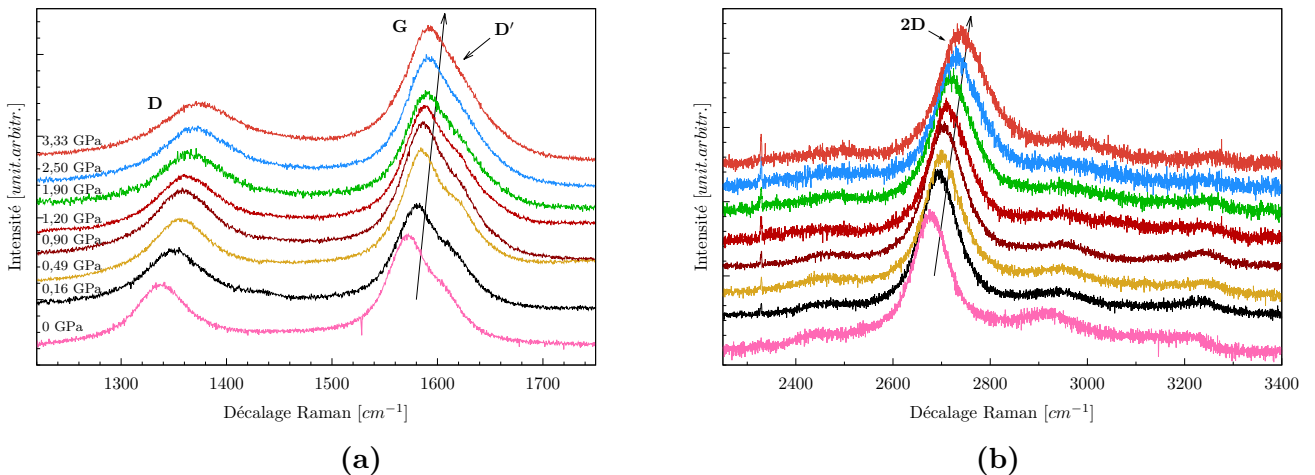


Figure 3.20: Spectres Raman au 1^{er} et au 2nd ordre en fonction de la pression appliquée à la fibre située au centre de la chambre de compression.

Sous l'effet de la pression, toutes les positions des pics sont décalées vers les nombres d'onde supérieurs (« blue-shift »). La largeur des bandes caractéristiques augmente, elle aussi, avec la pression, notamment pour la bande D qui y est particulièrement sensible. La Figure 3.21 détaille l'évolution des positions ω_G et ω_{2D} ainsi que la largeur de bande $\Delta\omega$ associée pour les deux fibres de NTC. Pour la fibre située au centre de la chambre, la position du pic G varie de 3,41 cm^{-1}/GPa ce qui est comparable aux valeurs obtenues par Thomsen *et al.* pour des MWNT sous pression [33]. Le pic 2D lui varie plus fortement avec un décalage de 12,48 cm^{-1}/GPa . Concernant la fibre située près du saphir, les positions des pics G et D varient de manière légèrement plus importantes avec des valeurs de 3,50 cm^{-1}/GPa et de 14,14 cm^{-1}/GPa respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec la pression ressentie pour chacune des fibres.

3.3. RÉSULTATS DES ÉTUDES EN COMPRESSION DES FIBRES

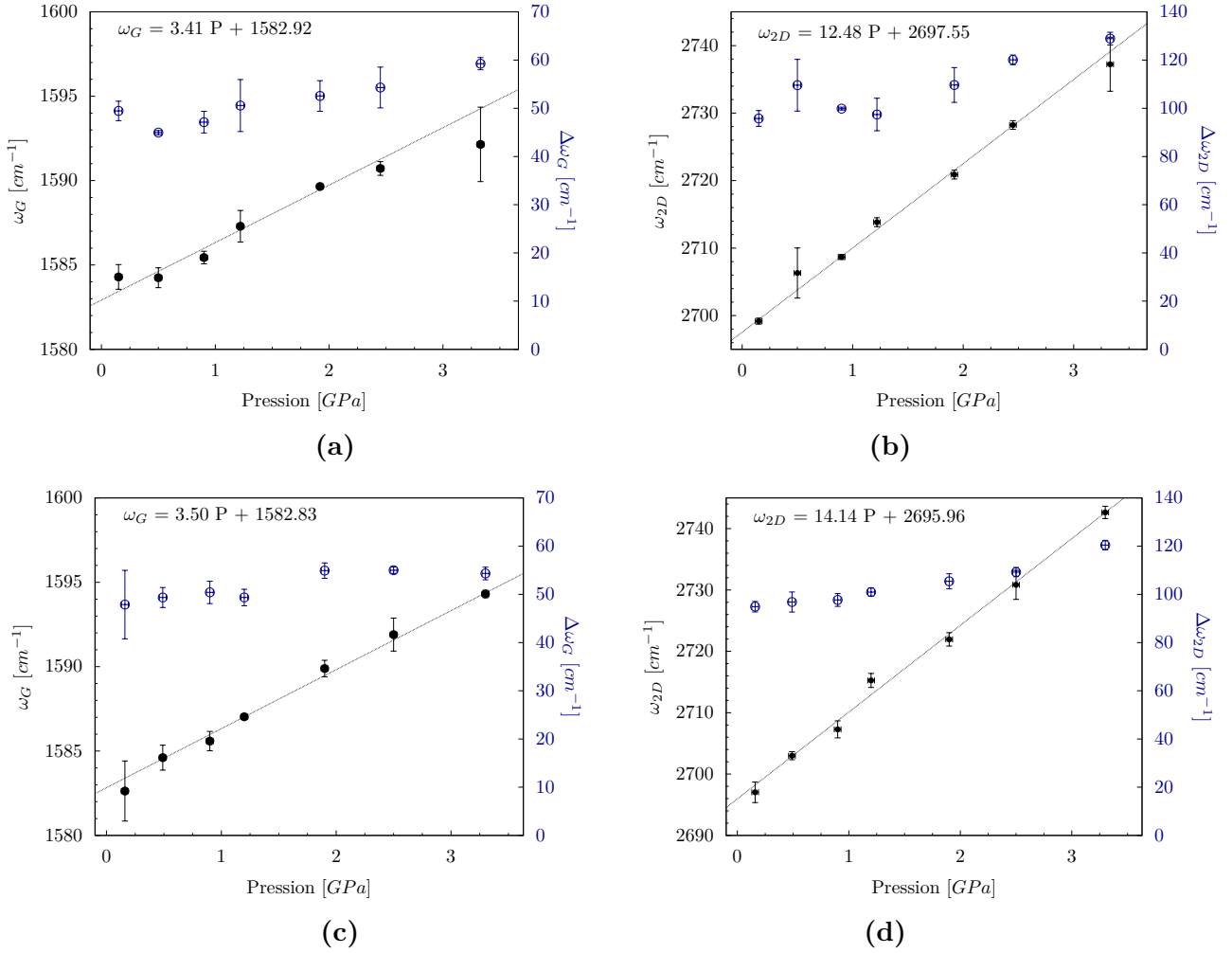


Figure 3.21: Position (ω) et largeur à mi-hauteur ($\Delta\omega$) des bandes de vibration des fagots de NTC de la fibre au 1^{er} et au 2nd ordre en fonction de la pression. Les cercles bleus représentent la largeur à mi-hauteur (échelle de droite). Graphiques des bandes G et 2D : de la fibre située au milieu de la chambre de compression, (a) et (b) ; et de celle située en haut de la chambre de compression, (c) et (d).

Dans un spectre Raman, la position des pics correspond à la fréquence d'un phonon ou de plusieurs phonons mis en jeu. Ainsi, sous l'effet d'une contrainte, la force de liaison entre les atomes se voit modifiée, ce qui entraîne un changement des constantes de forces interatomiques et donc de la fréquence des phonons. La largeur des pics reste quasiment insensible à la contrainte étant principalement déterminée par la désintégration du phonon dans le cas du pic G. Néanmoins pour les MWNT, on peut observer un élargissement de ce pic qui peut être dû à une différence de la réponse des phonons mis en jeu qui, sous la contrainte, observe un décalage de leur position différent en fonction du phonon considéré. De plus, DiLeo *et al.* ont identifié 4 processus à un phonon pouvant amener à la présence du pic G dans les MWNT [34] pour un nombre de 2 processus à un phonon dans les nanotubes mono-parois (SWNT), impliquant un élargissement certain de ce pic. Cette identification s'explique par l'augmentation du nombre d'interaction des phonons dans le plan et avec les plans sous-jacents des parois internes des MWNT qui peuvent alors entrer en résonance. Pour les pics assistés par deux phonons (et/ou par défaut) tels que le pic 2D, le décalage de la position sera plus important avec la déformation. En effet, la déformation de la structure de bande électronique induit une modification des conditions

de la double résonance ; Combinée au changement des fréquences de phonon, cela entraîne un décalage beaucoup plus important des positions de ces pics [35, 36, 33].

La spectroscopie Raman peut également être utilisée pour apprécier la qualité des NTC au moyen du rapport d'intensité des bandes G et D. Alors que le pic G indique le degré de graphitisation des NTC, la bande D, elle, représente une mesure des défauts de l'échantillon. Ces défauts peuvent être d'ordre structurel, attester de la présence de carbone amorphe et/ou de nanoparticules attachées à la surface des NTC. Ce rapport I_D/I_G constitue alors un indicateur de l'évolution du désordre au sein de la fibre [37, 38, 35, 39]. Son évolution, depuis les intensités maximales des pics, en fonction de la pression appliquée est représentée pour les deux fibres comprimées (3.22).

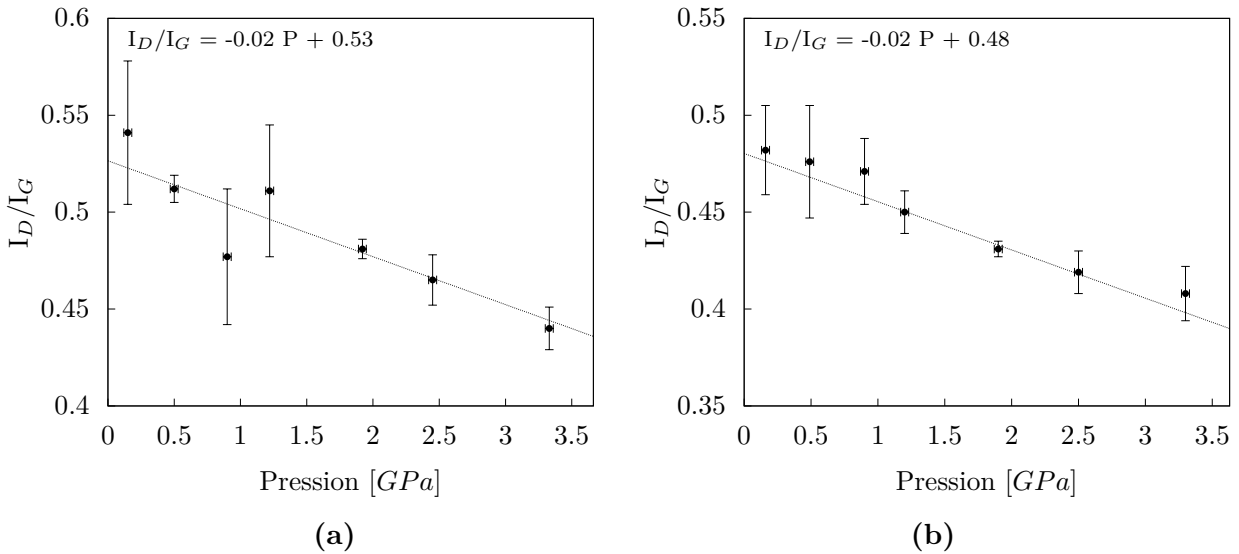


Figure 3.22: Rapport d'intensités de la bande D sur la bande G (I_D/I_G) en fonction de la pression. En (a) pour la fibre située au centre de la chambre de compression et en (b) pour la fibre située en haut de la chambre de compression.

Sous l'effet de la pression, nous constatons une diminution monotone de ce rapport pouvant alors suggérer une diminution des défauts pour les deux fibres comprimées. Néanmoins, il est difficile d'affirmer avec certitude que sous ces pressions nous agissons réellement sur les défauts de la structure des NTC. On peut supposer que le rapprochement des faisceaux entre eux permettent de réduire le désordre structurel entre les NTC et d'améliorer leur alignement. DiLeo et *al.* [34] ont également proposé un suivi de l'intensité de la bande 2D comme indicateur de la présence des défauts au sein de faisceaux de MWNT. Ceux-ci ont montré que le pic 2D faisant appel à un processus à deux phonons, son intensité est directement liée à la présence de défaut de la structure des tubes. Dans notre cas, nous n'avons pu observer une augmentation linéaire des valeurs d'intensité maximale du pic 2D liée à l'augmentation de la pression. En effet, nous avons relevé une augmentation jusqu'à 1,22 GPa puis l'intensité diminue pour osciller autour d'une même valeur. Ceci s'explique principalement par la présence d'un bruit de fond important dans les spectres de hautes fréquences induit par la présence du rubis et du sel qui ne permet pas une extraction optimale de l'intensité exact du pic 2D dans notre dispositif.

Etude par spectroscopie Raman *ex-situ*

Les spectres Raman des fibres pressées au moyen de la presse Belt ont également été recueillies. Les spectres avant et après un cycle de pression à 3 GPa, présentés en Figure 3.23a, montrent un léger décalage de la position des pics D et G vers les nombres d'onde supérieurs (« blue-shift »). L'évolution de la position du pic G (ω_G) en fonction du cycle de pression à 1 et 3 GPa est représentée en Figure 3.23b. Pour chaque cycle de pression, la position (ω_G) représente la moyenne de trois spectres Raman collectés à trois endroits distincts de la fibre. Les barres d'erreurs sont les déviations standards associées à la moyenne des trois mesures.

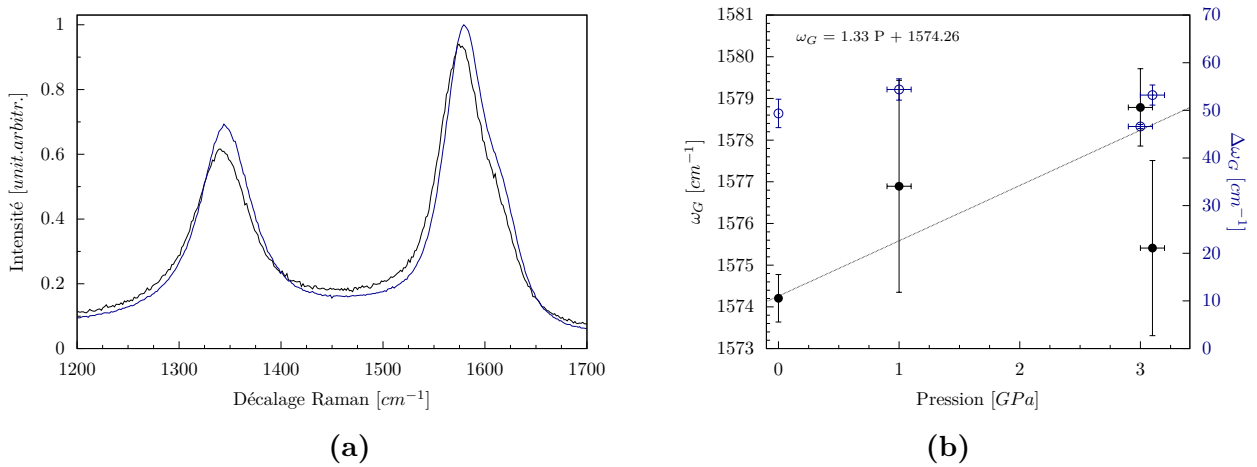


Figure 3.23: (a) Spectre Raman de la fibre de NTC avant (en noir) et après compression à 3 GPa dans la Belt (en bleu). (b) Position (ω) et largeur à mi-hauteur ($\Delta\omega$) des bandes de vibrations des fagots de NTC de la fibre en fonction de la pression. Les cercles représentent la largeur à mi-hauteur (échelle de droite).

La largeur des pics ($\Delta\omega_G$) varie peu selon les fibres densifiées après un cycle de compression. La position (ω_G), elle, présente une grande dispersion avec une légère tendance à monter vers les nombres d'onde supérieurs, liée à la montée en pression des cycles. Les rapports des intensités des bandes D et G sont donnés en Figure 3.24.

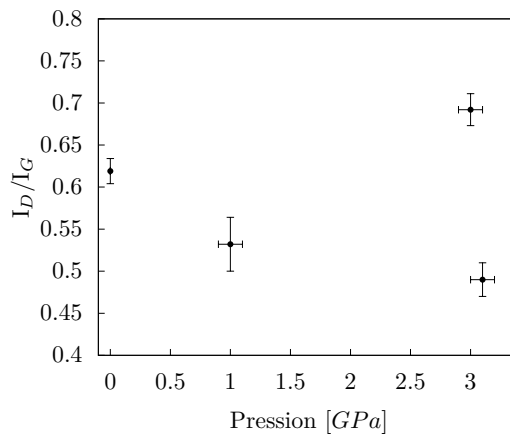


Figure 3.24: Rapports d'intensité I_D/I_G en fonction de la pression.

3.4. CONCLUSION

On peut supposer qu'après avoir été pressés à haute pression, les fagots de NTC au sein de la fibre se soient désolidarisés, perdant ainsi leur interaction et contact initial. Selon l'étude menée par Bokobza *et al.* [40] sur les spectres Raman de fagots de MWNT solidaires et dispersés, ce phénomène de désassemblage (« debundling ») semble se traduire par un décalage des pics Raman caractéristiques. Les images MEB montrées en Figure 3.25 s'inscrivent dans ce sens : la fibre comprimée est effilochée, de nombreux fagots se sont désolidarisés de l'axe de la fibre et semblent coupés à leur bouts.

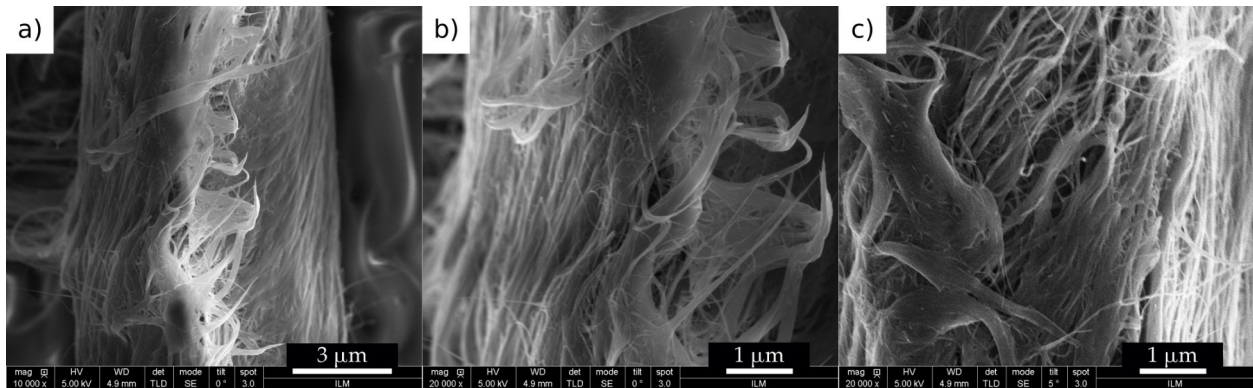


Figure 3.25: Images de microscopie électronique à balayage d'une fibre de NTC après un cycle de pression quasi-uniaxiale à 3 GPa (au moyen de la Belt). La structure de la fibre est endommagée due aux cisaillements des grains de sel.

3.4 Conclusion

Les études en compression mécanique isostatique menées ont montré une diminution de la section des fibres de 10% à 20% pour des pressions appliquées de 0,10 à 0,36 GPa. Cette diminution du diamètre est liée à une diminution de la résistivité électrique moyenne de 15% des fibres de NTC avec une déviation standard autour de cette valeur de 10%. Pour cette étude, la densification des fibres à 0,36 GPa a montré des valeurs de résistivité électrique plus faibles avec une diminution de 14% à 34% liée à la diminution du diamètre. Ainsi, malgré les pressions appliquées ces valeurs de diamètre ne sont pas éloignées de celles obtenues par densification liquide à l'acétone de Liu *et al.* [17] qui observent une diminution de 15 à 24%.

De plus, il est constaté que la densification mécanique accentue les différences de densité des NTC au sein de la fibre. Ces « pincements » ou zones d'effondrement du diamètre ont été retrouvés tout au long de la fibre, dessinant dans certains cas un motif. Cette morphologie observée pour un grand nombre de fibres de NTC suggère une variation possible de la densité des faisceaux de NTC au sein même du tapis filé. Une autre hypothèse est qu'au moment du filage, certains faisceaux de NTC transportent plus de faisceaux adjacents du fait d'un enchevêtrement plus important suivi par des faisceaux avec un degré d'enchevêtrement moins important.

Concernant les études aux régimes du gigapascal, bien que nous ayons fait au mieux pour garder des conditions les plus isostatiques possibles en fonction des dispositifs utilisés, les résultats obtenus n'ont pas été concluants. En effet, le milieu transmetteur solide utilisé couplé à la pression n'était pas adapté à la nature des fibres qui subissent une trop grande

friction et des forces de cisaillement qui détériorent leur unité. À ces pressions, bien que les MWNT composant les fibres aient un diamètre interne moyen de 4 nm (*i.e.* sensibilité plus importante sous pression), nous n'avons pu aller jusqu'à leur collapse.

En conclusion des résultats sur les propriétés électriques des fibres de NTC comprimées mécaniquement en condition isostatique, les valeurs espérées n'ont pas été atteintes (*i.e.* augmentation de la conductivité d'un à deux ordres de grandeurs selon les applications envisagées). De plus, comparées à la littérature sur les densifications mécaniques, ces valeurs restent très faibles [13, 19]. Bien que la densification limite les espaces entre les nanotubes, et donc établit d'avantage de connexions entre eux, la présence de chevauchement le long des tubes, d'impuretés, de défauts structurels du réseau C-C produits par la méthode de dépôt catalytique en phase vapeur (HF-CVD) et les nombreuses porosités rendent difficile l'identification formelle des facteurs dominants de la conductivité électrique des fibres. Néanmoins, la conductivité spécifique des NTC produit par HF-CVD semblent être un des facteurs limitant de la conductivité des fibres [41].

Il serait intéressant d'approfondir la piste d'un gainage par trempe d'une fibre de NTC dans un polymère (type PDMS) dont la viscosité serait déterminée afin d'éviter toute infiltration au sein de la fibre. Dans ces conditions, nous pourrions respecter des conditions isostatiques en choisissant un milieu transmetteur liquide et aller à des pressions beaucoup plus élevées afin d'induire une diminution plus importante de la porosité en conservant l'alignement des fibres de NTC et sans endommager la surface des fibres. Ces techniques de mise sous haute pression seraient limités à un cadre d'expérience de laboratoire.

Concernant l'étude des propriétés vibrationnelles *in situ* de la fibre de NTC soumise à une contrainte, les spectres obtenus montrent bien l'effet cette pression avec un décalage vers les nombres d'onde supérieurs (« blue-shift »). Cependant, au delà, l'interprétation des spectres restent complexes. Pour ces structures la zone étudiée de quelques μm^3 implique un nombre très importants de nanotubes ($\sim 2.10^4$ NTC) dont l'interaction, l'enchevêtrement, l'orientation et le nombre de parois différent, mettant alors en jeu un grand nombre de processus Raman. Les études par spectroscopie Raman de fibre ou de sous ensemble de MWNT sont encore peu reportées dans la littérature. L'identification des pics et les phénomènes sous-jacents dérivent principalement de la compréhension des spectres obtenus pour le graphite, le graphène ainsi que le carbone amorphe. Des études sur les MWNT et les fibres restent à poursuivre, afin de comprendre aux mieux les mécanismes sous-jacents à la formation des spectres. Cela permettrait d'appréhender les interactions entre les constituants des fibres (NTC, faisceaux de NTC) et ainsi leur agencement au sein des fibres.

Enfin, nous n'avons pu déterminer les propriétés mécaniques des fibres densifiées en utilisant la machine de traction Linkam TST350 pour cette étude. Les longueurs des morceaux de fibres traitées étaient limitées soit par le volume des systèmes de pression utilisés (pour les presses « Belt » et « Paris-Édimbourg », SAC), soit par celui de la gaine en latex qui après fermeture ne pouvait contenir qu'une longueur maximale de 4 mm, réservée en première instance à la mesure électrique.

3.5 Bibliographie

- [1] Mei Zhang, Ken R. Atkinson, and Ray H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 306(5700) :1358–1361, 2004.
- [2] Ya-Li Li, Ian A. Kinloch, and Alan H. Windle. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science*, 304(5668) :276–278, 2004.
- [3] Kai Liu, Yinghui Sun, Xiaoyang Lin, Ruifeng Zhou, Jiaping Wang, Shoushan Fan, and Kaili Jiang. Scratch-resistant, highly conductive, and high-strength carbon nanotube-based composite yarns. *ACS Nano*, 4(10) :5827–5834, 2010. PMID : 20831235.
- [4] Frances A. Hill, Timothy F. Havel, A. John Hart, and Carol Livermore. Enhancing the tensile properties of continuous millimeter-scale carbon nanotube fibers by densification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(15) :7198–7207, 2013. PMID : 23876225.
- [5] Bharath Natarajan, Noa Lachman, Thomas Lam, Douglas Jacobs, Christian Long, Minhua Zhao, Brian L. Wardle, Renu Sharma, and J. Alexander Liddle. The evolution of carbon nanotube network structure in unidirectional nanocomposites resolved by quantitative electron tomography. *ACS Nano*, 9(6) :6050–6058, 2015. PMID : 26030266.
- [6] Brigitte Vigolo, Philippe Poulin, Marcel Lucas, Pascale Launois, and Patrick Bernier. Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers. *Applied Physics Letters*, 81(7) :1210–1212, 2002.
- [7] P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, A. Derré, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin, and C. Zakri. Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment. *Nano Letters*, 5(11) :2212–2215, 2005. PMID : 16277455.
- [8] Jingna Zhao, Xiaohua Zhang, Jiangtao Di, Geng Xu, Xiaojie Yang, Xiangyang Liu, Zhenzhong Yong, Minghai Chen, and Qingwen Li. Double-peak mechanical properties of carbon-nanotube fibers. *Small*, 6(22) :2612–2617, 2010.
- [9] Kaoru Sugano, Masashi Kurata, and Hiroyuki Kawada. Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials. *Carbon*, 78 :356 – 365, 2014.
- [10] C.D. Tran, W. Humphries, S.M. Smith, C. Huynh, and S. Lucas. Improving the tensile strength of carbon nanotube spun yarns using a modified spinning process. *Carbon*, 47(11) :2662 – 2670, 2009.
- [11] Shan Li, Xiaohua Zhang, Jingna Zhao, Fancheng Meng, Geng Xu, Zhenzhong Yong, Jingjing Jia, Zuoguang Zhang, and Qingwen Li. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers. *Composites Science and Technology*, 72(12) :1402 – 1407, 2012.

-
- [12] Menghe Miao. Production, structure and properties of twistless carbon nanotube yarns with a high density sheath. *Carbon*, 50(13) :4973 – 4983, 2012.
- [13] JN Wang, XG Luo, T Wu, and Y Chen. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity. *Nature communications*, 5 :3848, 2014.
- [14] Xiefei Zhang, Qingwen Li, Yi Tu, Yuan Li, James Y. Coulter, Lianxi Zheng, Yonghao Zhao, Qianxi Jia, Dean E. Peterson, and Yuntian Zhu. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small*, 3(2) :244–248, 2007.
- [15] Menghe Miao. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*, 49(12) :3755 – 3761, 2011.
- [16] Menghe Miao. The role of twist in dry spun carbon nanotube yarns. *Carbon*, 96 :819 – 826, 2016.
- [17] Kai Liu, Yinghui Sun, Ruifeng Zhou, Hanyu Zhu, Jiaping Wang, Liang Liu, Shoushan Fan, and Kaili Jiang. Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method. *Nanotechnology*, 21(4) :045708, dec 2009.
- [18] J.-G. Fan, D. Dyer, G. Zhang, and Y.-P. Zhao. Nanocarpet effect : Pattern formation during the wetting of vertically aligned nanorod arrays. *Nano Letters*, 4(11) :2133–2138, 2004.
- [19] Thang Q. Tran, Zeng Fan, Peng Liu, Sandar Myo Myint, and Hai M. Duong. Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods. *Carbon*, 99 :407 – 415, 2016.
- [20] Menghe Miao. Production, structure and properties of twistless carbon nanotube yarns with a high density sheath. *Carbon*, 50(13) :4973 – 4983, 2012.
- [21] Yao Zhao, Jinqun Wei, Robert Vajtai, Pulickel M Ajayan, and E Barrera. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific reports*, 1 :83, 09 2011.
- [22] Ulysse Pedreira-Segade. *Nucleotides at the mineral-water interface and reactivity of amino acids under hydrothermal conditions in the context of the origins of life*. Theses, Université de Lyon, September 2017.
- [23] Régis Debord. *Development of a high pressure high temperature cell in the Paris Edinburg press for the measure of elastic properties and densities : Application on iron oxides*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, December 2001.
- [24] G. Morard, M. Mezouar, N. Rey, R. Poloni, A. Merlen, S. Le Floch, P. Toulemonde, S. Pascarelli, A. San-Miguel, C. Sanloup, and G. Fiquet. Optimization of paris–edinburgh press cell assemblies for in situ monochromatic x-ray diffraction and x-ray absorption. *High Pressure Research*, 27(2) :223–233, 2007.
- [25] H. Tracy Hall. Ultra-high-pressure, high-temperature apparatus : the “belt”. *Review of Scientific Instruments*, 31(2) :125–131, 1960.

-
- [26] D. L. Decker, W. A. Bassett, L. Merrill, H. T. Hall, and J. D. Barnett. High-Pressure Calibration : A Critical Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(3) :773–836, 1972.
- [27] A. L. Aguiar, E. B. Barros, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, D. Machon, Ch. Caillier, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. San-Miguel. Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes : Chemical and mechanical screening effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13) :5378–5384, 2011.
- [28] Katsuhisa Furuno, Akifumi Onodera, and Shoichi Kume. Sapphire-anvil cell for high pressure research. *Japanese Journal of Applied Physics*, 25(Part 2, No. 8) :L646–L647, aug 1986.
- [29] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R.A. Forman. Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, 46 :2774–2780, June 1975.
- [30] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 91(B5) :4673–4676, 1986.
- [31] S Klotz, J-C Chervin, P Munsch, and G Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(7) :075413, mar 2009.
- [32] Yuanyuan Li, Weibang Lu, Subramani Sockalingam, Bohong Gu, Baozhong Sun, John W Gillespie, and Tsu-Wei Chou. Electromechanical behavior of carbon nanotube fibers under transverse compression. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(8) :085303, feb 2017.
- [33] C Thomsen, S Reich, H Jantoljak, I Loa, K Syassen, M Burghard, GS Duesberg, and S Roth. Raman spectroscopy on single-and multi-walled nanotubes under high pressure. *Applied Physics A*, 69(3) :309–312, 1999.
- [34] Roberta A. DiLeo, Brian J. Landi, and Ryne P. Raffaele. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 101(6) :064307, 2007.
- [35] Andrea Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8 :235–46, 04 2013.
- [36] Sven Reichardt and Ludger Wirtz. Theory of resonant raman scattering : Towards a comprehensive ab initio description. *Phys. Rev. B*, 99 :174312, May 2019.
- [37] H. M. Heise, R. Kuckuk, A. K. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, and B. P. Asthana. Characterisation of carbonaceous materials using raman spectroscopy : a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(3) :344–353, 2009.

-
- [38] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8) :3190–3196, 2011. PMID : 21696186.
- [39] John H. Lehman, Mauricio Terrones, Elisabeth Mansfield, Katherine E. Hurst, and Vincent Meunier. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8) :2581 – 2602, 2011.
- [40] L Bokobza and J Zhang. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *Express Polymer Letters*, 6(7), 2012.
- [41] Yoann Dini, Jérôme Faure-Vincent, and Jean Dijon. How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays. *Carbon*, 144 :301 – 311, 2019.

Comportement des propriétés électriques d'une fibre de nanotubes de carbone soumise à une déformation uni-axiale

Sommaire

4.1	Introduction	100
4.2	Concepts de base, dispositifs expérimentaux et méthodes	101
4.2.1	Notions de mécanique	101
4.2.2	Résistivité électrique sous contrainte : effet du facteur géométrique	104
4.2.3	Dispositifs pour les essais de déformation quasi-statique	105
4.2.4	Dispositif pour les essais mécaniques dynamiques	107
4.2.5	Montages des éprouvettes	109
4.2.6	Détermination de la contrainte pour les essais de déformation avec la cellule CS130	113
4.2.7	Extraction du diamètre d'une fibre sous contrainte	114
4.2.8	Traitement thermique par injection de courant pulsé	115
4.2.9	Métrologie	116
4.3	Résultats des réponses mécaniques des fibres de NTC	118
4.3.1	Mesure des propriétés mécaniques quasi-statiques : hypothèse d'un comportement élastoplastique	118
4.3.2	Premiers essais en régime dynamique : hypothèse d'un comportement visco-élastique des fibres	122
4.4	Propriétés de transport électrique sous contrainte	126
4.4.1	Effet d'une contrainte uni-axiale sur la résistance d'une fibre de NTC	126
4.4.2	Effet d'une contrainte uni-axiale sur les propriétés vibrationnelles	129
4.4.3	Traitement d'une fibre de NTC par injection de rampes de courant d'intensité croissante et décroissante	132
4.4.4	Traitement d'une fibre de NTC par injection de courants pulsés	134
4.5	Conclusion	136
4.6	Bibliographie	137

4.1 Introduction

La réponse d'un objet à une sollicitation mécanique et/ou électrique est une sonde de ses propriétés structurelles et fonctionnelles. C'est pourquoi soumettre la fibre de nanotubes de carbone à différents régimes de sollicitation permet l'identification des paramètres influant sur ses propriétés. Celles-ci dépendent fortement des mécanismes d'adhésion entre les tubes et de leur arrangement spatial dans la fibre. Ces deux observables des propriétés internes de la fibre vont être étudiées dans ce chapitre. Celui-ci s'articule en trois parties.

La première partie aborde dans un premier temps quelques notions de mécanique statique et dynamique, utiles à la compréhension des essais en traction et à la détermination des propriétés mécaniques. Dans un second temps, elle décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de l'étude sur les réponses mécaniques et électro-mécaniques des fibres de nanotubes de carbone. Le développement d'un dispositif de mesure électrique *in situ*, adapté à une cellule piézo-électrique de micro-traction est introduit de manière détaillée. Développé dans le cadre de cette thèse, son utilisation pour les études sur les objets de type fibre ou câble est encore récente,

La deuxième partie permet d'exposer d'abord, les résultats des essais mécaniques conventionnels en régime quasi-statique des fibres de nanotubes de carbone, puis ceux réalisés en régime dynamique à température ambiante.

Enfin, la troisième partie présente la réponse piézo-résistive d'une fibre de nanotubes de carbone soumise à une déformation uni-axiale. Une étude par spectroscopie Raman *in situ* de l'effet d'une déformation sur les propriétés vibrationnelles de la fibres de NTC est présentée. Les deux dernières sections introduisent les premiers résultats des traitements en courant réalisés sur les fibres de NTC pour deux modes d'injection : pour le premier, une injection de rampes de courant dont les temps sont de l'ordre de la seconde ; pour le second, une injection de courant pulsé avec des temps de l'ordre de la milliseconde.

4.2 Concepts de base, dispositifs expérimentaux et méthodes

4.2.1 Notions de mécanique

Déformations en régime statique

Pour réaliser un essai en traction et satisfaire les hypothèses des milieux continus, un élément de volume « représentatif » du matériau doit être utilisé. L'analyse de ces essais permet d'obtenir à partir des courbes « force-déplacement », les courbes rationnelles de « contrainte-déformation » du matériau. Des exemples de courbes rationnelles obtenues pour différents types de matériaux sont montrés en Figure 4.1.

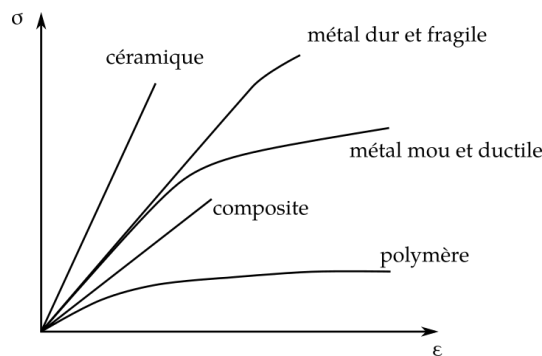


Figure 4.1: Exemples de comportements d'un solide déformable sous contrainte [1].

Loi de Hooke et domaine de validité Dans le régime des petites déformations ($\epsilon \ll 1$) et pour un matériau ayant un comportement élastique, il y a proportionnalité entre la contrainte σ et la déformation ϵ selon l'axe de contrainte. Dans le cas d'une contrainte uni-axiale, la loi de Hooke se traduit formellement par

$$\sigma = E\epsilon, \quad (4.1)$$

où σ est la contrainte (N/m^2) qui représente l'effort subit par le matériau normalisé par sa surface perpendiculaire à l'effort exercé, $\epsilon = (\ell - \ell_0)/\ell_0$ est la déformation (ou l'allongement relatif) et E est le module d'Young qui représente la raideur du matériau.

Coefficient de Poisson Pour un matériau élastique, la déformation transverse est reliée à la déformation longitudinale par le coefficient de Poisson ν telle que

$$\nu = -\frac{\epsilon_T}{\epsilon_L} = -\frac{\frac{D-D_0}{D_0}}{\frac{\ell-\ell_0}{\ell_0}}, \quad (4.2)$$

où ϵ_T est la déformation transversale, ϵ_L est la déformation longitudinale, D_0 et D représentent respectivement le diamètre initial et le diamètre pour une déformation donnée.

La théorie d'un matériau élastique linéaire, stable, isotrope autorise des coefficients de Poisson compris entre $-1 \leq \nu \leq 1/2$. Un coefficient de poisson négatif est dit auxétique (*e.g.* mousses de polymère, jouets à doigt, *etc.*), lorsqu'il prend la valeur de 0, il indique un matériau cassant (*e.g.* les verres ou le liège) et pour des valeurs de 0,5, il indique un matériau parfaitement incompressible (*e.g.* polymères dont caoutchouc). La plupart des matériaux possèdent un coefficient de poisson de 0,3 (*e.g.* cuivre, aluminium).

Rigidité totale : notion de compliance La mesure des propriétés mécaniques des fibres nécessite des techniques particulières de préhension afin d'éviter d'endommager les échantillons et de compromettre les propriétés d'intérêt de ceux-ci. Les normes d'essai standard pour les essais de traction sur les fibres de type polymères, carbone ou céramique, ASTM C1557-14 et ISO 11566 :1996 [2, 3], suggèrent une procédure de préhension de l'échantillon au moyen d'un gabarit (ou porte-échantillon). Un cadre qui constitue la jauge de longueur y est découpé afin d'accueillir la fibre unitaire. Celle-ci est alors indirectement sollicitée, ce qui permet d'éviter la concentration des contraintes et des sites d'initiation de cassure prématurée [4].

Cependant, l'influence de tous les matériaux, qui constituent les interfaces dans le chemin de chargement de la fibre, doit être pris en compte afin d'obtenir des mesures de déformations précises. Pour un système donné de fibre, de mors, de porte-échantillon et de colle, l'extension de l'échantillon doit être différenciée de l'extension totale mesurée. Ceci est réalisé en mesurant le comportement du système de mesure qui possède une certaine souplesse (ou flexibilité) que l'on désigne sous le terme de compliance. Dans la littérature, le test de compliance a été appliqué par de nombreux auteurs pour différents systèmes de préhension et de fibres [5, 6], notamment les fibres de NTC [7].

Ainsi, dans les essais de traction, la déformation n'est pas directement mesurée à partir de la fibre elle-même, mais à partir du déplacement des mors. Le module d'Young obtenu peut être décomposé comme le module d'Young effectif (E_f^{eff}) de deux ressorts en série. La raideur d'un ressort étant définie comme la résistance à la déformation sous l'effet d'une force appliquée, $k = \frac{F}{x}$, on peut écrire

$$\frac{1}{k_f^{eff}} = \frac{1}{k_{sys}} + \frac{1}{k_f}, \quad (4.3)$$

où k_f^{eff} est la raideur mesurée, k_{sys} la raideur du système (en dehors de la fibre) et k_f la raideur de la fibre. La compliance étant définie comme l'inverse de la raideur, on a donc

$$C_{tot} = C_{sys} + C_f. \quad (4.4)$$

Selon la loi de Hooke

$$E_f = \frac{F/A}{\Delta L/\ell_0} = k_f \frac{\ell_0}{A} = \frac{\ell_0}{C_f A}, \quad (4.5)$$

où F est la force de traction, ΔL représente l'allongement, ℓ_0 et A sont la longueur initiale et l'aire de la surface transversale de la fibre. On obtient ainsi

$$C_{tot} = \frac{\ell_0}{E_f^{eff} A} = C_{sys} + \frac{\ell_0}{E_f A}. \quad (4.6)$$

Pour des longueurs ℓ_0 différentes, on peut alors tracer la compliance totale comme une fonction linéaire de ℓ_0 où la pente et l'intersection en y correspondent respectivement à $1/E_f A$ et C_{sys} .

Déformations en régime dynamique : notion de module complexe

L'analyse mécanique en régime dynamique permet de déterminer les propriétés mécaniques d'un échantillon soumis à une sollicitation cyclique donnée, en fonction de la température, du temps, et de la fréquence. Elle consiste à appliquer une sollicitation sinusoïdale d'amplitude et de fréquence imposées, hors résonance, à un matériau [8]. La force est alors mesurée, et le déphasage entre la sollicitation en déformation et la réponse en contrainte du matériau est donné par l'angle de phase δ (*i.e.* transformée de Fourier rapide du signal de sortie). Ces mesures conduisent à la détermination de son module d'Young complexe. Sa partie réelle traduit la capacité du matériau à stocker l'énergie mécanique et à la restituer intégralement sous forme de déformation. Sa partie imaginaire rend compte de la capacité du matériau à la dissiper sous forme de chaleur, associée à la friction et à l'écoulement des chaînes macromoléculaires. Le module d'Young complexe s'énonce par

$$E(\omega) = \Re[E(\omega)] + i\Im[E(\omega)], \quad (4.7)$$

où $\Re[E(\omega)]$ est le module de conservation (liée à la partie élastique) et $\Im[E(\omega)]$ est le module de perte (liée à la partie visqueuse). Le module dynamique correspond à

$$|E(\omega)| = (\Re[E(\omega)]^2 + \Im[E(\omega)]^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.8)$$

Les caractéristiques de l'amortissement peuvent être également représentées par le facteur de perte défini tel que

$$\tan \delta = \frac{\Im[E(\omega)]}{\Re[E(\omega)]}. \quad (4.9)$$

Celui-ci, utilisé comme une mesure de l'amortissement d'un système viscoélastique, prend des valeurs de 0° pour les matériaux élastiques (*i.e.* les modules de conservation et de perte sont équivalents) et de 90° pour les matériaux purement visqueux. Les matériaux visco-élastiques auront un déphasage intermédiaire à ces valeurs.

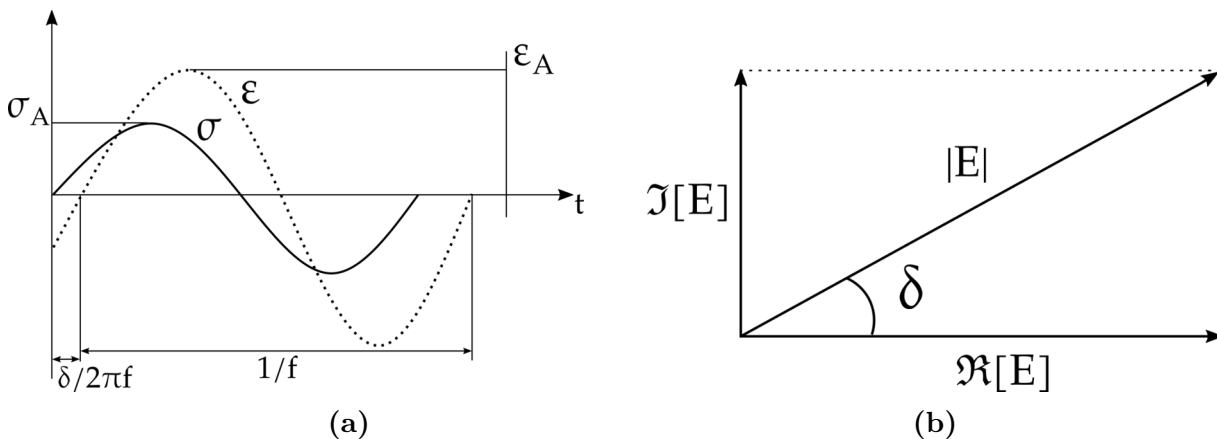


Figure 4.2: Schéma de l'angle de phase et du module complexe. (a) Déphasage $\delta/2\pi f$ entre la contrainte σ et la déformation ϵ d'un matériau visco-élastique soumis à une oscillation sinusoïdale (σ_A et ϵ_A sont les amplitudes respectives et f est la fréquence). (b) Relation entre le module de conservation $\Re[E(\omega)]$, le module de perte $\Im[E(\omega)]$, l'angle de phase δ et le module dynamique $|E|$ (selon l'ISO 6721-1 :2019 [9]).

4.2.2 Résistivité électrique sous contrainte : effet du facteur géométrique

La résistance électrique d'un cylindre de longueur ℓ avec une section caractérisée par un diamètre D et une section A est donnée par :

$$R(\ell, D) = \frac{\rho_0 \ell}{A} = \frac{4\rho_0 \ell}{\pi D^2}. \quad (4.10)$$

Ainsi, nous pouvons émettre en première hypothèse, que l'évolution de la résistance d'un matériau peut être uniquement liée à un facteur géométrique, lorsque soumis à une déformation longitudinale. La résistivité locale ρ_0 est admise, ici, comme constante. La résistance se décompose alors telle que

$$R(\ell + \Delta\ell, D + \Delta D) = \frac{4\rho_0}{\pi} \frac{(\ell + \Delta\ell)}{(D + \Delta D)^2} = \frac{4\rho_0 \ell}{\pi D^2} \frac{(1 + \Delta\ell/\ell)}{(1 + \Delta D/D)^2}. \quad (4.11)$$

Ce qui donne, en terme de déformation longitudinale,

$$R(\epsilon_L) = R_0 \frac{(1 + \epsilon_L)}{(1 - \nu\epsilon_L)^2}. \quad (4.12)$$

où ν est le coefficient de Poisson. La Figure 4.3 montre l'évolution de la résistance de matériaux usuels soumis à une déformation longitudinale, liée seulement au facteur géométrique. La résistance électrique est choisie à $57,38 \Omega$ en accord avec la valeur de résistance électrique mesurée pour une fibre de NTC de $393 \mu\text{m}$ sans déformation. Les matériaux compressibles tel que le cuivre ou l'aluminium ($\nu \sim 0,3$), et incompressibles tel que le caoutchouc ($\nu \sim 0,5$) y sont montrés.

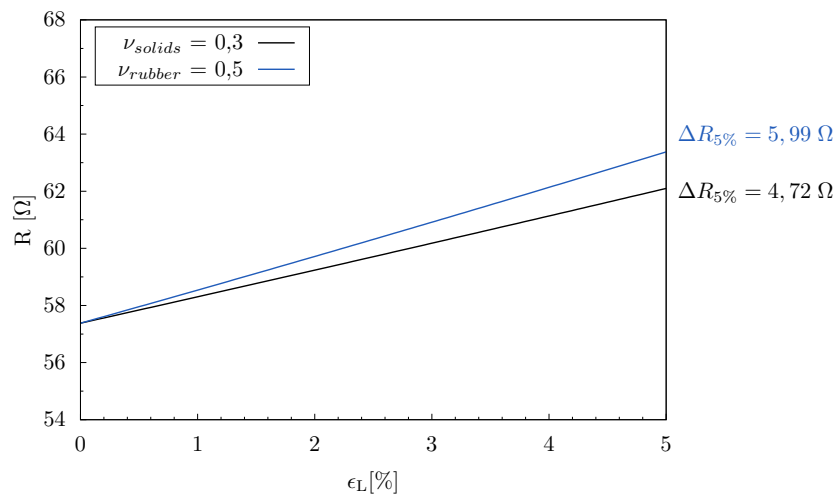


Figure 4.3: Contribution géométrique dans l'évolution de la résistance électrique (R). $\Delta R_{5\%}$ représente l'écart entre la résistance initiale (R_0) et la résistance pour une déformation longitudinale de 5% ($R_{5\%}$).

L'évolution de la résistance électrique de ces matériaux soumis à de petites déformations est de l'ordre de quelques ohms. Pour une déformation longitudinale de 5%, ces matériaux subissent une augmentation de 8 à 10 % de leur résistance.

4.2.3 Dispositifs pour les essais de déformation quasi-statique

Machine d'essai Linkam TST350

Les essais de traction ont été conduits sur une machine d'essai Linkam Scientific TST350. Toutes les mesures ont été réalisées au moyen d'un capteur de force de 20 N, d'une résolution de 20 mN, à température ambiante. Le déplacement est mesuré en fonction de la vitesse de déplacement des moteurs sur la tige filetée (de $0,1 - 1000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et du temps de collection des données (d'une résolution de 0,29 s). La plage de déplacement autorisé est de 80 mm. Les dimensions autorisées pour les échantillons de traction correspondent à une épaisseur de 10^{-3} à 2 mm, une longueur de 27 à 107 mm et une largeur de 10^{-3} à 22 mm. Ceux-ci sont maintenus par des mors à vis. La machine est livrée avec un logiciel de traitement des données « Linksys 32X System control ».

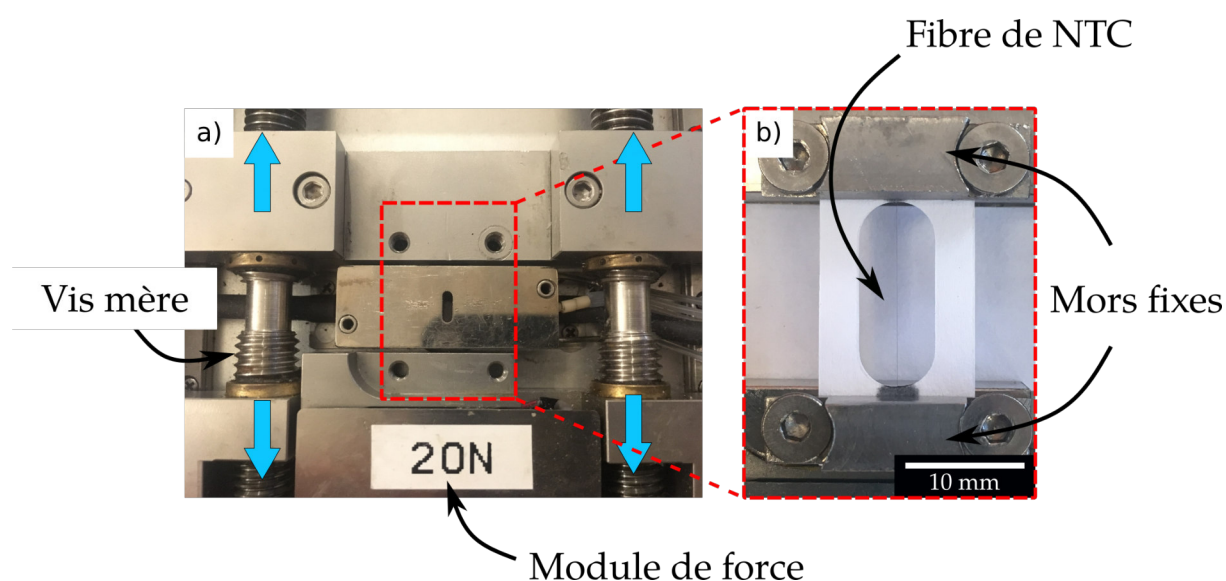


Figure 4.4: Photographies (a) de la machine d'essai de traction Linkam TST350, et (b) d'une éprouvette d'essai de traction montée ($\ell_0 = 15\text{mm}$). Les flèches bleues indiquent le sens de chargement.

Cellule de micro-contrainte CS130 Razorbill Instrument

Le deuxième dispositif utilisé est une cellule de micro-traction CS130 de Razorbill Instruments (de 37 mm de long, 13 mm de hauteur et pesant 30 g). Cette cellule fonctionne avec un système de piézo-électriques de céramiques PZT (Titano-Zirconate de Plomb, $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) séparés en deux parties « externe » et « interne » (indiquées respectivement par les flèches rouges et bleue sur la Figure 4.5). Ceux-ci sont isolés électriquement de l'armature métallique en titane du corps de la cellule. Ils sont gouvernés de manière indépendante par une tension de commande permettant un déplacement de $\pm 17 \mu\text{m}$, soit un total de $34 \mu\text{m}$ d'allongement, pour des mesures à température ambiante. Dans la configuration actuelle de notre cellule, la tension délivrée au piézo-électrique induit un déplacement maximal de $25 \mu\text{m}$.

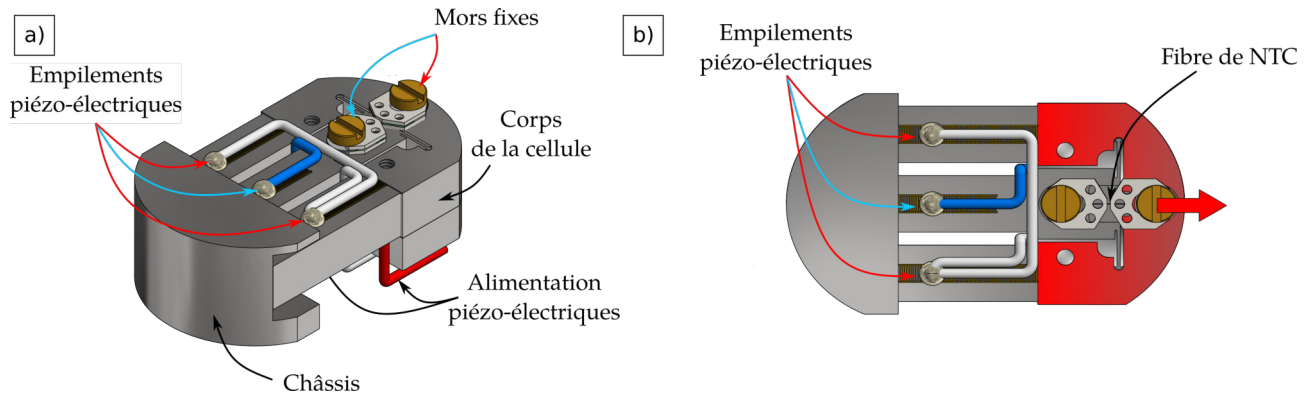


Figure 4.5: Représentations de la cellule de micro-traction avec une fibre de NTC montée. (a) Vue 3/4 où les différents éléments de la cellule sont décrits. (b) Vue du dessus : la flèche rouge représente la direction du déplacement uni-axiale et la surface rouge, la partie mobile de la cellule.

Les dimensions des échantillons pour cette cellule doivent être d'une section maximale de $0,02 \text{ mm}^2$ pour une longueur inférieure à $1,5 \text{ mm}$ [10]. L'échantillon est maintenu entre deux mors, vissés au corps de la cellule. La distance minimale constructeur entre les mors est de $500 \mu\text{m}$. Cette distance est limitée par la conception des pièces du mors et de la zone de serrage allouée. De ce fait, pour induire une déformation de plus de 5% à nos échantillons, les deux pièces constitutives du mors ont été modifiées en créant une ouverture au niveau de la zone de fixation, permettant d'enlever toute limitation d'espacement entre les mors.

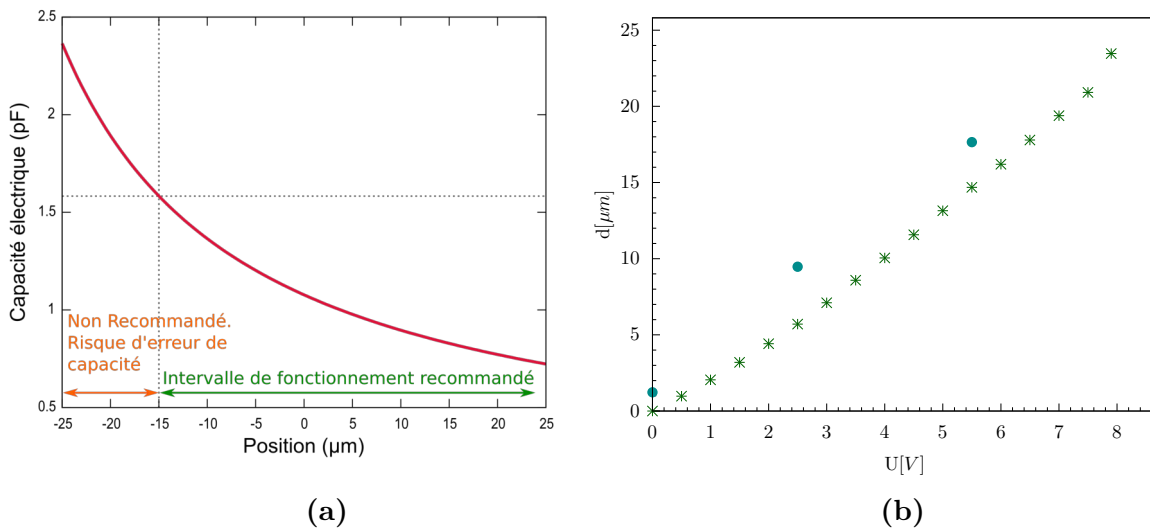


Figure 4.6: a) Courbe de calibration de la capacité électrique en fonction de la position entre les mors. b) Courbe d'allongement d'une fibre de NTC montée en fonction de la tension de commande imposée au piézo-électrique $U_{externe}$. Les formes * et ● représentent respectivement le chargement et le déchargement.

Le déplacement des piézo-électriques est mesuré au moyen d'un élément capacitif situé sous l'échantillon. La mesure de la capacité est effectuée avec un RLC mètre de précision Keysight E4980AL. La Figure 4.6a représente la courbe de calibration entre la capacité et la position selon la formule 4.13 pour un condensateur formé de deux armatures parallèles

séparées par une épaisseur d_0 d'un milieu matériel de permittivité diélectrique relative ϵ_r

$$C[\text{pF}] = \frac{\epsilon_r A}{(d + d_0)} + 0,1, \quad (4.13)$$

où A est la surface de chaque armature fixée à $4,85 \text{ mm}^2$, d_0 est la distance minimale entre les deux armatures fixée à $43,97 \text{ }\mu\text{m}$ et d correspond à l'allongement entre les piézo-électriques. Ici, la permittivité est supposée être celle du vide $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$. La correspondance entre la tension de commande injectée au piézo-électrique et l'allongement induit est représentée en Figure 4.6b.

La stabilité de la mesure a été appréciée par la mesure de la capacité, sans tension appliquée sur les piézo-électriques (*i.e.* sans déplacement), pendant plus de 200 min. L'amplitude de la dérive est de 0.00037 pF , ce qui constitue la précision des mesures du dispositif.

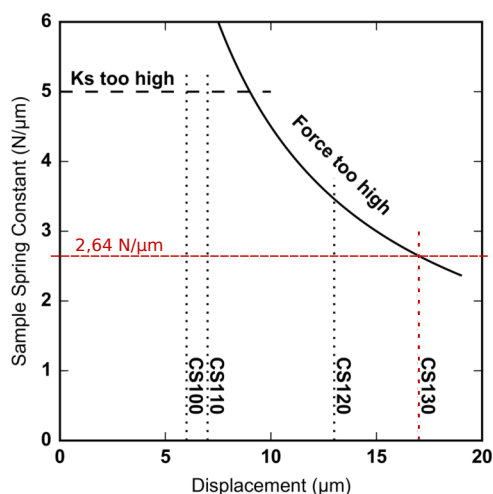


Figure 4.7: Gamme de travail contrainte (déplacement) de la cellule de traction CS130.

Afin de ne pas endommager la cellule, il existe une limite de raideur supérieure à $2,64 \text{ N.}\mu\text{m}^{-1}$ à ne pas dépasser. Les échantillons trop rigides provoqueront une torsion trop importante dans la cellule, ce qui affectera la précision du capteur de position. Dans notre cas, les échantillons de fibres de nanotubes de carbone ont une raideur inférieure à cette limite.

4.2.4 Dispositif pour les essais mécaniques dynamiques

Les essais mécaniques dynamiques ont été conduits sur un analyseur mécanique dynamique DMA50 de Metravib, au laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS), sous la direction de Michelle Salvia. Le module de force est de $\pm 50 \text{ N}$ avec une résolution de $0,6 \text{ mN}$, pour des déplacements autorisés de 1 à $3000 \text{ }\mu\text{m}$, d'une résolution de $1,5 \text{ nm}$. Tous les essais ont été menés à température ambiante. La gamme de fréquences utilisées était comprise entre $[1 - 30] \text{ Hz}$, pour une résolution en fréquence de $0,01\%$. L'analyseur est livré avec un logiciel de traitement des données « Dynatest ».

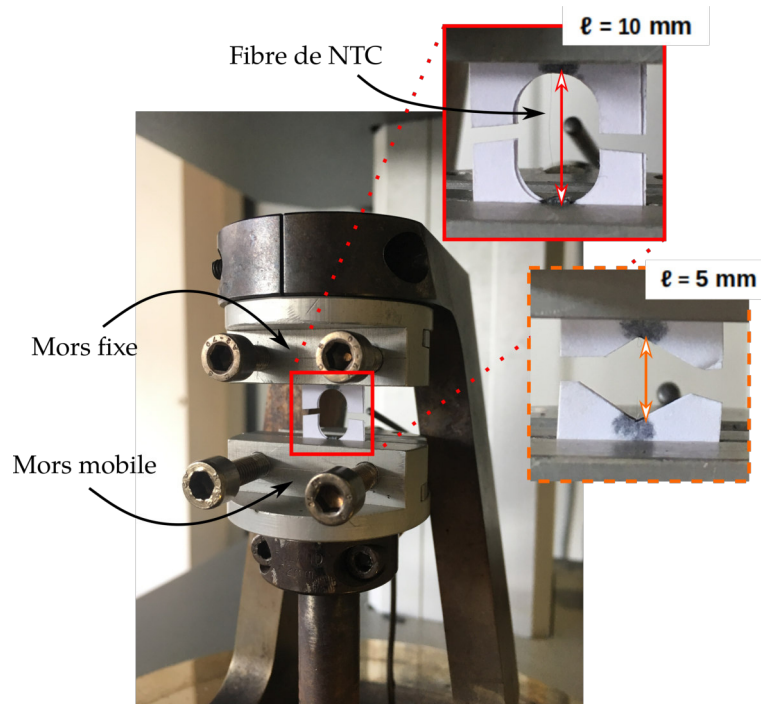


Figure 4.8: Photographies d'un échantillon serré entre les mors de l'Analyseur Mécanique Dynamique Métrovib 50N, et les agrandissements de deux gabarits utilisés pour la préhension des fibres de NTC.

Le dimensionnement des échantillons de traction a été établi à partir des limites en raideur pour une fréquence donnée de l'appareil (montré en Figure 4.9). Seule la longueur requise pour les fibres de NTC a été déterminée, le diamètre étant fixé à une moyenne de $17,96 \mu\text{m}$. Le module d'Young est pris sur une grande plage de valeurs, entre 20 et 50 GPa et la raideur est prise pour des fréquences de 1 à 20 Hz à 10^3 N.m^{-1} (k_{limite}).

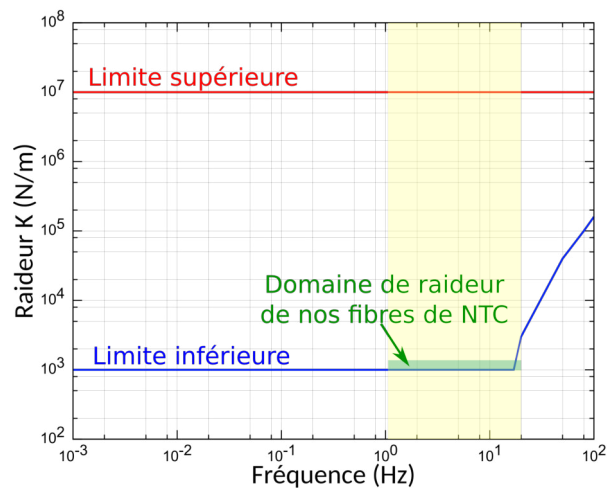


Figure 4.9: Raideur en fonction de la fréquence des oscillations.

D'après l'équation de la raideur

$$k = \frac{F}{\Delta\ell} = \frac{EA}{\ell_0}, \quad (4.14)$$

où F est la force appliquée sur une longueur ℓ_0 , E est le module d'Young et A est l'aire de la section transversale du matériau (*i.e.* de la fibre), on obtient la longueur maximale d'échantillon depuis

$$\ell_{\text{limite}} = \frac{EA}{k_{\text{limite}}}. \quad (4.15)$$

Ainsi, pour un module d'Young de 20 GPa, la longueur maximale est de 5 mm, et pour un module d'Young de 50 GPa, la longueur maximale est de 12 mm. Les jauges (*i.e.* espace accueillant la fibre) des gabarits en papier ont été dessinées pour des dimensions de 5 et 10 mm pour une largeur de gabarit fixée à 6 mm. La préhension des éprouvettes (gabarit + fibre) se fait au moyen de pinces de traction pour barreaux (*cf.* Figure 4.8). La résolution des mesures du facteur de perte $\tan \delta$ est de 1.10^{-5} .

4.2.5 Montages des éprouvettes

Préparation des éprouvettes de traction

Les éprouvettes de traction pour les essais de traction des machines Linkam TST350 et Metravib DMA50N ont été réalisées selon le protocole ISO [2], dont les dimensions ont été adaptées aux dispositifs. L'éprouvette de traction est constituée d'une feuille de papier dans laquelle une fente (ou jauge de longueur) en forme de rectangle, dont les bords sont arrondis (*i.e.* forme conseillée par ISO), est gravée. Chaque gabarit accueille une fibre centrée le long de cette fente où elle est tendue d'une extrémité à l'autre par des adhésifs. Puis, deux points de colle bi-phasique Loctite® Stycast 2850 FT sont déposés aux bords de la jauge pour être ensuite recouverts d'un même gabarit nu (formant un « sandwich »). L'éprouvette de traction est ainsi constituée de deux gabarits et d'une fibre de NTC. Ce montage permet d'éviter une concentration des contraintes au niveau des points de colle et ainsi de répartir la contrainte en haut et en bas lors du maintien dans les mors. Les éprouvettes constituées d'un seul gabarit et d'une fibre de NTC (« pizza ») ont montré une augmentation de la contrainte transmise à la fibre [11].

Chaque éprouvette montée nécessite un temps de séchage de 24 h dans une étuve à 60 °C afin de réticuler la colle. Ce protocole permet la préparation de plusieurs éprouvettes d'essai de traction et ainsi de réaliser des essais en série.

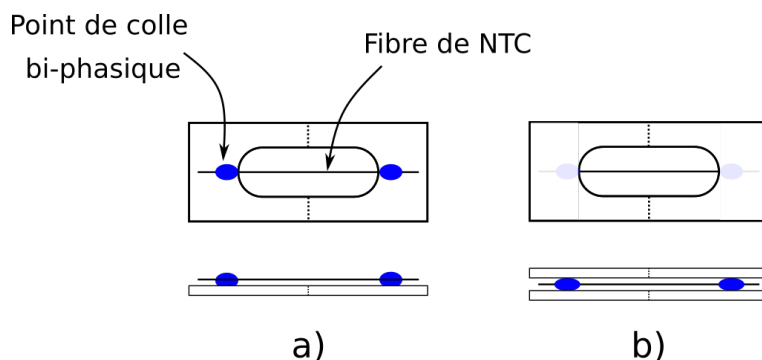


Figure 4.10: Représentations schématiques des deux éprouvettes de traction : a) en formation « pizza », ces éprouvettes n'ont pas été retenues ; b) en formation « sandwich ».

Une fois l'éprouvette maintenue dans les mors, les deux parties adjacentes à la longueur de la jauge sont découpées (lignes en pointillée sur la Figure 4.10).

Pour les essais de traction avec la machine Linkam TST350, les jauges ont été usinées pour des longueurs de 10, 20, 30, 35, 40, 45, et 50 mm. Pour chaque longueur de jauge, quatre éprouvettes ont été préparées.

Pour les essais de traction avec la machine Metravib DMA 50N, les jauges ont été usinées pour des longueurs de 5 et 10 mm. La forme de la jauge de 5 mm de longueur a été dessinée en forme de losange afin de restreindre les deux zones de découpe qui sous le poids des ciseaux induit une force importante à la fibre placée au centre.

Procédure de montage et adaptation aux mesures de résistance

Procédure de montage La procédure de montage des échantillons de fibre de NTC a été adaptée de celles décrites par Hicks *et al.* [11] pour une cellule de micro-contrainte. Chaque mors de la cellule CS130 est constitué d'une pièce supérieure et d'une pièce inférieure en titane, séparées d'un (ou plusieurs) disque d'espacement (« spacer »). Les pièces sont maintenues entre elles par de la colle, et la vis de serrage permet leur fixation au corps de la cellule.

La première opération est la fixation des deux pièces inférieures sur le corps de la cellule qui détermine la zone d'allongement de l'échantillon. Afin de les positionner parallèlement à la direction du chargement, une pièce en forme de fer à cheval est fixée au corps de la cellule (*i.e.* rôle de « tuteur »). Le diamètre intérieur de celui-ci est légèrement plus grand que la largeur des pièces inférieures. Après vérification sous microscope optique de l'alignement et de la distance entre les mors souhaitée, le fer à cheval est retiré. Les pièces inférieures sont ensuite vissées et collées au corps de la cellule par de la colle standard Varnish-Ge. Quatre points de colle sont réalisés pour chaque pièce.

La deuxième étape est la fixation, par de la colle Varnish-Ge, du disque d'espacement sur la pièce du haut. Celui-ci permet d'assurer un parallélisme entre les pièces supérieure et inférieure du mors contenant l'échantillon. Pour les dimensions de nos fibres (*i.e.* diamètre entre 10 et 22 μm), un seul disque d'espacement suffit. Celui-ci a une épaisseur constructeur de 240 μm qui a été réduite à 150 μm afin de limiter l'épaisseur de colle dans le mors. Le temps de séchage pour la colle Varnish-Ge est de 15 à 20 min dans une étuve à 60 °C (*i.e.* le chauffage permet un durcissement plus rapide de la colle).

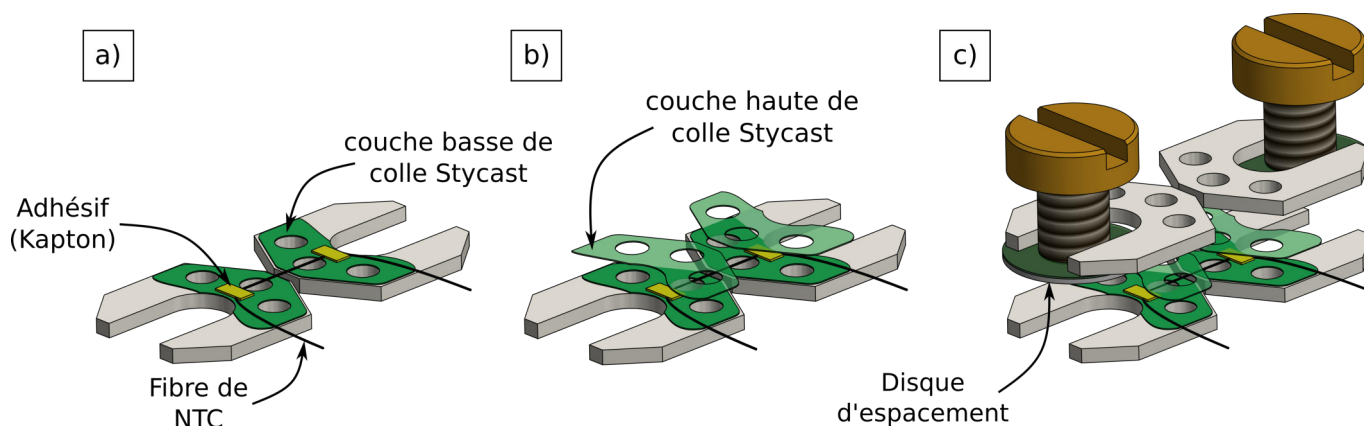


Figure 4.11: Représentations schématiques du montage d'une fibre de NTC dans les mors, pour la cellule Razorbill, en vue éclatée. a) Mise en place de la fibre entre les mors. b) Recouvrement de l'ensemble (fibre+kapton) par la colle Stycast. c) Fermeture des mors.

La troisième étape permet la vérification de l'assemblage des pièces. Pour chaque mors, les pièces supérieure (avec le disque d'espacement) et inférieure sont vissées ensemble afin d'apprécier la superposition des deux pièces qui doivent être parallèles. En effet, la deuxième étape peut induire un décalage de la pièce supérieure lors du serrage de la vis. Selon la position du disque d'espacement sur la pièce supérieure, nous pouvons soit avoir un recouvrement de la zone d'allongement, soit un retrait de celle-ci.

Après la vérification, la quatrième étape est la mise en place de la fibre de NTC. Pour cette étape, on utilise la colle bi-phasique de type epoxy Loctite® Stycast 2850 FT. Elle est ici couplée au Catalyseur 9 selon des proportions 100 : 4. Dans un premier temps, la fibre est tendue entre les mors selon la direction de chargement de la cellule. Elle est maintenue à cette étape par un adhésif (Kapton - isolant électrique et thermique) afin de vérifier l'alignement sous un microscope optique et de rectifier la position si nécessaire (*cf.* Figure 4.11a). L'alignement réussi, la partie de la fibre contenue dans le mors est recouverte d'une fine couche de colle Loctite® Stycast 2850 FT (*cf.* Figure 4.11b).

Une attention particulière doit être donnée pour cette étape. La première précaution est de bien disposer la colle au dessus et en dessous de la fibre, afin de lier les pièces supérieure et inférieure. La deuxième précaution est la quantité de colle. Un excédent de celle-ci provoquera, lors de la fermeture du mors par la pièce supérieure, un écoulement en dehors de celui-ci, pouvant recouvrir la zone d'allongement de la fibre mais également endommager la cellule.

La dernière étape est la plus délicate du montage : la fermeture des mors en conservant l'alignement de la fibre de NTC qui n'est pas encore collée (*cf.* Figure 4.11c). Les mors sont montés l'un après l'autre. La pièce supérieure est vissée soigneusement jusqu'à contact avec la colle. Il n'est pas nécessaire d'induire un serrage trop important qui pourrait décaler la position de l'ensemble (*i.e.* mors). Pour cette étape, un fil micrométrique est inséré par les ouvertures circulaires des deux pièces afin de maintenir en place la pièce supérieure lors du serrage. Une fois refermée, on vérifie la répartition de la colle dans le mors en positionnant le dispositif de manière latérale. Celle-ci peut former un ménisque si la quantité de colle n'est pas suffisante. La concavité peut être d'environ 100 μm entre le centre du ménisque et le bord du mors. Celui-ci est corrigé par l'application de colle au moyen d'une épine de sapin.

Les deux mors montés, la cellule est placée dans une étuve à 60 °C pendant 24 h afin de sécher la colle Loctite® Stycast 2850 FT. Les fibres montées entre les mors de la cellule CS130 mesuraient entre 320 et 670 μm de long.

Montage électrique Le montage de connections électriques adaptées pour une mesure 2- ou 4-pointes dans la cellule de micro-traction Razorbill a été mis en place (*cf.* Section 2.4.1). Dans le cas d'une mesure 2-pointes, les deux mêmes sondes de contact sont utilisées pour fournir le courant d'essai (*i.e.* connexions source) et enregistrer la tension (*i.e.* connexions de détection). La résistance mesurée est alors la somme des résistances en série des fils d'amenés, de la fibre, et de la résistance des contacts entre les pointes et la fibre. Avec la mesure 4-pointes, le courant est imposé par les deux pointes « extérieures » et la tension est mesurée par les deux pointes « intérieures ». Dans cette configuration, on s'affranchit de tout autre résistance pour ne mesurer que celle de la fibre (*cf.* Figure 4.12).

Pour la mesure des propriétés électriques couplée à la déformation de la fibre, celle-ci devait être tendue entre les mors et connectée au circuit électrique intermédiaire.

La première opération était d'isoler électriquement toute partie métallique de la cellule en contact avec la fibre de NTC. Les pièces inférieures des mors en titane ont donc été recouvertes de colle bi-phasique et traitées thermiquement à 60 °C pendant 24h. La colle est ensuite polie soigneusement afin d'en retirer l'excédent et surtout de mettre à niveau les deux pièces ainsi recouvertes. La fibre est ensuite positionnée et tendue parallèlement à la direction du déplacement de la charge, pour être alors fixée par deux adhésifs de Kapton® (isolant thermique et électrique). Les extrémités des fibres sont alors amenées au travers du mors vers les pistes de cuivre du circuit électrique intermédiaire. Ensuite, le montage diffère en fonction de la configuration des mesures I-V.

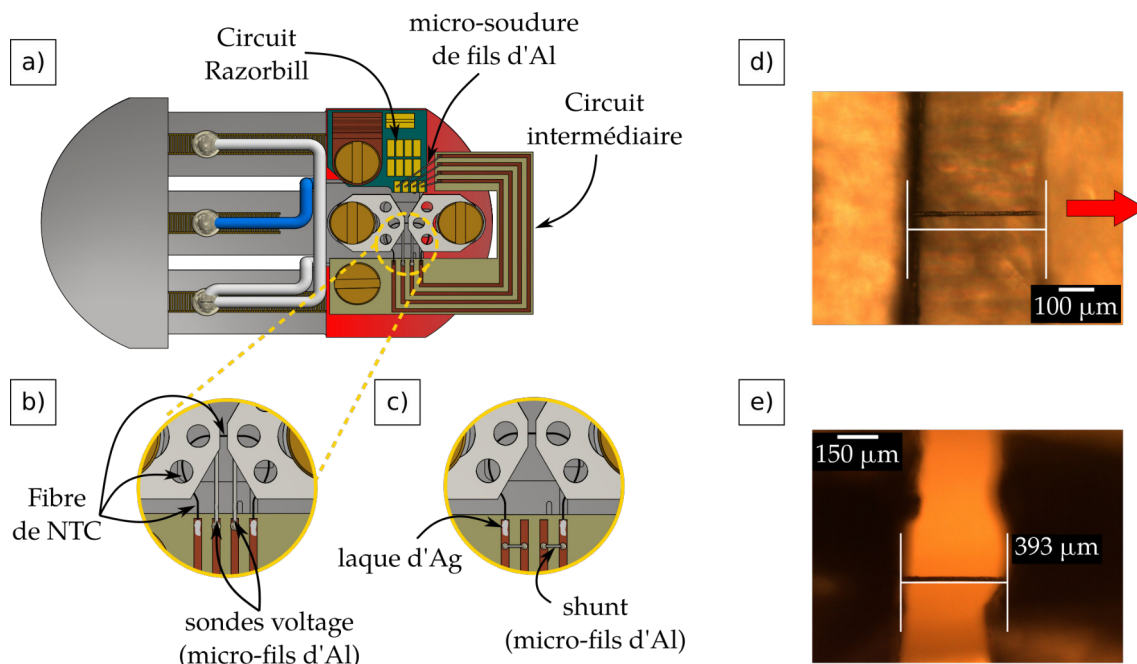


Figure 4.12: Schéma de la cellule de micro-traction configurée pour les mesures de propriétés électro-mécaniques. a) Cellule vue du dessus. La partie mobile du corps de la cellule est représentée en rouge. b) et c) Agrandissement des deux configurations de mesures de courant-tension en 4-pointes et en 2-pointes. d) et e) Images de microscopie optique de la fibre entre les mors vue du dessus (la flèche rouge indique la direction de déplacement) et vue de côté. Les lignes blanches indiquent la longueur initiale ℓ_0 de la fibre.

Pour la mesure 4-pointes, les deux pointes « intérieures » sont des micro-fils d'aluminium (de 20 μm de diamètre). Ceux-ci ont été positionnés proches de la zone d'allongement, sous la fibre tendue entre les mors. Afin d'assurer un contact entre la fibre de NTC et le micro-fil d'aluminium, de la laque d'argent est déposée au point d'intersection. Ensuite, la fibre et les micro-fils d'aluminium disposés sur la pièce inférieure du mors sont recouverts d'une fine couche de colle bi-phasique avant de refermer la pièce supérieure du mors. Les fils d'aluminium sont amenés directement vers le circuit intermédiaire. Les 4 fils sont alors soudés aux pistes de cuivre du circuit par des points de laque d'argent. Ce circuit permet la jonction avec le circuit Razorbill (dont les pistes sont en or) au moyen de micro-fils d'aluminium soudés par ultrason.

Pour la mesure en 2-pointes, seule la fibre est connectée au circuit intermédiaire. Les électrodes de tension sont alors connectées aux électrodes de courant par l'intermédiaire de micro-soudure en aluminium.

La soudure par ultrason peut être vue comme une soudure par friction. L'action de la vibration et la pression sur la pièce à souder provoque un frottement intense qui entraîne la formation de liaisons moléculaires entre les deux constituants. Les soudures sont ainsi précises et engendrent des résistances de contact très faibles.

Enfin, le connecteur de Razorbill a été adapté au connecteur intermédiaire permettant de faire les mesures I-V en injection de courant continu et en courant pulsé. L'échantillon lors des mesures I-V est mis à la masse du multimètre Keithley 2450. Les résistances de contact ont été évaluées comme négligeables dans ce montage.

4.2.6 Détermination de la contrainte pour les essais de déformation avec la cellule CS130

D'après le graphique de fonctionnement de la cellule CS130 (*cf.* Figure 4.6b), celle-ci permet d'induire un déplacement uni-axial pour une tension de commande sur les piézo-électriques donnée. Néanmoins, elle ne permet pas d'acquérir l'information de la contrainte appliquée à la fibre de NTC ; la cellule n'étant pas équipée de capteur de force. De plus, la stœchiométrie des piézo-électriques PZT¹ n'étant pas connu (protégée par un brevet), il n'est également pas possible de remonter à la contrainte.

Afin d'avoir une estimation de celle-ci pour une déformation donnée aux fibres de NTC, un essai en traction réalisé sur la machine Linkam (*cf.* Section 4.2.3) avec celui réalisé sur la cellule CS130 (*cf.* Section 4.2.3) ont été mis en regard. La courbe de contrainte-déformation a été choisie pour une fibre dont la contrainte à la rupture survient à $\sim 4\%$ de déformation. Les fibres proviennent de la bobine F, pour l'essai sur la Linkam, et de la bobine B, pour l'essai sur la cellule CS130 (*cf.* Tableau 2.1). La Figure 4.13 représente ces deux courbes depuis la connaissance de la déformation.

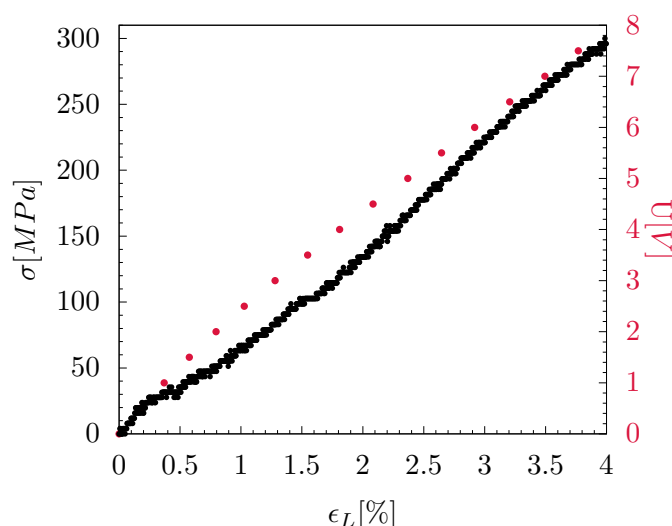


Figure 4.13: Courbe de correspondance contrainte-déformation pour la cellule C130. La contrainte est relevée depuis un essai de traction réalisé avec la machine Linkam (échelle de gauche). La tension de commande soumise au piézo-électrique est montrée en échelle de droite.

1. Les céramiques de Titano-Zirconate de Plomb ont une formule chimique $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

Cependant, l'observation de la variation des allures de courbes de contrainte-déformation nous oblige à rester prudent quant à cette correspondance entre la déformation induite par la cellule CS130 et la contrainte relevée par la Linkam TST350. De plus, la méthode de préhension et la longueur des fibres déformées diffèrent d'une machine à l'autre, ce qui peut avoir une influence non négligeable sur la répartition de la contrainte.

4.2.7 Extraction du diamètre d'une fibre sous contrainte

Le programme d'analyse d'images (*cf.* Section 2.3.2) a été utilisé, cette fois-ci, pour des images prises en réflexion d'une fibre, issue de la bobine B (*cf.* Tableau 2.1), montée dans la cellule de contrainte CS130. Les images collectées pour une fibre de nanotubes de carbone soumise à une déformation mécanique uni-axiale sont présentées en Figure 4.14.

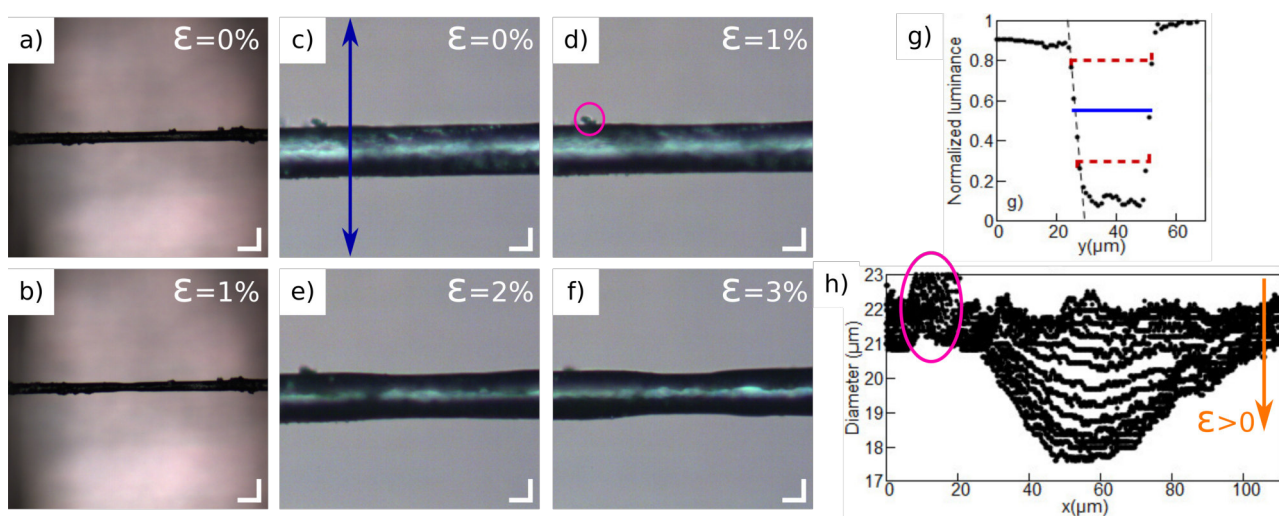


Figure 4.14: Images de microscopie optique d'une fibre de NTC soumise à une déformation longitudinale pour un grossissement de 10x (a-b) et 50x (c-f). Les échelles sont représentées par les lignes blanches perpendiculaires en bordure des images et sont de 50 μm en (a-b) et de 10 μm en (c-f). g) La luminance normalisée extraite d'une coupe verticale sur une photo (flèche de l'image c)) permet d'analyser le diamètre moyen de la fibre pour une rangée de pixel donnée (ligne bleue). h) Variations sous contrainte du diamètre de la fibre.

Le programme permet d'analyser les colonnes de pixels d'une image où la fibre est en position horizontale. L'image traitée est tout d'abord convertie en niveau de gris, ce qui permet alors d'extraire l'information sur la luminance de celle-ci. L'analyse est réalisée par itération des colonnes de pixels. Pour une colonne de pixels donnée (flèche bleue), le profil de luminance normalisé associé est tracé. Deux « bornes » sont délimitées en haut et en bas du puit (*i.e.* forme du profil de luminance de la fibre), déterminant ainsi un diamètre minimum et un diamètre maximum. La moyenne des deux permet d'extraire le diamètre « local » en pixel, et la déviation standard des deux constitue l'erreur associée. Après itération sur toutes les colonnes de pixel de l'image, les diamètres « locaux » sont moyennés donnant la moyenne du diamètre de la fibre pour une image avec la déviation standard des diamètres « locaux ».

La calibration pixel/ μm a été réalisée au moyen d'une mire micrométrique placée sous les objectifs x10 et x50 (*cf.* Tableau 4.1).

Tableau 4.1: Résolutions des images pour chaque grossissement.

Grossissement	Largeur de champ [μm]	Résolution [$\mu\text{m}/\text{px}$]
x10	574.48	0,962
x50	111.36	0,189
x100	57.44	0,095

4.2.8 Traitement thermique par injection de courant pulsé

Pour les expériences sous injection de courant pulsé, une seule figure numérique de pulse a été définie. Celle-ci est donnée par 3 pulses haut et 5 pulses bas (*i.e.* Figure 4.15). La durée d'un pulse τ_{p1} est de 3 ms suivi d'une pause intra-pulse τ_{p0} de 0,5 ms. La figure numérique est donc définie sur un temps de 27 ms. L'amplitude du pulse est contrôlée par une tension de commande comprise entre $[2,5 - 9,8]$ V, où la tension minimale représente la tension nécessaire à l'établissement d'un pulse de courant, et la tension maximale est déterminée par le circuit d'alimentation du dispositif actuel. Le pulse est ensuite converti en une intensité de pulse I_{max} dont la tension est U_{max} .

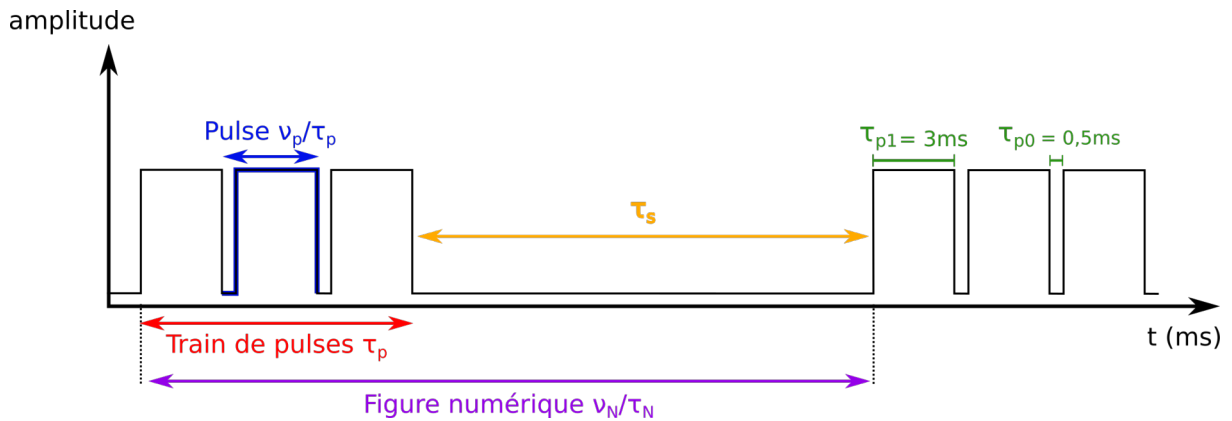


Figure 4.15: Schéma de la figure numérique programmée pour le traitement des fibres de nanotubes de carbone.

La valeur efficace d'un courant (ou d'une tension) variable au cours du temps correspond à la valeur d'un courant (ou d'une tension) continu qui produirait un échauffement identique dans une résistance. D'après Chen *et al.* [12], la valeur de ce courant I_{eff} qui gouverne la dissipation de puissance et donc la température dans le matériau est définie pour un train de pulse de la figure numérique telle que :

$$I_{eff(train)} = I_{max} \sqrt{\frac{\tau}{T}} = I_{max} \sqrt{\frac{\tau_{p1}}{\tau_{p1} + \tau_{p0}}} \quad (4.16)$$

On obtient alors pour la figure numérique un courant efficace totale

$$I_{eff(figure)} = I_{eff(train)} \sqrt{\frac{N_p \tau_{p1} + (N_p - 1) \tau_{p0}}{(N_p + N_s) \tau_{p1} + (N_p - 1) \tau_{p0}}} \quad (4.17)$$

où N_p et N_s sont le nombre de pulses haut et bas respectivement. Dans la configuration actuelle, le facteur de conversion entre l'intensité (tension) du pulse I_{max} et l'intensité (tension) efficace $I_{eff(figure)}$ est de 0,57. La tension efficace de sortie U_{eff} a une amplitude de valeur de $[0,9 - 2,4]$ V pour une intensité de courant efficace I_{eff} dans l'intervalle $[0,4 - 2,6]$ mA.

Pour les mesures de résistance en courant pulsé, nous avons étudié l'évolution de la résistance d'une fibre en fonction de la variation de l'amplitude du pulse injecté. Cette première expérience a été réalisée en incrémentant la tension de commande par pas de 1,0 V de $[4,0 : 8,0]$ V. Ici, à chaque incrémentation de la tension, le traitement est appliqué pendant une durée de quelques minutes (de 2 à 5 min), puis de plusieurs dizaines de minutes (environ 40 minutes) pour une tension de 8,0 V.

Par la suite, notre étude s'est portée sur l'évolution de la résistance d'une fibre soumise à une déformation longitudinale et traversée par un courant pulsé d'amplitude variable.

4.2.9 Métrologie

Afin de valider notre procédure de montage des échantillons, la machine d'essai de traction utilisée et la méthode de compliance proposée pour la détermination du module d'Young effectif, un fil d'or de taille micrométrique, dont les propriétés sont connues, a été choisi [13, 14]. Le fil d'or recuit choisi a un diamètre de 25 μm et une pureté de 99,99% (de la marque Puratronicks). Les éprouvettes de traction ont été préparées en trois exemplaires pour 7 longueurs de gabarit différentes ($L = 10, 20, 30, 35, 40, 45, 50$ mm). Tous les essais ont été réalisés à une vitesse de traction de 0,5 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour chaque éprouvette, le module d'Young effectif est extrait de la courbe rationnelle déformation-contrainte obtenue (cf. Figure 4.16a). La Figure 4.16b présente la méthode d'évaluation de la compliance du micro-fil d'or.

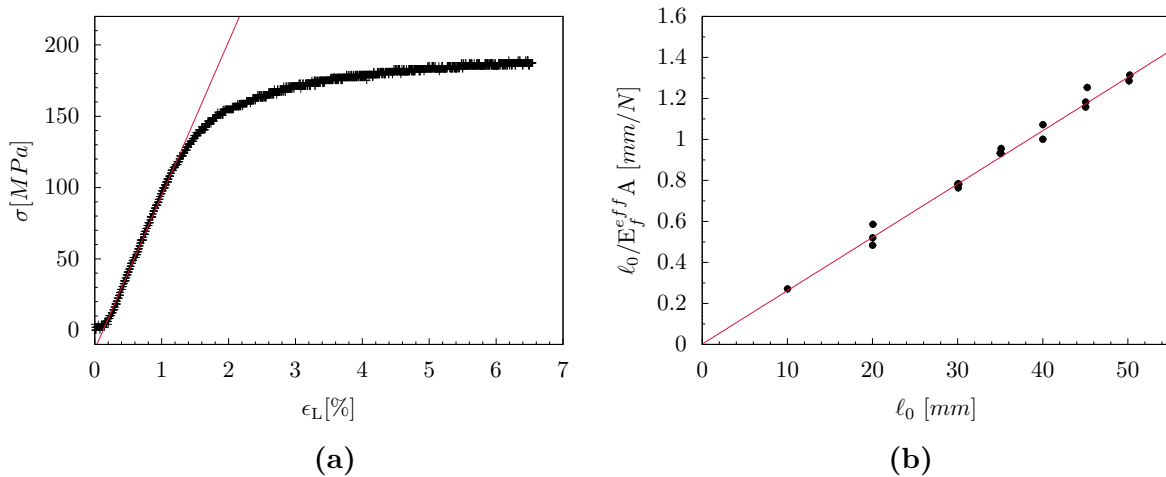


Figure 4.16: a) Courbe contrainte-déformation d'un micro-fil d'or pour une longueur initiale $L = 30$. b) Compliance totale $\ell_0/E_f^{eff} A$ en fonction de la longueur initiale ℓ_0 des fils d'or.

D'après l'équation 4.6, le module d'Young du fil d'or est de $E_f = 78,31$ GPa pour une compliance du système de 0,002 $\text{mm}\cdot\text{N}^{-1}$ qui atteste d'une faible dispersion des mesures (*i.e.* erreur de la mesure). La limite élastique moyenne extraite est de $R_e = 115,2$ MPa. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans littérature (cf. Table 4.2 et Figure 4.17).

Etat	Diamètre [μm]	E [GPa]	R_{TS} [MPa]	Réf.
recuit	25	76(5)	209(2)	[13]
recuit (99.99%)	25	79,9	216	[14]

Tableau 4.2: Valeurs des propriétés mécaniques de l'or recuit dans la littérature.

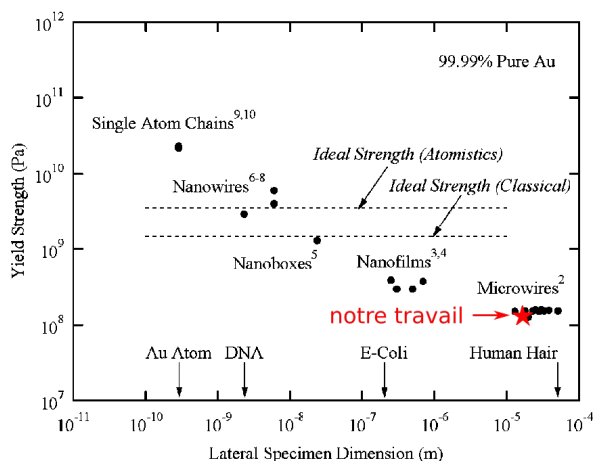


Figure 4.17: Graphique des limites d'élasticité de l'or en fonction de la taille (repris de [15])

Abordons maintenant les résultats de cette étude.

La première partie s'attache à montrer la réponse en contrainte de fibres de NTC soumises à une déformation. Pour ce faire, ces essais ont été réalisés au moyen de la machine Linkam TST350 (*cf.* Section 4.2.3) dont la réponse en contrainte est enregistrée pour une déformation donnée. Dans un premier temps, la réponse de la fibre de NTC en régime linéaire a été caractérisée afin d'extraire les propriétés associées que sont le module d'Young et le coefficient de Poisson (*cf.* Section 4.3.1). Puis, dans un second temps, le comportement en régime dynamique de la fibre de NTC a été exploré : d'une part, en imposant une déformation constante à la fibre et en mesurant l'évolution du champ de contrainte dans le temps ; et d'autre part, en mesurant la réponse de la fibre à une déformation sinusoïdale au moyen de la machine Metravib 50N (*cf.* Section 4.2.4).

La seconde partie des résultats présente l'examen des propriétés de transport des fibres de NTC sous différents régimes au moyen de la cellule CS130 (*cf.* Section 4.2.3). Tout d'abord, dans la continuité de ce qui précède, l'influence de la déformation sur la résistance de la fibre est étudiée. En complément, le résultat d'une analyse de la fibre déformée par spectroscopie Raman *in situ* est donné. Enfin, l'attention est portée sur l'influence des propriétés de transport électrique lorsque la fibre est soumise à différents régimes de courant.

4.3 Résultats des réponses mécaniques des fibres de NTC

4.3.1 Mesure des propriétés mécaniques quasi-statiques : hypothèse d'un comportement élastoplastique

Détermination du Module d'Young par la méthode de compliance

Pour extraire le module de rigidité des fibres de nanotubes de carbone, des essais mécaniques en traction ont été menés. Les courbes de contrainte-déformation ont été réalisées sur plusieurs fibres unitaires de cinq longueurs initiales différentes. Pour ces essais, les fibres ont été prélevées à la suite depuis la bobine F (*cf.* Tableau 2.1). Le diamètre moyen des fibres pour cette bobine a été estimé depuis l'analyse d'images de trois morceaux de fibres, soit une longueur totale de 5,5 cm. Celui-ci est de $17,96 \mu\text{m}$ avec une dispersion de $0,95 \mu\text{m}$. Les échantillons de fibres sont montés selon la méthode standard pour ces fibres (*cf.* Figure 4.10)). Tous les essais ont été réalisés à une vitesse de traction de $3,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, correspondant à un taux de déformation de 10^{-4}s^{-1} . La Figure 4.18 présente les courbes typiques obtenues pour quatre essais en traction de fibres de NTC unitaires de longueur initiale $\ell_0 = 30 \text{ mm}$.

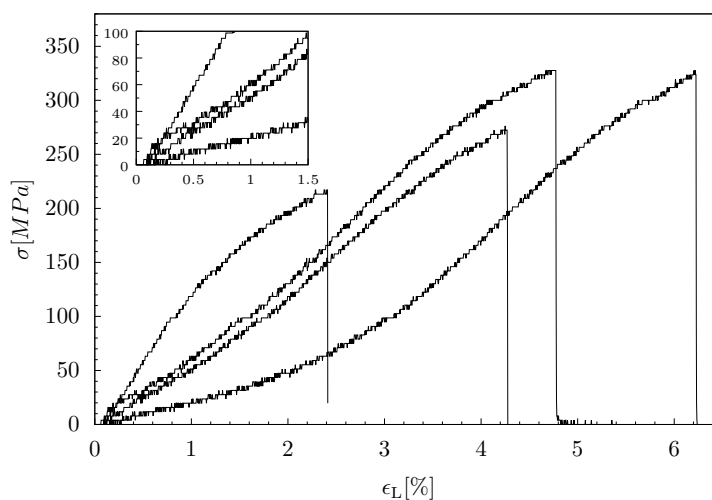


Figure 4.18: Courbes rationnelles de contrainte-déformation jusqu'à rupture pour quatre fibres de NTC de longueur initiale $\ell_0 = 30 \text{ mm}$. La fenêtre d'agrandissement montre la zone des petites déformations (zone linéaire I).

D'après cette figure, pour des fibres d'une même longueur (où $\Delta\ell_0 = 3\%$), l'allure des courbes est très différente d'un essai à l'autre. En effet, les valeurs de contrainte à la rupture sont enregistrées entre 274 et 352 MPa pour un intervalle de déformation entre 2,2% et 6,2%. Ces courbes indiquent un comportement principalement non linéaire de la réponse de la fibre pour de petites déformations. Cependant, les propriétés élastiques de la fibre ont été considérées comme homogènes au sein des ces fibres pour extraire le module d'Young par la méthode de compliance. Ce module d'Young, d'après sa définition, s'extrait en prenant la pente dans la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation.

Or pour ces essais, il semble y avoir deux zones de linéarité : l'une, dès l'application de la déformation pour de très petites déformations $< 0.02\%$ (I); et l'autre, pour des déformations entre $1,6\% < \epsilon < 3,3\%$ (II). Pour chaque essai de traction, deux coefficients ont été déterminés à partir de ces deux zones de linéarité, identifiées en Figure 4.19.

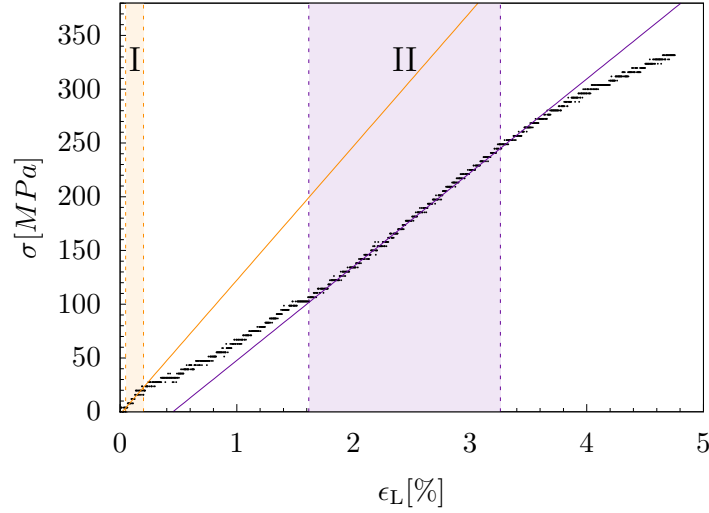


Figure 4.19: Courbe contrainte-déformation pour un essai de traction sur une fibre de NTC de 30 cm de longueur initiale (ℓ_0). Les deux droites (orange et violette) sont les ajustements linéaires des zones de linéarité supposées (I et II).

Ce faisant, des valeurs très dispersées sont obtenues pour la zone linéaire I (allant de 2,0 à 51,1 GPa), et elles sont faiblement dispersées pour la zone linéaire II (allant de 8,17 à 16,12 GPa). De ces valeurs, la compliance totale $\ell_0/E_f^{eff} A$ (cf. Section 4.2.1) en fonction de la longueur initiale des fibres ℓ_0 est tracée pour ces deux zones (cf. Figure 4.20).

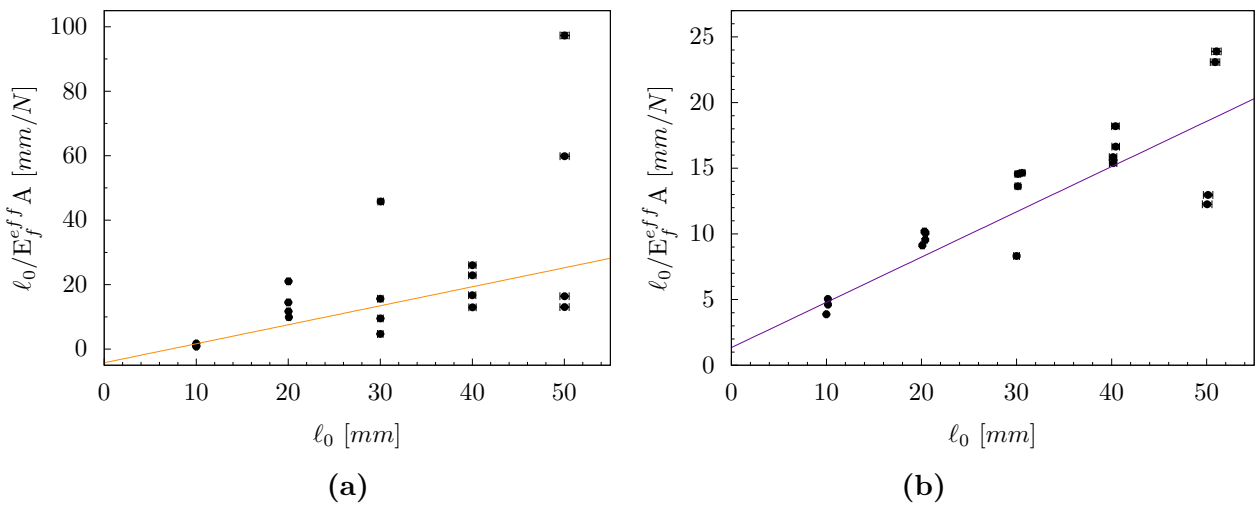


Figure 4.20: Courbes de la compliance totale $\ell_0/E_f^{eff} A$ en fonction de la longueur initiale des fibres de NTC ℓ_0 pour la détermination du module d'Young de la fibre E_f : (a) dans la zone de linéarité I et (b) dans la zone de linéarité II. Les deux droites (orange et violette) représentent les ajustements linéaires des données de ces deux zones (respectivement).

Les pentes extraites des ajustements linéaires sont alors de 6,69 et de 12,29 GPa pour les zones de linéarité I et II, respectivement. Une dispersion importante des valeurs de compliance totale des fibres (dans les deux zones) est observée en comparaison avec celles obtenues pour l'or (*cf.* Figure 4.16b). De ce fait, les valeurs de compliance du système C_{sys} de ces deux zones sont aberrantes et suggèrent fortement que l'approche utilisée n'est pas adaptée à la mesure des propriétés mécaniques de la fibre de NTC. En effet, une compliance du système est relevée négative, non négligeable de 4,232 mm.N⁻¹, pour la première zone et positive, mais conservant une très grande valeur, pour la seconde zone.

Nos valeurs de module d'Young effectif se recouvrent avec celles obtenues par Jiang *et al.* [7] mais avec une dispersion moins importante des valeurs (8,1 à 24,5 GPa et de 12,1 à 30,7 GPa selon deux types de fibres). Le module d'Young de la fibre est ensuite extrait en normalisant la longueur initiale par le diamètre de la fibre élevé au carré (ℓ_0/d_f^2). Cette normalisation a été conseillée par plusieurs auteurs afin de s'affranchir de la dispersion du diamètre au sein d'une population d'échantillon qui affecte la mesure du module d'Young [16, 17]. Ce faisant, ils obtiennent des valeurs de module d'Young de 19 et 24 GPa pour une compliance de système raisonnable.

La dispersion de nos valeurs peut être expliquée par deux raisons. La première raison est que les fibres, bien que provenant de la même bobine, sont hétérogènes. Les propriétés structurelles (*i.e.* agencement des faisceaux de nanotubes entre eux, densité de pores) et morphologiques (*i.e.* diamètre de la fibre de NTC) représentent des paramètres importants qui doivent être pris en compte à la lecture des courbes de contrainte-déformation. La seconde raison provient de la difficulté à définir les zones de linéarité, d'où sont extraits les modules d'Young effectifs, qui complique l'exploitation de ces courbes.

Nous pouvons également supposer qu'il y a une dissipation des contraintes par un élément du système, soit par la méthode de préhension de la fibre soit dans la fibre. Malgré la normalisation au diamètre proposé par ces auteurs [16, 17, 7], les essais de traction en régime quasi-statique ne semblent pas adaptés à l'étude des propriétés mécaniques de ces fibres de NTC. En effet, le comportement non linéaire de ces fibres suggère un comportement visco-élastique.

Détermination du coefficient de Poisson

Soumise à une déformation uni-axiale, la section de la fibre diminue. Ainsi, dans la continuité de notre hypothèse élasto-plastique, le coefficient de Poisson d'une fibre de NTC a été déterminé en mesurant le diamètre pour une déformation uni-axiale donnée. La fibre est issue de la bobine B (*cf.* Tableau 2.1). L'essai a été conduit sur la cellule de déformation CS130 (*cf.* Figure 4.5) qui permet d'avoir un meilleur contrôle du déplacement des mors. Le diamètre a été estimé à partir de l'analyse d'images de microscopie optique en réflexion, collectées avec un agrandissement x50. Ainsi, la Figure 4.21a présente l'évolution des profils du diamètre de la fibre au cours de la déformation uniaxiale. On y figure en abscisse la largeur des images traitées (de 111,4 μm) et en ordonnée la valeur du diamètre local (*i.e.* diamètre de la fibre sur une colonne de l'image). La moyenne des diamètres locaux est extraite pour une image à une déformation donnée (*cf.* Figure 4.21b).

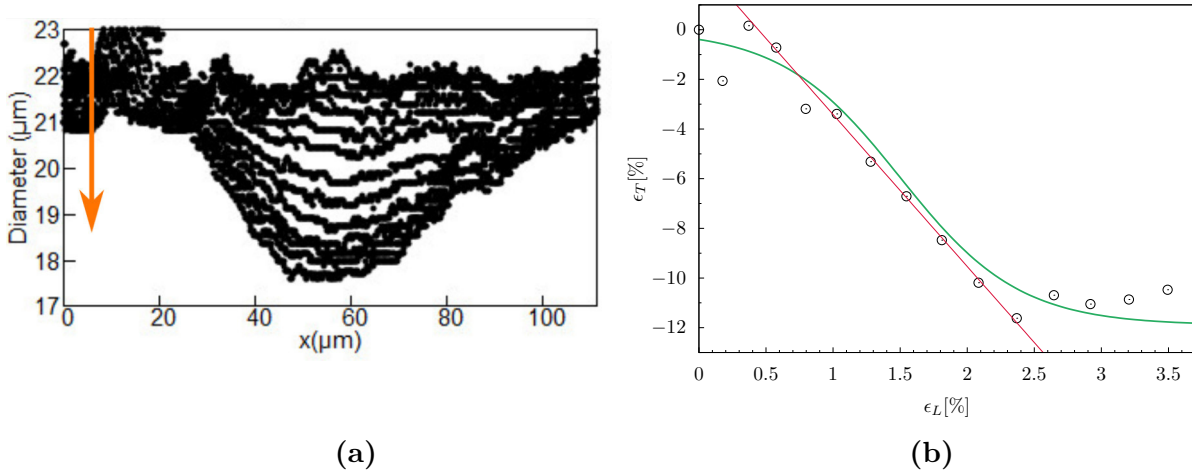


Figure 4.21: (a) Variations du diamètre de la fibre. La flèche représente le sens de la déformation croissante. (b) Variation de la déformation du diamètre ϵ_T en fonction de la déformation longitudinale ϵ_L . Les courbes rouge et verte représentent l'ajustement des données par une fonction linéaire et une fonction phénoménologique (cf. équation 4.18), respectivement.

La diminution du diamètre de la fibre induite par une déformation n'est pas linéaire. Deux plateaux de déformation longitudinale se dessinent à $< 0,5$ et $> 2,5$ % correspondant à une déformation transversale de 0 et -11 %. Ceux-ci sont reliés par une pente linéaire où le diamètre diminue de manière importante. La mesure du coefficient de Poisson dans la partie linéaire (droite rouge) nous donne une valeur de 6,12. Cette valeur constitue un coefficient de Poisson gigantesque, en dehors des coefficients de Poisson usuels ($0,2 < \nu < 0,5$). Celle-ci s'explique principalement par l'effondrement localisé du diamètre de la fibre sur un segment de 60 μm de long (situé entre $30 < x < 90$ μm sur la Figure 4.21a). Cette zone d'effondrement pour les essais de matériaux élasto-plastiques identifie une zone de striction (« étranglement ») qui atteste de la plastification du matériau. Dans notre cas, si nous retirons la charge appliquée à la fibre, la zone de striction disparaît partiellement, indiquant un comportement encore élastique de la fibre. Le coefficient de Poisson n'a plus le sens qu'on lui prête usuellement. Cette mesure du coefficient de Poisson pour une fibre de NTC doit donc être prise avec précaution. Ainsi, un facteur géométrique a été défini afin de reproduire la tendance des variations du diamètre de la fibre sous charge. Les données sont ajustées selon la fonction phénoménologique suivante

$$\epsilon_T(\epsilon_L) = -\frac{\beta}{1 + \exp((\epsilon_L - 0.015)\alpha)}, \quad (4.18)$$

où $\beta = 11.902$ et $\alpha = 2.252$ sont les coefficients d'ajustement déterminés depuis nos valeurs (courbe verte de la Figure 4.21b).

Les résultats obtenus pour les essais mécaniques en régime quasi-statique ont montré un comportement non élasto-plastique des fibres de NTC. En effet, depuis les courbes de contrainte-déformation, il est difficile d'identifier la limite entre le domaine élastique et le domaine plastique. Suite à ce constat, l'hypothèse d'un comportement viscoélastique de la fibre de NTC est explorée en mesurant d'abord, le temps de relaxation de la contrainte à une déformation constante, puis en soumettant la fibre à une déformation sinusoïdale.

4.3.2 Premiers essais en régime dynamique : hypothèse d'un comportement visco-élastique des fibres

Essai de relaxation

L'essai de relaxation constitue un des trois tests (relaxation, fluage et DMA) usuellement employé dans le cas des matériaux visco-élastiques. Cet essai est réalisé en appliquant à l'échantillon, à un instant $t = t_0$, un déplacement (soit une déformation instantanée et maintenue constante ϵ_0) afin de suivre la réponse, la contrainte $\sigma(t, \epsilon_0)$, en fonction du temps. Pour cet essai, la déformation imposée ϵ_0 est de 2,5% et s'établit en 7s. La fibre de 40 mm est issue de la bobine F (*cf.* Tableau 2.1). Au cours de l'expérience, 3 mesures de la contrainte sont effectuées par seconde. La Figure 4.22 présente la réponse de la fibre dans le temps à une déformation constante imposée.

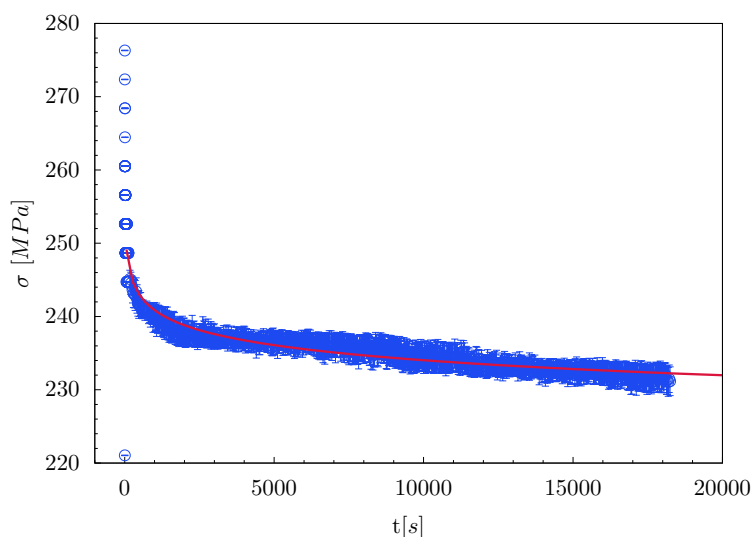


Figure 4.22: Courbe de relaxation de contrainte d'une fibre de NTC réalisée avec la machine TST350. La courbe rouge représente l'ajustement des données par une fonction de relaxation de la contrainte (*cf.* équation 4.19).

Pour dégager une tendance, une moyenne de 100 points consécutifs a été effectuée pour lisser l'effet des oscillations de la contrainte dues à la résolution de la machine de 20 mN. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard des moyennes des valeurs de contrainte. Ces dernières oscillent typiquement entre 4 à 12 MPa.

D'après la Figure 4.22, nous pouvons constater une relaxation de la contrainte au cours du temps. Nous avons donc confronté ces données à un modèle de relaxation de contrainte des matériaux visco-élastiques développé par Eyring en 1936 [18], et appliqué peu de temps après aux polymères avec Tobolsky [19]. Dans ce modèle, la contrainte est répartie sur plusieurs mécanismes de déformation du solide divisés en trois groupes, et traités séparément. Le premier regroupe les mécanismes de déformation des éléments structurels qui assurent sa cohésion et supporte la contrainte la plus importante. Les liaisons entre éléments de ce groupe ont une réponse purement élastique aux petites déformations. Le deuxième groupe concerne d'autres unités de la structure, liées entre elles par des liaisons secondaires (type *Van Der Waals*). Ces unités peuvent glisser entre elles sous l'application de la contrainte.

Enfin le troisième groupe concerne les éléments mobiles de la structure qui supportent aussi une part de la contrainte. Chaque groupe de mécanismes contribue au taux de déformation du système d'une part de manière élastique (contrainte en phase avec le déplacement) et d'autre part à travers une série de processus de relaxation de la contrainte. Ces derniers sont pris en compte dans le modèle d'Eyring comme pour traiter un écoulement visqueux. Ce faisant, un temps de relaxation peut être estimé pour chaque groupe de mécanismes. Pour le type de situations qui nous intéressent ici et nos durées de mesure, seuls les processus de type 2 jouent un rôle dans la relaxation de la contrainte. Nous avons ainsi ajusté nos données avec la loi suivante

$$\sigma(t) = \sigma_0 - \alpha \log\left(1 + \frac{t}{\tau}\right), \quad (4.19)$$

où $\sigma(t)$ est la contrainte à l'instant t , τ est le temps caractéristique de l'écoulement, σ_0 la contrainte à l'instant t_0 , α est homogène à une pression et représente le taux de dissipation de la contrainte dans la structure.

Dans le cas des matériaux polymères, le volume d'activation s'interprète comme un « tube » formé par les chaînes voisines où les chaînes sont confinées.

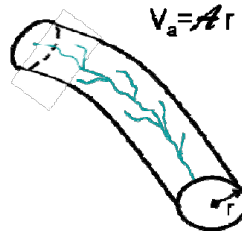


Figure 4.23: Représentation schématique d'un segment de chaîne macro-moléculaire dans un tube de rayon r [20].

Le volume d'activation est alors le produit de l'aire balayée par le segment de chaîne par le rayon du tube dans lequel ce segment est contenu. Dans notre cas, nous pouvons faire la même analogie où la chaîne est remplacée par un faisceau de nanotubes confinés par les autres faisceaux adjacents qui dessinent le contour d'un tube dont le volume est nommé volume d'activation [20] tel que

$$V = \left(\frac{k_B T}{\alpha} \right) \quad (4.20)$$

où $k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann et T la température du système.

La relaxation logarithmique s'ajuste très bien aux données de cet essai. Nous obtenons un taux de dissipation de la contrainte (α) de 2,96 MPa pour un temps caractéristique (τ) de 8 ms à température ambiante ($\simeq 25^\circ\text{C}$). Le volume d'activation pour cet essai est alors de $1,39 \text{ nm}^3$, ce qui représente une dimension de 1,12 nm. Ce résultat peut être comparé aux volumes d'activation associés à la déformation des polymères, compris entre $\sim 0,05 - 1 \text{ nm}^3$ [21]. Néanmoins, les valeurs du volume d'activation que ce soit pour la fibre ou les polymères suggèrent que le traitement de la relaxation de contrainte au premier ordre est abordée de manière trop simple dans l'équation 4.19 [22].

Module d'Young complexe et facteur de perte

La fibre de NTC a ensuite été soumise à une déformation sinusoïdale. Pour cet essai, la fibre, prélevée de la bobine F (*cf.* Tableau 2.1), mesure 5 mm. Afin de pouvoir la solliciter, celle-ci est légèrement tendue de 30 μm en amont. La mesure est réalisée à température ambiante, pour de faibles fréquences sur une plage de valeur de 1 à 10 Hz dont l'amplitude de déformation est fixée à 10 μm . Pour cet essai, les mesures des modules de conservation $\Re[E]$ et de perte $\Im[E]$, du module d'Young (échelle de gauche), ainsi que le facteur d'amortissement $\tan\delta$ (échelle de droite) ont été réalisés sur un échantillon de fibre provenant de la même bobine que les échantillons testés en régime quasi-statique (*cf.* Figure 4.24).

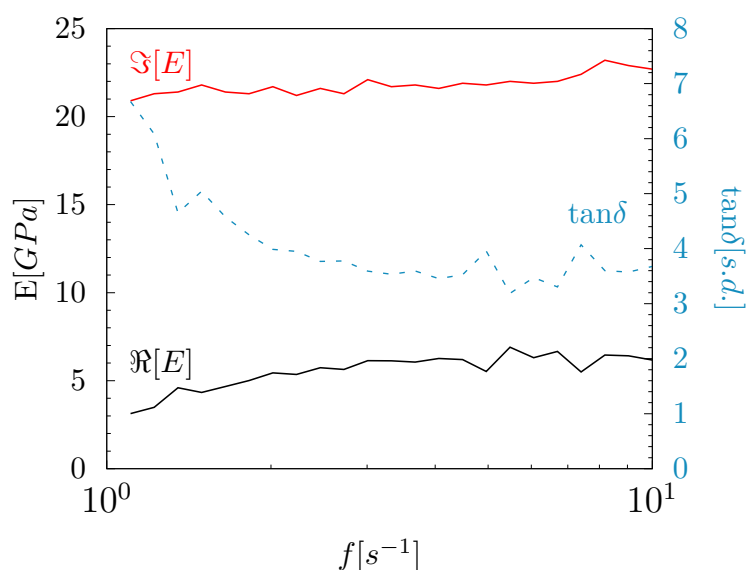


Figure 4.24: Réponse d'une fibre soumise à une sollicitation dynamique (de 10 μm) à température ambiante.

À basse fréquence (de 1 à 3 Hz), il y a une diminution du facteur de perte, suivie par une stabilisation dans la plage de fréquences supérieures, de 3 à 10 Hz. Dans la première plage de fréquence, cette diminution du facteur de perte peut être expliquée par les limitations de la machine à établir une sollicitation sinusoïdale à l'échantillon de traction. Aux fréquences supérieures, nous relevons des modules de conservation et de perte de 5,79 et 21,89 GPa, respectivement. Cet écart important entre les deux modules donne une valeur au facteur de perte de 3,84. Le module d'Young complexe moyen mesuré est alors de 22,65 GPa, soit nettement supérieur aux coefficients (*i.e.* modules d'Young) relevés en régime quasi-statique de 6 à 12 GPa. La différence entre ses valeurs est caractéristique des matériaux très dissipatifs tels que les élastomères.

Néanmoins, la valeur du facteur de perte reste très élevée au regard des valeurs rapportées pour les élastomères, et à plus forte raison pour celles des fibres de NTC obtenues par Zhao *et al.*. En comparant les réponses à une sollicitation de fibres non densifiées (« as-spun ») et densifiées à l'éthylène glycol, ils ont relevé des facteurs de perte respectives de $\sim 0,8$ et de $\sim 0,5$, appuyant également l'hypothèse d'un glissement important entre les tubes de la structure [23].

En conclusion de cette partie, la fibre ne peut être vue comme un matériau homogène où la contrainte se répartirait de manière uniforme, mais plutôt comme une structure maintenue par les enchevêtrements des nanotubes et faisceaux entre eux. Ces enchevêtrements peuvent être définie comme des points d'ancrage déterminant des zones de glissement plus sensibles que d'autres et donc des temps de déformation différents au sein de la fibre [24, 25]. Ce comportement non linéaire couplé à la morphologie des fibres rappelle les propriétés des matériaux visco-élastiques et des polymères.

4.4 Propriétés de transport électrique sous contrainte

La section suivante est dédiée aux mesures électriques et se divise en deux parties. Dans la première partie, nous présenterons l'étude de l'évolution des propriétés électriques de la fibre lorsque celle-ci est soumise à une sollicitation longitudinale (*cf.* Section 4.4.1). Les résultats de cette étude ont été complétés par une analyse des propriétés de vibrations atomiques de la fibre de NTC soumise à une même déformation au moyen de la spectroscopie Raman *in-situ* (*cf.* Section 4.4.2).

Dans la seconde partie de cette étude, nous nous attacherons à l'étude de l'effet d'une injection de courant d'intensité variable sur les propriétés électriques de la fibre pour deux modes d'injection du courant : en rampe de courant continu et en régime pulsé. Dans la section 4.4.3, nous exposerons la réponse électrique de la fibre de NTC obtenue lors de l'injection de rampes de courant continu, suivie, dans la section 4.4.4, de la réponse électrique de la fibre soumise à un courant pulsé d'amplitude (*i.e.* intensité).

4.4.1 Effet d'une contrainte uni-axiale sur la résistance d'une fibre de NTC

L'étude de la réponse piézo-résistive d'une fibre de NTC soumise à plusieurs cycles de déformation uni-axiale a été réalisée au moyen de la cellule CS130 (4.2.3). La fibre est issue de la bobine F (*cf.* Tableau 2.1). Pour cette expérience, la résistance est mesurée *in situ* depuis l'ajustement de deux valeurs de courant continu d'intensité -0,1 et 0,1 mA, toutes les 5 s. La résistance initiale de la fibre est relevée à 1830,5(2) Ω sur une longueur de 12,68 mm (montage 2-pointes). Cependant, la partie sollicitée de la fibre lors du déplacement des mors mesure 393 μm de long, ce qui correspond à une résistance sur ce segment de 56,7(2) Ω , en supposant la résistivité homogène tout au long de la fibre (*cf.* Figure 4.25).

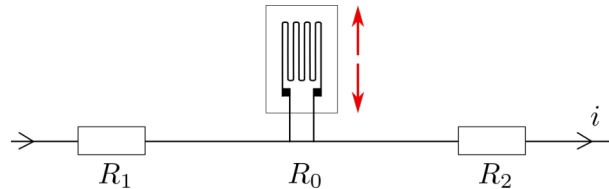


Figure 4.25: Représentation schématique de la résistance de la fibre de NTC avec $R_{\text{fibre}} = R_1 + R_0 + R_2$, où R_1 et R_2 représentent les résistances des segments de la fibre en dehors des mors et R_0 la résistance du segment de la fibre entre les mors.

Les déplacements étant induits par la tension de commande sur les piézo-électriques, les paramètres ont été définis à partir de la valeur de tension. Ainsi, celle-ci a été incrémentée par pas de 0,2 V toutes les 60 s, sur un intervalle de tension de 0 à 7,2 V, correspondant à un taux de déformation de $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (*i.e.* 0,13 %/min). On définit un cycle de déformation par le chargement et le déchargement de la déformation avec un pas identique. Les cycles consécutifs sont espacés d'un délai variable de 2 min, 20 min et 66 h. La Figure 4.26 représente l'historique de la variation de la résistance au cours de ces quatre cycles (ceux-ci sont montrés à la suite).

Dans le cas d'un cycle, la résistance de la fibre augmente avec la déformation longitudinale et, qu'à chaque cycle supplémentaire, l'amplitude de variation de la résistance augmente. Au 4^e cycle, celle-ci atteint alors une valeur maximale de 400,8 Ω pour une

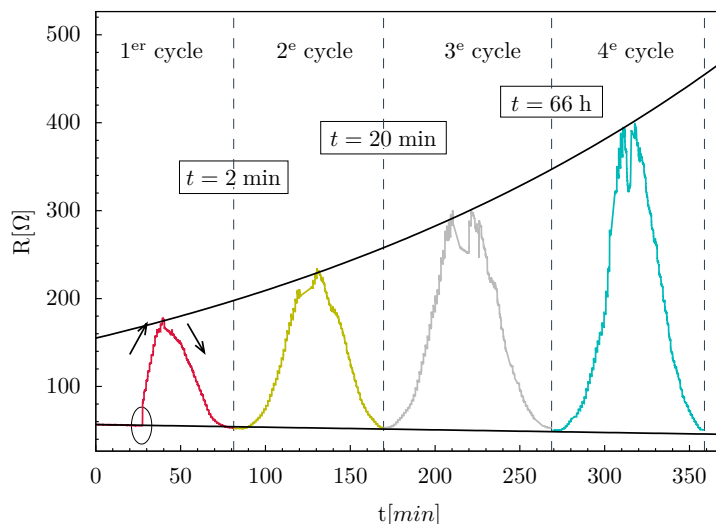


Figure 4.26: Historique des mesures de résistance électrique R au cours des cycles de déformation. Les flèches représentent le sens de chargement et de déchargement, respectivement. La zone encerclée correspond au changement brutal à 3,1% de déformation.

déformation de 4,6%, soit environ un facteur 7 par rapport à la résistance initiale (R_0). Malgré cette augmentation au cours de la déformation, dès le retour aux petites déformations ($< 0,2\%$), nous retrouvons une résistance électrique proche de la résistance initiale de la fibre R_0 et ce pour tous les cycles. On peut noter également une légère diminution de $\sim 7 \Omega$ entre le 1^{er} cycle et le 4^e cycle. La Figure 4.27 expose l'évolution de la résistance électrique relative $\Delta R/R_0$ de la fibre de NTC en fonction de la déformation pour ces 4 cycles.

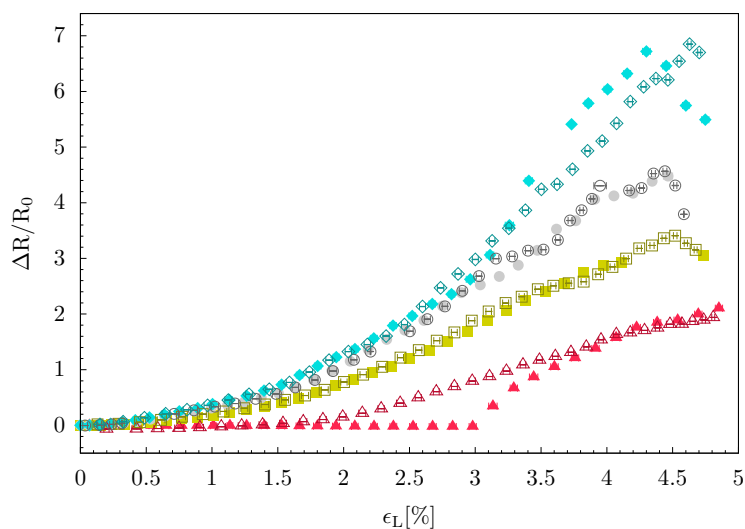


Figure 4.27: Evolution de la résistance électrique relative $\Delta R/R_0$ d'une fibre de nanotubes de carbone soumise à plusieurs cycles de déformation longitudinale ϵ_L . Les formes \blacktriangle , \blacksquare , \bullet et \blacklozenge représentent le chargement et les formes \triangle , \square , \circ et \lozenge le déchargement pour les 1^{er}, 2^e, 3^e et 4^e cycles respectivement.

De manière plus détaillée, la résistance électrique pour chaque cycle esquisse un comportement légèrement différent. Dans le cas du premier cycle de déformation, la résistance électrique montre, jusqu'à 3,1% de déformation, un comportement quasi-constant (défor-

mation « élastique » de la fibre) puis elle augmente brutalement pour évoluer de manière monotone avec la déformation. À déformation maximale de 4,8%, celle-ci est 2 fois plus importante que la résistance initiale R_0 ($\Delta R = 120,5 \Omega$). Le déchargement de la contrainte montre une diminution de la résistance avec un retour à la valeur initiale R_0 en dessinant une hystérésis. Pour les deux cycles suivants, la résistance évolue de manière monotone avec la déformation sans enregistrer d'hystérésis. La valeur maximale de la résistance est atteinte à une déformation de 4,5% (2^e cycle) et de 4,4% (3^e cycle) dont les gains de résistance sont de $\Delta R = 178,4 \Omega$ et $\Delta R = 242,6 \Omega$ respectivement (soit un facteur 3,4 et 4,5). À plus grande déformation, la résistance diminue ($\epsilon_{max2} = 4,7\%$ et $\epsilon_{max3} = 4,6\%$). Concernant le dernier cycle, nous obtenons à partir de 3,2% de déformation une plus grande dispersion des valeurs de résistance électrique en dessinant une légère hystérésis entre 3,2% et 4,5% de déformations. La résistance maximale est également atteinte avant la déformation maximale à 4,3% (en chargement) pour une augmentation de $\Delta R = 336,8 \Omega$ (soit un facteur ~ 7). Par la suite, on a également une diminution de la résistance jusqu'à 4,7% de déformation avec un comportement de la résistance semblable en déchargement et en chargement. Pour ces mesures, nous relevons une augmentation du facteur de jauge piézo-résistif (*cf.* Section 1.1) liée à l'itération des cycles de déformation appliquée à la fibre. En prenant la variation de la résistance relative à 1,7% de déformation, pour chacun des cycles (pouvant correspondre à une zone de déformation élastique), les facteurs de jauge sont compris entre $\sim 4,5$ pour le 1^{er} cycle et ~ 58 pour le 4^e cycle.

Nous pouvons également constater que le temps entre les cycles de déformation n'impacte pas la réponse électrique de la fibre (*i.e.* amplitude de variation de la résistance augmente avec chaque cycle indépendamment du délai). En s'appuyant sur les résultats obtenus pour la réponse mécanique des fibres (*i.e.* relaxation rapide des contraintes de la fibre), nous aurions pu nous attendre à ce qu'un temps suffisamment long entre les cycles puisse se traduire par une diminution de la variation de la résistance de la fibre, due au réarrangement des faisceaux de NTC entre eux.

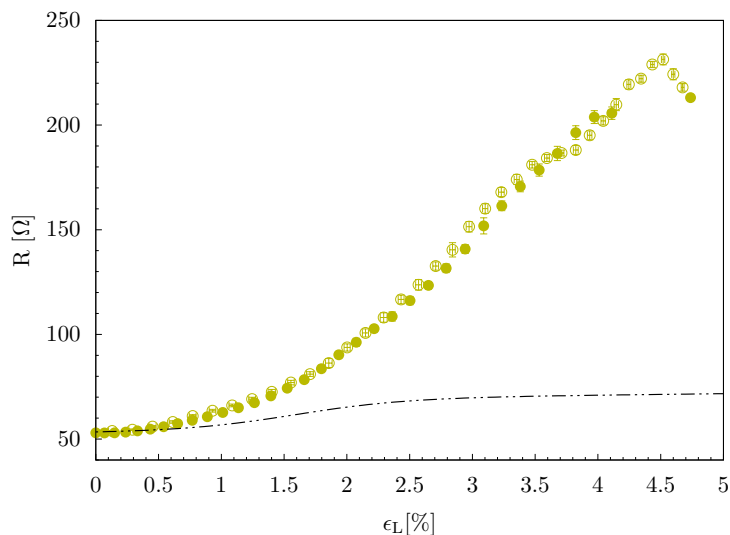


Figure 4.28: Contribution géométrique dans l'évolution de la résistance électrique R de la fibre de nanotubes de carbone en fonction de la déformation longitudinale ϵ_L (courbe en pointillé noire). L'évolution de la résistance électrique du 2^e cycle de déformation est représentée par les formes ● en chargement et ○ en déchargement.

Dans un premier temps, afin de comprendre cette augmentation de la résistance électrique de la fibre soumise à une déformation uni-axiale, nous avons supposé que celle-ci était liée uniquement à la diminution de la section et à l’allongement de la fibre, soit au facteur géométrique macroscopique. L’évolution de la résistance en fonction de ce facteur a été tracée (*cf.* équation 4.12) en prenant en compte la valeur de résistance initiale de la fibre pour le 2^e cycle de déformation (montrée en Figure 4.28). La fonction phénoménologique du facteur géométrique, ici, s’ajuste très mal aux données. Pour une déformation maximale de 4,5%, la résistance estimée par le facteur géométrique augmente de seulement $\Delta R = 11 \Omega$, ce qui n’explique pas l’augmentation réelle de la résistance de la fibre à $\Delta R = 178,4 \Omega$.

En conclusion, l’évolution de la résistance électrique de la fibre ne peut être expliquée par la seule déformation macroscopique de la fibre indiquant un effet piézo-résistif dominant. Pour ce modèle, nous avons considéré la résistivité de la fibre ρ_0 comme constante. Or, ce résultat suggère fortement que celle-ci varie intrinsèquement au cours de la déformation. Cette modification de la résistivité intrinsèque peut s’expliquer par des mécanismes multi-échelles du microscopique au mésoscopique : au niveau des NTC individuels, des faisceaux de NTC ou encore des contacts entre faisceaux de NTC. Des travaux de recherche complémentaires sont nécessaires pour identifier les mécanismes de transport dominants permettant de comprendre les effets observés. Nous avons donc mené dans un second temps une étude préliminaire à l’échelle microscopique de l’effet d’une telle contrainte sur la dynamique vibrationnelle des atomes de carbone.

4.4.2 Effet d’une contrainte uni-axiale sur les propriétés vibrationnelles

Au chapitre précédent, il a été démontré qu’une déformation longitudinale produisait un changement des constantes de forces interatomiques et donc modifiait la fréquence des phonons mis en jeu. Leur désintégration par des processus de diffusion phonon-phonon et phonon-défaut du réseau (lacune, isotope, *etc.*) définit alors la largeur des pics. Dans le cas de processus Raman à 2 phonons, ce changement de fréquence s’additionne à la distorsion de la structure de bande électronique (changement d’énergie des électrons), ce qui affecte les conditions de leur double résonance, et entraîne ainsi un décalage plus important [26, 27, 28].

L’étude par spectroscopie Raman *in-situ* d’une fibre de NTC soumise à une déformation uni-axiale a été menée au moyen de la cellule CS130 4.5. La fibre est issue de la bobine B (*cf.* Tableau 2.1). L’accumulation des spectres était de 10 fois 10 s pour chaque mesure. La focalisation du laser est réalisée sous un objectif x50 avec un filtre de 10% (*i.e.* puissance de 4 mW), le réseau était de 600 tr/mm. La fibre de NTC mesurait 670 μm de longueur pour un diamètre de 17(1) μm . Le pas de tension injectée aux piézo-électriques est défini à 0,5V pour la charge et à 2,5V pour la décharge. À chaque incrément de tension sur les piézo-électriques, un délai de trois minutes a été établi afin de stabiliser la répartition des contraintes avant collection des données Raman. Le taux de déformation correspondant en charge est alors de 7.10^{-6} s^{-1} (*i.e.* 0,04 %/min), il est de $2,3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (*i.e.* 0,14%/min) en décharge. L’évolution des bandes vibrationnelles caractéristiques de la fibre de NTC soumise à une déformation est montrée en Figure 4.29. Sous l’effet de la déformation, toutes les positions des pics sont légèrement décalées vers les nombres d’onde inférieurs (« red-shift »).

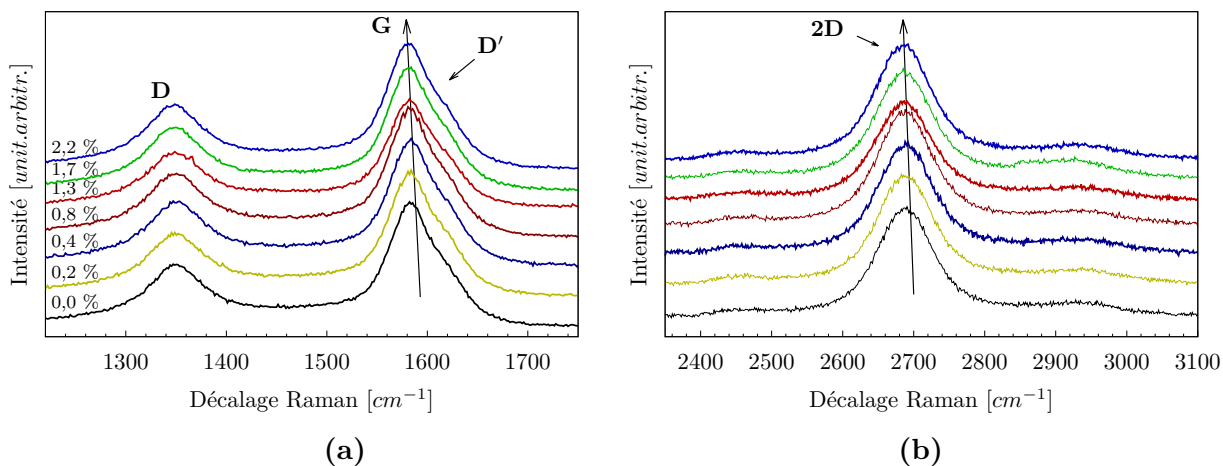


Figure 4.29: Evolution des pics Raman caractéristiques en fonction de la charge appliquée à la fibre de nanotubes de carbone. Les flèches représentent le sens du décalage des pics pour une déformation croissante.

La largeur des bandes caractéristiques affichent une dispersion des valeurs sans montrer de tendance d'évolution avec la contrainte. La Figure 4.30 présente l'évolution des positions ω_G et ω_{2D} ainsi que la largeur des bandes $\Delta\omega$ associée en fonction de la déformation longitudinale.

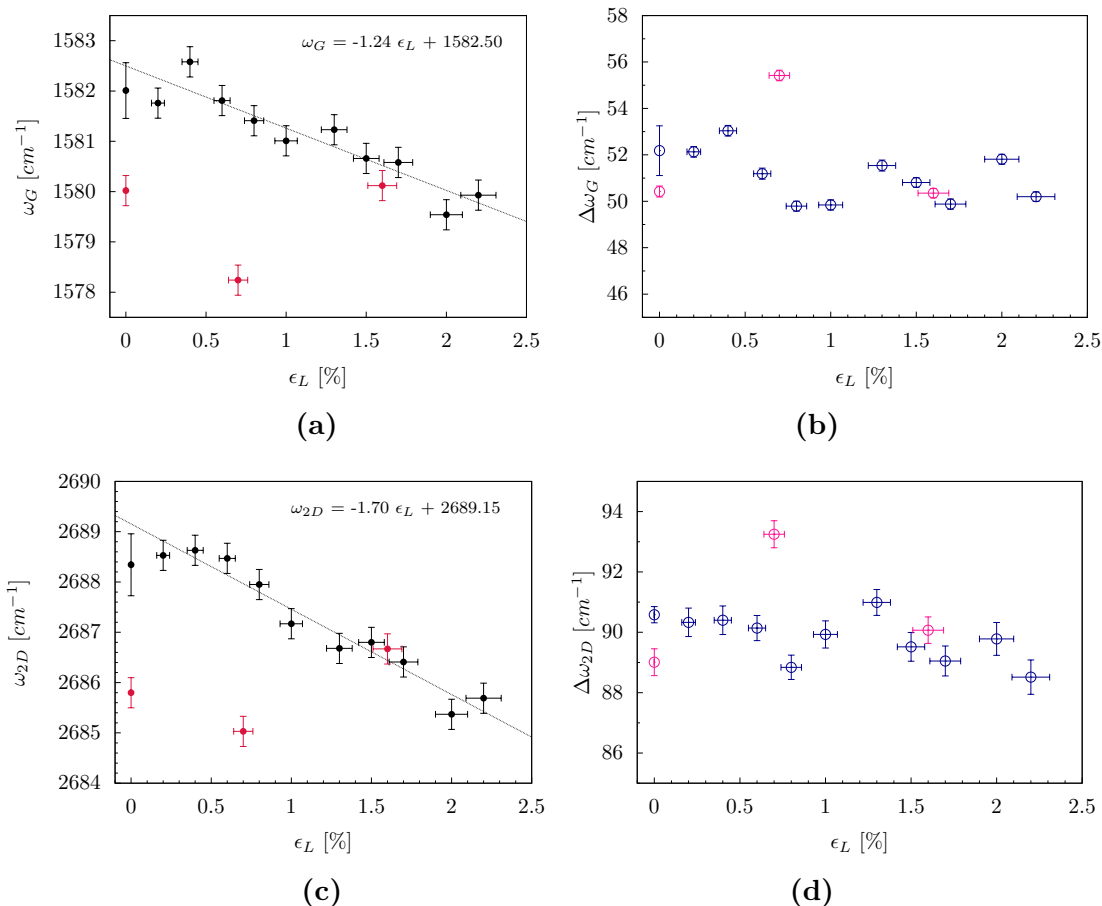


Figure 4.30: Positions (ω) et largeurs à mi-hauteur ($\Delta\omega$) des bandes vibrationnelles des fagots de nanotubes de la fibre en fonction de la déformation longitudinale ϵ_L . Evolutions des bandes G (a et b) et 2D (c et d). Les valeurs en décharge sont représentées en rouge et rose.

Nous observons une variation de la position des pics G et 2D de $-1,24 \text{ cm}^{-1}/\%$ et de $-1,70 \text{ cm}^{-1}/\%$ respectivement. Pour ces variations, la contrainte appliquée à la fibre de NTC peut être estimée depuis les courbes de contrainte-déformation (*cf.* Section 4.2.6) entre 0,06 et 0,10 GPa/%. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Li *et al.* [29] pour des fibres de NTC double-parois, d'un diamètre de 150 μm , élaborées directement depuis la zone réactionnelle d'un réacteur de dépôt catalytique chimique en phase vapeur (CVD). Ils relèvent pour le pic 2D un décalage de $-2,7 \text{ cm}^{-1}/\%$ (jusqu'à 2% de déformation), correspondant à une contrainte de 0,15 GPa/%. Néanmoins, les décalages obtenus pour les fibres de NTC sont nettement inférieurs à ceux mesurés pour des NTC individuels soumis à une contrainte uni-axiale [30, 31]. Cronin *et al.* [30] rapportent un décalage vers les nombres d'ondes inférieurs des bandes D, G et 2D jusqu'à 27, 15 et 40 cm^{-1} respectivement pour une déformation de 0,5%. Pour ces décalages, ils observent également que les déplacements relatifs des bandes D, G et 2D, induits par les contraintes, varient considérablement selon qu'il s'agisse d'un NTC métallique ou semi-conducteur, impliquant ainsi l'existence d'une forte dépendance chirale de ces déplacements [32, 26].

De plus, l'étude menée par Vilatela *et al.* couplant les analyses *in situ* par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X (XRD) a montrée que le transfert de contrainte entre les faisceaux de la fibre n'était pas uniforme. En effet, selon la zone étudiée de la fibre, les taux de décalage Raman pour les pics D, G et 2D pouvaient varier jusqu'à un facteur 2 [33]. Pour aller plus avant, cette équipe a également étudié le transfert de contrainte de fibres imprégnées par un polymère. Les taux de décalage de la bande 2D s'élèvent alors à $-33,6 \text{ cm}^{-1}/\%$ ce qui correspond à un facteur 2-3 par rapport aux taux relevés pour les fibres 100% NTC (entre $-19,7$ et $-11,4 \text{ cm}^{-1}/\%$ selon la zone étudiée). La répartition des contraintes est également non uniforme après pénétration du polymère [33].

Pour conclure, les mesures *in situ* lors de la déformation des fibres sont souvent utilisées pour déterminer le taux de décalages Raman par unité de déformation de la fibre. Ce taux constitue très souvent une mesure directe du transfert de contrainte dans la structure, et peut être également liée à la rigidité de la fibre [34]. Dans le cas de fibres constituées de NTC identiques et à plus forte raison dans le cas de NTC différents, cette analyse est complexe. Ainsi, selon les NTC le taux de décalage peut être très différent sous contrainte de traction en raison des différences dans leurs propriétés mécaniques, leur structure de bande électronique et leur angle chirale [30]. Par exemple, le taux de décalage de la bande G de nanotubes mono-parois individuels pour différents angles chiraux peut varier de 0,4 à $-16,7 \text{ cm}^{-1}/\%$; tandis que les taux de décalage des bandes pour les faisceaux de nanotubes multi-parois sont généralement inférieurs à ceux des faisceaux SWCNT [35]. Ces résultats ont également été observés dans le cas d'une seule couche de graphène, où l'orientation du réseau par rapport à la direction de déformation donne différentes valeurs du taux de décalage pour la bande 2D [36]. Cependant, les taux de décalage mesurés sur les fibres de NTC, beaucoup plus faibles comparés à ceux des NTC individuels, tendent à indiquer que la contrainte est moins ressentie par les NTC individuels. La déformation de la fibre de NTC serait ainsi principalement due à un réarrangement (*i.e.* glissement) des faisceaux de NTC entre eux.

Concernant les propriétés électriques de la fibre, l'étude par spectroscopie Raman *in situ* des faisceaux de NTC de la fibre sous charge est difficilement interprétable. À partir de nos résultats, il est difficile de conclure sur les contributions réelles liées à l'augmentation de

la résistance. Si les nanotubes multi-parois ressentent peu la déformation, on peut supposer que leurs propriétés électriques intrinsèques se trouvent inchangées. Dans ce cas là, on peut suggérer que les interactions entre les tubes se trouvent changées et que la résistance de contact est alors beaucoup plus importante. Mais, on ne peut pas non plus totalement exclure que ces faibles déformations suffisent à modifier les propriétés intrinsèques des nanotubes. Des études complémentaires sont ainsi nécessaires pour apprécier l'effet d'une telle déformation sur les propriétés intrinsèques des nanotubes de ses fibres.

4.4.3 Traitement d'une fibre de NTC par injection de rampes de courant d'intensité croissante et décroissante

Dans cette section, des rampes de courant croissant et décroissant ont été injectées à une fibre de NTC et sa réponse électrique, enregistrée. La fibre, issue de la bobine F (*cf.* Tableau 2.1), est montée en 2-pointes. Elle mesure au totale 13,275 mm de long (mesure entre les deux pistes du circuit en cuivre) dont la partie maintenue entre les mors représente 600 μm . Avant l'injection des rampes de courant, la fibre est soumise à une déformation de 0,64%, la résistance initiale est alors mesurée à $R = 1870,5 \Omega$ (pour $i = 0,1 \text{ mA}$). Pour le premier cycle d'injection de rampes de courant, celles-ci ont été incrémentées toutes les 15 s par pas de 1 mA, de 0,1 à 10 mA, et de 2 mA, de 10 à 19,94 mA, en intensité croissante. Puis, un pas de 2 mA est défini de 19,94 à 0,1 mA en intensité décroissante. Une 2^e injection de rampes de courant croissant est ensuite incrémentée par pas de 5 mA. Enfin, pour les 3^e et 4^e cycles de rampes de courant, le pas est fixé à 2 mA. Un temps de 262 min sépare le 1^{er} cycle et la 2^e injection de rampes. Les 3^e et 4^e cycles sont réalisés 46 h après, un délai de 5 min les sépare. La Figure 4.31 montre l'évolution de la résistance électrique relative de la fibre soumise à ces quatre traitements.

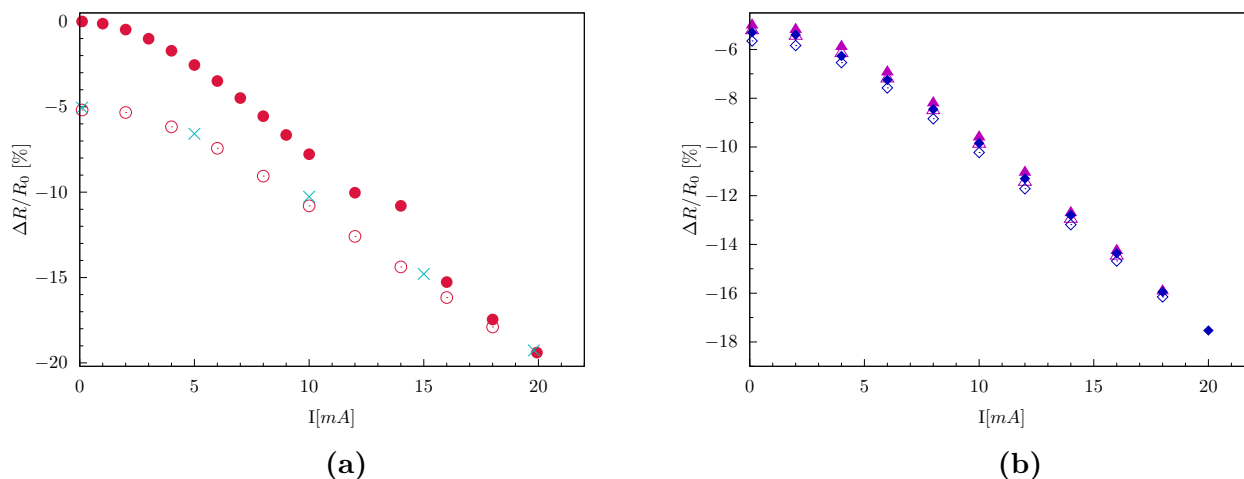


Figure 4.31: Effet des injections de rampes de courant d'intensité croissante et décroissante sur la résistance électrique relative $\Delta R/R_0$ d'une fibre de NTC. a) Le 1^{er} cycle de rampe est représenté par les \bullet en intensité croissante et les \circ en intensité décroissante. Les \times correspondent à une 2^e injection de rampes de courant croissant. b) Les 3^e et 4^e cycles de rampes sont représentés par les formes \blacktriangle , \blacklozenge pour une intensité croissante, et les formes \triangle et \lozenge pour une intensité décroissante.

De manière générale, nous pouvons constater une réponse de la résistance électrique similaire à chaque injection de rampes de courant qui se traduit par une diminution (augmentation) de la résistance liée à l'augmentation (diminution) de l'intensité de la rampe

de courant injectée. Dans le cas du 1^{er} cycle, une diminution de 20% de la résistance est observée, soit une variation de $\Delta R = 373,1 \Omega$ par rapport à la valeur initiale. La diminution de l'intensité des rampes montre une hystérésis de la réponse électrique. Nous relevons alors pour une intensité de 0,1 mA une diminution de la résistance de -5%, correspondant à une perte de $\Delta R = 97 \Omega$. Quelques heures après le 1^{er} cycle de rampes, une mesure I-V confirme bien la diminution observée (cf. Figure 4.32). La deuxième injection de rampes de courant montre un comportement de la résistance électrique identique à la 1^{er} rampe décroissante. Les 3^e et 4^e cycle de rampes de courant affichent une même réponse de la résistance électrique et dessinent une très légère diminution permanente de la résistance de 4 et 6 Ω respectivement. On peut également noter pour ces deux derniers cycles une diminution maximale de 18% soit 2% plus faible que pour les deux derniers régimes d'injection.

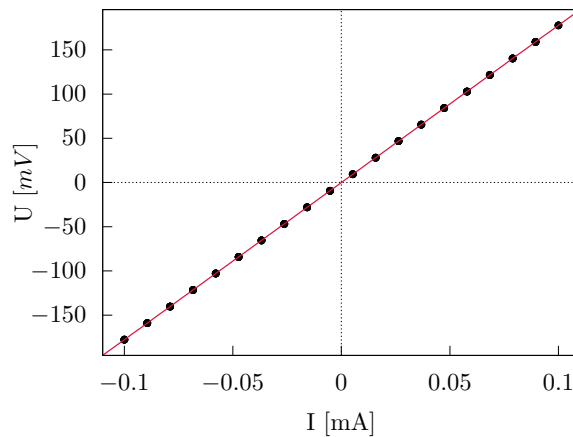


Figure 4.32: Courbe de courant-tension de la fibre de NTC obtenue 135 min après le 1^{er} cycle de rampe de courant $R = 1777,11 \Omega$.

Nous pouvons ainsi exclure que la diminution de la résistance soit liée à un effet d'inertie thermique de la fibre qui aurait pour conséquence d'activer une plus grande densité de porteurs au sein de la fibre. La diminution de la résistance de la fibre de NTC après injection de courant est donc bien permanente. Li *et al.* ont montré qu'une injection de courant contrôlée pouvait produire des fibres composées principalement de NTC semi-conducteurs. Lors de l'injection d'un courant important, les nanotubes multi-parois métalliques, supportant la majeure partie du flux de courant, ont tendance à être brûlés plus tôt que les NTC semi-conducteurs menant à une augmentation de la résistance. Le traitement a permis dans leur cas de réduire considérablement la concentration des défauts des fibres [37]. Ce traitement peut également rappeler les traitements utilisés dans la densification des poudres céramiques ou métalliques utilisant une injection de courant continu et pulsé sous charge du matériau. Dans notre cas, la contrainte appliquée à la fibre est estimée entre 10 et 80 MPa (d'après les courbes contrainte-déformation), se rapprochant de celles utilisées dans ces traitements [38]. L'hypothèse d'une densification est également appuyée par l'étude menée par Zhang *et al.* [39] qui ont utilisés une méthode de traitement thermique par application d'un courant électrique continu à la fibre pendant plusieurs heures sous vide (température estimée à 2000 K). Ils obtiennent alors des modules de rigidité deux fois plus élevés pour ces fibres. Ceux-ci attribuent cet effet à une « soudure » au niveau des jonctions « têtes-têtes » et « pieds-pieds » entre les tubes constatant notamment que la déformation jusqu'à rupture avait diminué d'un ordre de grandeur

4.4.4 Traitement d'une fibre de NTC par injection de courants pulsés

Dans cette dernière section, la première expérience d'un traitement par courant pulsé de la fibre de NTC sous charge est présentée. Le courant pulsé est injecté selon la figure numérique définie en Section 4.2.8 dont l'amplitude du pulse (*i.e.* intensité) est incrémentée au moyen de la tension de commande d'établissement du pulse. La fibre provient de la bobine F (*cf.* Tableau 2.1). Elle mesure 13,156 mm de long, dont une partie de 321 μm , tenue entre les mors, a été soumise à une déformation de 0,56%. Cette déformation correspond à une contrainte estimée entre 10 et 60 MPa. Les courants de pulses sont injectés en courant continu et la résistance est relevée toutes les 5 s selon un ajustement linéaire de deux points de courant. Deux traitements ont été appliqués dont le premier est une injection de courant pulsé d'amplitudes croissantes et d'une amplitude décroissante suivie par une injection de courant pulsé d'amplitudes croissantes. La durée des injections varie entre 2 et 8 min, exceptée pour la dernière injection de $I_{eff} = 1,92$ mA qui est de 35 min. À chaque injection de pulse, on enregistre une oscillation d'amplitude constante de la résistance autour d'une valeur moyenne. La résistance de référence est prise pour une injection de courant à $I_{eff} = 0,72$ mA. L'évolution de la résistance électrique relative $\Delta R/R_0$ pour une injection de courant pulsé est montrée en Figure 4.33.

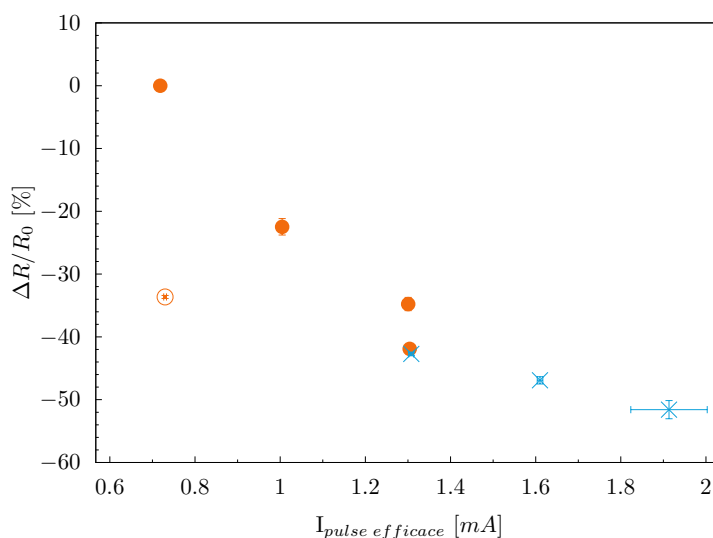


Figure 4.33: Effet d'un courant pulsé d'amplitude variable (*i.e.* d'intensité variable) sur la résistance électrique d'une fibre de NTC. Les ● et le ⊕ représentent un cycle de pulses d'amplitudes croissantes et décroissantes respectivement. Les × représentent une injection de pulses d'amplitude croissante.

Une diminution de la résistance est constatée lorsqu'un courant d'intensité croissante est injecté (et inversement). Cependant, pour une intensité de pulse efficace maximale, on enregistre une diminution de la résistance jusqu'à 52% par rapport à la résistance électrique de référence, soit une perte de $\Delta R = 1237 \Omega$. Lors du premier traitement, on observe pour une même intensité de courant pulsé injecté ($I_{eff} = 1,3$ mA) que la résistance de la fibre chute de 170 Ω au cours du temps. On peut supposer qu'à cette valeur, une densification de la fibre de NTC s'est opérée sous l'effet de l'injection du courant pulsé. La valeur finale plus faible de la résistance à l'issue du premier traitement (diminution de 34% par rapport

à la résistance de référence) tend à soutenir cette hypothèse.

Un premier résultat de la réponse électrique d'une fibre de NTC soumise à une sollicitation uni-axiale et à une injection de courant pulsé est présenté (*cf.* Figure 4.34). La fibre de NTC est soumise à une déformation de 4% correspondant à une contrainte estimée entre 100 et 275 MPa en vue d'améliorer le traitement par courant pulsé. Le taux de déformation moyen est de 0,06 %/min en chargement et l'intensité efficace de 2,58 mA. La fibre est montée en 4-pointes, une résistance $R_{4\%} = 329 \Omega$ est relevée.

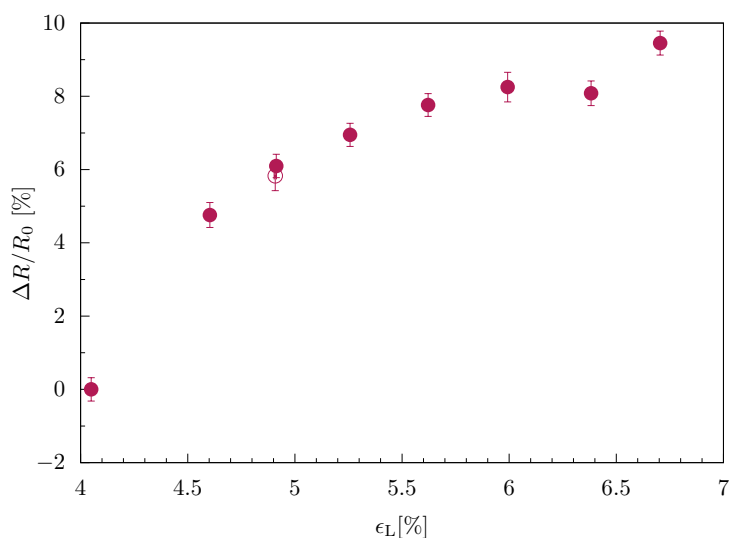


Figure 4.34: Influence d'une déformation uniaxiale sur la résistance électrique d'une fibre de NTC traversée par un courant d'intensité $I_{eff} = 2,58$ mA. Les formes ● et ○ représentent le chargement et le déchargement.

La réponse électro-mécanique de la fibre de NTC sous injection de courant pulsé montre la même tendance que la réponse obtenue pour un courant continu, à savoir l'augmentation de la résistance électrique avec la déformation. Si on compare les tendances sur l'intervalle restreint de 4 à 4,7% de déformation, commun aux deux expériences, nous relevons une augmentation plus faible de la résistance liée à la déformation dans le cas du courant pulsé : soit une augmentation de 5% dans le cas du courant pulsé et de 200% dans le cas du courant continu à 0,1 mA. Néanmoins, ce premier résultat reste à confirmer en réalisant des expériences complémentaires.

4.5 Conclusion

La réponse mécanique des fibres soumises à une sollicitation statique ou dynamique indique fortement que celles-ci dissipent de manière importante les contraintes. En effet, les fibres de NTC ne peuvent être considérées comme un matériau homogène, où la contrainte se répartirait uniformément entre ses constituants, mais plutôt comme une structure maintenue par les enchevêtrements des NTC individuels et des faisceaux de NTC entre eux. Ces enchevêtrements peuvent être définis comme des points d’ancrage, déterminant des zones de glissement plus sensibles que d’autres, et donc des temps de déformation différents au sein de la fibre. Le traitement de la relaxation de contrainte d’après une loi logarithmique, définie par le modèle de Tobolsky et Eyring, a pu également mettre en évidence que cette dissipation de la contrainte intervenait au niveau des éléments secondaires de la structure, permettant de donner une échelle caractéristique consistante avec les propriétés mécaniques enregistrées. Cependant, l’échelle caractéristique de l’ordre du nanomètre relevée pour les fibres tend à montrer que la dissipation des contraintes est traitée trop simplement pour ces nouvelles structures, où un nombre important de processus concurrents est susceptible de se produire. Par ailleurs, la définition d’un coefficient de Poisson pour ces objets poreux semble ne pas être adaptée à la description du comportement des fibres, bien que celui-ci puisse être un indicateur du degré de porosité [40].

Comme pour tout conducteur, l’extension d’une fibre de NTC induit un allongement couplé à une réduction de sa section qui contribue à augmenter la résistance. Cependant, ce facteur géométrique macroscopique ne suffit pas à expliquer le changement de la résistance enregistrée, confirmant bien le changement important de la résistivité intrinsèque (*i.e.* effet piézo-résistif) et le comportement semi-conducteur dominant de nos fibres. En accord avec la littérature, la résistance électrique des fibres augmente avec l’augmentation de la déformation [41, 42]. Néanmoins, des facteurs de jauge plus importants ont été relevés comparés aux résultats obtenus pour le même type de fibre (*i.e.* $GF = 58$ contre $GF = 0,5$ [43] et $GF \sim 10$ [42] à $\epsilon < 2\%$). La piézo-résistivité observée dans les fibres de NTC est très influencée par la morphologie spécifique de ce matériau. Elle est donc potentiellement induite à la fois par la contrainte exercée sur ses constituants individuels, les NTC, et par la modification des zones de contact entre les faisceaux de NTC, induite par la contrainte.

Pour des fibres de NTC poreuses, un glissement plus important sera permis entre les unités du système [44]. Pour réduire ce glissement, le contact entre les nanotubes doit être amélioré pour un chargement homogène entre les constituants de la fibre afin d’augmenter les forces de frottement. La solution consiste à compacter ces éléments par des processus de densification. Les premiers essais d’injection de courant pulsé sous contrainte ont montré des résultats très intéressants. Ceux-ci nécessitent d’être reproduits afin de confirmer la forte diminution de la résistivité électrique de la fibre et de quantifier les courants et les contraintes nécessaires à l’irréversibilité des effets observés. De plus, des études ont établi le rôle important des conditions ambiantes sur les propriétés des fibres de NTC. En effet, il a été montré que les NTC en poudre étaient généralement sensibles à l’oxygène présent dans l’air. L’adsorption de l’oxygène entraîne alors une augmentation de la conductivité, ce qui suggère un fort dopage p des NTC [45]. Néanmoins, l’impact réel des conditions atmosphériques sur les propriétés électriques reste controversé (Lekawa-Raus *et al.* montrent un effet inverse sur la conductivité des fibres), nécessitant des études complémentaires. Dans notre cas, le contrôle de ces conditions, dont l’humidité de l’air, lors des traitements par courant

pulsé permettra d'éclaircir leurs contributions dans l'augmentation de la conductance des fibres.

4.6 Bibliographie

- [1] Roland Fortunier. Comportement mécanique des matériaux. *cours, ENS des Mines de Saint-Etienne*, page 214, 2001.
- [2] ISO 11566 : 1996, Carbon fibre - Determination of the tensile properties of single-filament specimens. <https://www.iso.org/standard/19518.html>, 1996.
- [3] ASTM C1557-14, standard test method for tensile strength and young's modulus of fibers. <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C1557>, 2008.
- [4] Christine Prelle. *Contribution au contrôle de la compliance d'un bras de robot à actionnement électropneumatique*. PhD thesis, 1997. Thèse de doctorat dirigée par Bétemps, Maurice Automatique Industrielle Lyon, INSA 1997.
- [5] Y.C. Lou and R.A. Schapery. Viscoelastic characterization of a nonlinear fiber-reinforced plastic. *Journal of Composite Materials*, 5(2) :208–234, 1971.
- [6] François-Xavier Kromm, Thierry Lorriot, Bernard Coutand, Roland Harry, and Jean-Michel Quenisset. Tensile and creep properties of ultra high molecular weight pe fibres. *Polymer Testing*, 22(4) :463–470, 2003.
- [7] Chunyang Jiang, Xin Zhang, Jingna Zhao, Jingyun Zou, and Xiaohua Zhang. Evaluating the System Compliance in Testing Carbon Nanotube Fibers. *arXiv e-prints*, page arXiv :1706.00755, Jun 2017.
- [8] Patricia Saad. *Modélisation et identification du comportement non linéaire des cales en caoutchouc*. PhD thesis, 2003. Thèse de doctorat dirigée par Jézéquel, Louis Sciences. Mécanique Ecully, Ecole centrale de Lyon 2003.
- [9] ISO 6721 – 1 : 2019(fr), Plastiques - Détermination des propriétés mécaniques - Partie 1 : Principes généraux. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:6721:-1:ed-4:v1:fr>, 2019-04.
- [10] Razorbill Instruments. Cryostrain : a cryogenic uniaxial strain cell. <https://razorbillinstruments.com/uniaxial-strain-cell/>, 2019.
- [11] Clifford W. Hicks, Mark E. Barber, Stephen D. Edkins, Daniel O. Brodsky, and Andrew P. Mackenzie. Piezoelectric-based apparatus for strain tuning. *Review of Scientific Instruments*, 85(6) :065003, 2014.
- [12] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, and Z.A. Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : I. effect of dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering : A*, 394(1) :132 – 138, 2005.

-
- [13] Golta Khatibi, Ali Mazloum-Nejadari, Martin Lederer, Mitra Delshadmanesh, and Bernhard Czerny. Fatigue life time modelling of cu and au fine wires. In *MATEC Web of Conferences*, volume 165, page 06002. EDP Sciences, 2018.
- [14] ASM Handbook Committee. *Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, 01 1990.
- [15] Ken Gall, Jiankuai Diao, and Martin L. Dunn. The strength of gold nanowires. *Nano Letters*, 4(12) :2431–2436, 2004.
- [16] CHI-TANG LI and NEAL R. LANGLEY. Improvement in fiber testing of high-modulus single-filament materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(8) :C-202–C-204.
- [17] Jingna Zhao, Xiaohua Zhang, Jiangtao Di, Geng Xu, Xiaojie Yang, Xiangyang Liu, Zhenzhong Yong, Minghai Chen, and Qingwen Li. Double-peak mechanical properties of carbon-nanotube fibers. *Small*, 6(22) :2612–2617, 2010.
- [18] Henry Eyring. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of Chemical Physics*, 4(4) :283–291, 1936.
- [19] Arthur Tobolsky and Henry Eyring. Mechanical properties of polymeric materials. *The Journal of Chemical Physics*, 11(3) :125–134, 1943.
- [20] Ludovic Douminge. *Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence*. PhD thesis, 2010. Thèse de doctorat dirigée par Bernard, Jacky Génie des matériaux La Rochelle 2010.
- [21] Kevin S. Fancey. A mechanical model for creep, recovery and stress relaxation in polymeric materials. *Journal of Materials Science*, 40(18) :4827–4831, Sep 2005.
- [22] Loïc Vanel, Sergio Ciliberto, Pierre-Philippe Cortet, and Stéphane Santucci. Time-dependent rupture and slow crack growth : elastic and viscoplastic dynamics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(21) :214007, oct 2009.
- [23] Jingna Zhao, Xiaohua Zhang, Zhijuan Pan, and Qingwen Li. Wide-range tunable dynamic property of carbon-nanotube-based fibers. *Advanced Materials Interfaces*, 2(10) :1500093, 2015.
- [24] U.F. Kocks, A.S. Argon, and M.F. Ashby. *Thermodynamics and Kinetics of Slip*. Progress in materials science. Pergamon Press, 1975.
- [25] Ludovic Douminge. *Study of high density polyethylene under UV irradiation or mechanical stress by fluorescence spectroscopy*. Theses, Université de La Rochelle, May 2010.
- [26] Andrea Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8 :235–46, 04 2013.
- [27] Sven Reichardt and Ludger Wirtz. Theory of resonant raman scattering : Towards a comprehensive ab initio description. *Phys. Rev. B*, 99 :174312, May 2019.

-
- [28] C Thomsen, S Reich, H Jantoljak, I Loa, K Syassen, M Burghard, GS Duesberg, and S Roth. Raman spectroscopy on single- and multi-walled nanotubes under high pressure. *Applied Physics A*, 69(3) :309–312, 1999.
- [29] Qiu Li, Yi-Lan Kang, Wei Qiu, Ya-Li Li, Gan-Yun Huang, Jian-Gang Guo, Wei-Lin Deng, and Xiao-Hua Zhong. Deformation mechanisms of carbon nanotube fibres under tensile loading by *in situ* Raman spectroscopy analysis. *Nanotechnology*, 22(22) :225704, apr 2011.
- [30] S. B. Cronin, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus, and M. Tinkham. Resonant raman spectroscopy of individual metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes under uniaxial strain. *Phys. Rev. B*, 72 :035425, Jul 2005.
- [31] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari. Uniaxial strain in graphene by raman spectroscopy : *g* peak splitting, gröneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B*, 79 :205433, May 2009.
- [32] E. D. Minot, Yuval Yaish, Vera Sazonova, Ji-Yong Park, Markus Brink, and Paul L. McEuen. Tuning carbon nanotube band gaps with strain. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :156401, Apr 2003.
- [33] J.J. Vilatela, L. Deng, I.A. Kinloch, R.J. Young, and A.H. Windle. Structure of and stress transfer in fibres spun from carbon nanotubes produced by chemical vapour deposition. *Carbon*, 49(13) :4149 – 4158, 2011.
- [34] R. J. Young. Monitoring deformation processes in high-performance fibres using raman spectroscopy. *The Journal of The Textile Institute*, 86(2) :360–381, 1995.
- [35] C.A. Cooper, R.J. Young, and M. Halsall. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of raman spectroscopy. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(3) :401 – 411, 2001.
- [36] Mingyuan Huang, Hugen Yan, Tony F. Heinz, and James Hone. Probing strain-induced electronic structure change in graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters*, 10(10) :4074–4079, 2010. PMID : 20735024.
- [37] Shuhui Li, Yuanyuan Shang, Wenqi Zhao, Ying Wang, Xinjian Li, and Anyuan Cao. Efficient purification of single-walled carbon nanotube fibers by instantaneous current injection and acid washing. *RSC Adv.*, 6 :97865–97872, 2016.
- [38] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, A. Tacca, F. Maglia, and G. Spinolo. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia : Part i. densification studies. *Journal of Materials Research*, 19(11) :3255–3262, 2004.
- [39] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan. Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays. *Advanced Materials*, 18(12) :1505–1510, 2006.

-
- [40] Menghe Miao, Jill McDonnell, Lucy Vuckovic, and Stephen C. Hawkins. Poisson's ratio and porosity of carbon nanotube dry-spun yarns. *Carbon*, 48(10) :2802 – 2811, 2010.
- [41] Agnieszka Lekawa-Raus, Krzysztof K. K. Koziol, and Alan H. Windle. Piezoresistive effect in carbon nanotube fibers. *ACS Nano*, 8(11) :11214–11224, 2014. PMID : 25337627.
- [42] Nilanjan Mallik, Mark J. Schulz, Vesselin N. Shanov, Douglas Hurd, Supriya Chakraborty, Chaminda Jayasinghe, Jandro Abot, and Albert Song. Study on carbon nano-tube spun thread as piezoresistive sensor element. In *Nanomaterials and Devices : Processing and Applications*, volume 67 of *Advanced Materials Research*, pages 155–160. Trans Tech Publications Ltd, 6 2009.
- [43] Haibo Zhao, Yingying Zhang, Philip D Bradford, Qian Zhou, Quanxi Jia, Fuh-Gwo Yuan, and Yuntian Zhu. Carbon nanotube yarn strain sensors. *Nanotechnology*, 21(30) :305502, jul 2010.
- [44] Jude C. Anike, Angeline Bajar, and Jandro L. Abot. Time-dependent effects on the coupled mechanical-electrical response of carbon nanotube yarns under tensile loading. *C — Journal of Carbon Research*, 2(1), 2016.
- [45] Philip G. Collins, Keith Bradley, Masa Ishigami, and A. Zettl. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 287(5459) :1801–1804, 2000.

Conclusion et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse, différentes méthodes de densification ont été appliquées aux fibres de NTC dans le but de comprendre si la grande porosité de ces structures constituait bien un des facteurs dominants leurs propriétés physiques, notamment électriques. Ces méthodes ont été uniquement appliquées sur des fibres élaborées à partir de tapis de MWNT verticalement alignés. Ce procédé de filage par voie sèche, facile à mettre en place, permet une production rapide, respectueuse de l'environnement et peu coûteuse. Au delà de ces avantages, elle permet surtout d'obtenir des fibres ayant un bon alignement des tubes dans l'axe longitudinal et une faible concentration de nanoparticules métalliques et de carbone amorphe. Cependant, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par filament chaud (HF-CVD) ne permet pas encore de sélectionner les caractéristiques des tubes produits (*i.e.* leur chiralité, leur diamètre ou le nombre de parois), ce qui conduit à une dispersion importante des propriétés électriques des NTC au sein de la fibre. De plus, malgré la densité des tapis filés et la torsion appliquée, les structures de NTC montrent toujours une porosité importante d'environ 60%. La reconstruction du volume par ptychotomographie d'une fibre non densifiée a permis d'apprécier la répartition de la densité des faisceaux en son sein, en montrant un motif de type « coeur-couronne », avec un coeur de forte densité (*i.e.* nano- et micro-porosités) entourée d'une « couronne » très poreuse (*i.e.* nano-, micro- et macro-porosités).

L'étude complète de l'effet d'un cycle de compression mécanique sur les propriétés électriques des fibres, pour des pressions de l'ordre de centaines de mégapascals à quelques gigapascals, a été réalisée en première instance. Une partie de cette étude expérimentale a nécessité un développement technique des dispositifs de densification afin de respecter la morphologie cylindrique des fibres de NTC, en prenant soin d'optimiser la répartition de la pression à la fibre (*i.e.* isostaticité), et de conserver leur composition chimique initiale (*i.e.* pas de contamination ou de dopage). Aux mégapascals, en régime isostatique, la densification des fibres de NTC induit un rétrécissement irréversible de leur diamètre, impliquant une réduction maximale de leur porosité à hauteur de 30 %. Cependant, cette densification n'améliore que faiblement les performances électriques de la fibre avec une légère augmentation de la conductivité de 14 à 34 %. Ces résultats s'éloignent des valeurs relevées dans la littérature des fibres densifiées mécaniquement [1, 2]. Pour des pressions de l'ordre du gigapascal, la perte des conditions isostatiques et l'utilisation de nanocristaux de sel, comme milieu transmetteur de pression, ont engendré des forces de cisaillement et de friction importantes au sein de la fibre. Ces forces ont eu pour conséquence de dégrader la cohésion interne de la fibre et donc, ses propriétés électriques. Des effets similaires ont été constatés dans l'étude de la résistance *in situ* de fibre sous compression.

Malgré les pressions importantes mises en jeu dans cette étude, celles-ci n'ont pas été suffisantes pour éliminer totalement la porosité des fibres et pour permettre un traitement de la structure des NTC (et donc de leurs comportements électriques). La faible influence de la densification sur les propriétés électriques suggère fortement que seules les macroporosités, observées au niveau de la couronne de la fibre, sont réduites au cours de ces traitements. Il est alors difficile de savoir s'il y a un réel rapprochement des faisceaux de NTC entre eux et donc une augmentation du nombre de contact inter-tubes. D'autres hypothèses peuvent également expliquer la faible variation de conductivité, à savoir : une accentuation de la courbure des NTC ; la présence de nanotubes non alignés au sein des faisceaux qui pourraient maintenir leur porosité (effet ressort) ; la présence d'impuretés et de défauts structuraux produits par la méthode de dépôt catalytique en phase vapeur ; ou la grande diversité des caractéristiques des MWNT produits, notamment en terme de chiralité (*i.e.* leur comportement électrique). Au regard des études observationnelles (TEM) et vibrationnelles (spectroscopie Raman) des fibres de NTC, la dernière hypothèse semble être fortement probable. De plus, une étude des propriétés électriques en température, menée sur le même type de fibres, a montré que la conductivité des fibres était fortement limitée par la conductivité spécifique des NTC produits par HF-CVD (*i.e.* ici les fibres sont constituées à $\sim 2/3$ de MWNT semi-conducteurs) [3].

Dans la suite du manuscrit, l'intérêt s'est porté, tout d'abord, sur la réponse mécanique des fibres soumises à une sollicitation statique ou dynamique. Celles-ci ont montré qu'une dissipation importante des contraintes avait lieu au sein de leur structure (*i.e.* facteur de perte > 1). De plus, la dispersion des valeurs de rigidité des fibres, issues d'une même bobine, indique que celles-ci ne peuvent plus être considérées comme un matériau homogène, où la contrainte se répartirait uniformément entre ses constituants. Dès lors, les propriétés de ces structures reposent principalement sur les enchevêtrements des NTC individuels et des faisceaux de NTC entre eux.

Puis, la réponse électrique de fibres soumises à une contrainte uni-axiale a été étudiée. Cette étude a permis d'apprécier le caractère piézo-résistif des fibres qui apparaît très influencé par leur morphologie spécifique, à savoir par ses éléments structuraux et les zones de contact entre les faisceaux.

Enfin, cette étude de la réponse électrique des fibres s'est poursuivie par l'injection d'une intensité de courant selon deux modes : continu et pulsé. Dans le cas d'une injection de courant en mode continu, une amélioration notable des propriétés électriques de la fibre a été observée. Celle-ci semble irréversible. Cette observation se vérifie également dans le cas d'une injection de courant en mode pulsé avec, cependant, une influence beaucoup plus importante sur la résistance électrique de la fibre (*i.e.* diminution d'environ 34% comparé à 5% en mode d'injection de rampe). Pour finir, les résultats préliminaires d'une étude *in situ* de la déformation uni-axiale d'une fibre soumise à un cycle de courant pulsé montrent que l'effet piézo-résistif est ici beaucoup plus faible comparé à celui observé en cycle de courant continu, pour une même intensité délivrée à la fibre (*i.e.* augmentation de 5% de la résistance ici, contre 200% pour un courant continu). Ces résultats d'injection de courant peuvent faire écho à l'étude de Zhang *et al.* [4] qui relèvent des propriétés mécaniques considérablement améliorées après un traitement thermique de la fibre par l'injection d'un courant de haute intensité. Ils attribuent cet effet, en première hypothèse, à une « soudure » entre les tubes, au niveau des jonctions « têtes-têtes » et « pieds-pieds ». La seconde hypothèse est que l'amélioration du transfert de charge est due au rapprochement

des éléments de la structure (*i.e.* effet de densification). Bien que les intensités mises en jeu dans notre étude soient beaucoup plus faibles, de l'ordre de quelques mA, la contrainte additionnelle peut induire des forces de frottement importantes au sein de la structure pouvant augmenter la chaleur transmise à la fibre. Néanmoins, au regard du nombre de paramètres mis en jeu (*i.e.* conditions atmosphériques, humidité, diminution des résistances de contact, *etc.*) et de l'unicité des expériences menées, il est encore difficile de conclure sur les phénomènes physiques qui s'opèrent au sein de la fibre lors des injections de courant (*e.g.* effet d'une densification qui peut rappeler le frittage sous charge - SPS « Spark Plasma Sintering », traitement de la structure des NTC, adsorption d'oxygène ou d'autres éléments, alignement et rapprochement des tubes dans l'axe sous l'effet d'un champ électrique [5], *etc.*).

Afin de poursuivre les travaux d'étude entrepris, ici, sur les propriétés électriques et électro-mécaniques des fibres de NTC, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

Concernant les études en densification par compression mécanique, une perspective possible serait de parvenir à appliquer une pression de l'ordre du gigapascal en condition isostatique (*i.e.* au moyen d'un milieu transmetteur de pression liquide). Ce dispositif nécessiterait une étude approfondie d'un gainage de la fibre par un polymère afin d'éviter une contamination des tubes ainsi qu'une infiltration au sein de la structure.

À propos des propriétés mécaniques de la fibre, il serait intéressant d'approfondir les études d'analyse mécanique dynamique, notamment en sollicitant la fibre sur une gamme de fréquences plus importantes et en modifiant, également, la température ambiante afin d'étudier la présence ou non de transitions dans les fibres. Ces essais affineraient la compréhension de leur comportement visco-plastique et permettraient ainsi de mieux comprendre leur structure, à savoir les points d'ancrage principaux des NTC et le transfert de la contrainte.

Au sujet des études en injection de courant, les résultats obtenus nécessitent d'être reproduits afin de confirmer la diminution de la résistivité électrique de la fibre. Elles permettraient également d'interpréter les phénomènes sous-jacents à cette diminution, et *in fine* de quantifier les courants et les contraintes nécessaires à l'irréversibilité des effets observés. Le développement d'une enceinte en atmosphère contrôlée (*i.e.* niveau d'humidité, Ar/He ou vide) permettra d'identifier plus finement les éléments contribuant à l'augmentation de la conductance de la fibre lors des traitements par courant pulsé.

Bibliographie

- [1] JN Wang, XG Luo, T Wu, and Y Chen. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity. *Nature communications*, 5 :3848, 2014.
- [2] Thang Q. Tran, Zeng Fan, Peng Liu, Sandar Myo Myint, and Hai M. Duong. Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods. *Carbon*, 99 :407 – 415, 2016.
- [3] Yoann Dini, Jérôme Faure-Vincent, and Jean Dijon. How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays. *Carbon*, 144 :301 – 311, 2019.
- [4] X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan. Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays. *Advanced Materials*, 18(12) :1505–1510, 2006.
- [5] Lindsey R. Bornhoeft, Aida C. Castillo, Preston R. Smalley, Carter Kittrell, Dustin K. James, Bruce E. Brinson, Thomas R. Rybolt, Bruce R. Johnson, Tonya K. Cherukuri, and Paul Cherukuri. Teslaphoresis of carbon nanotubes. *ACS Nano*, 10(4) :4873–4881, 2016. PMID : 27074626.

Annexes

Annexe A

Tableau des propriétés électriques composants le graphique 1.9

Tableau A.1: Propriétés électriques des fibres de NTC en fonction de l'année de publication et la technique d'élaboration. FC-CVD représente les fibres synthétisées par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (*i.e.* méthode des catalyseurs flottants).

Année	Technique d'élaboration	Conductivité [S.cm ⁻¹]	Résistivité [10 ⁻³ Ω.cm]	Référence
2004	Pré-dépôt	300	3,33	[1]
2007	Pré-dépôt	600	1,67	[2]
2007	Pré-dépôt	410	2,44	[3]
2007	Pré-dépôt	400	2,50	[4]
2008	Pré-dépôt	500	2,00	[5]
2008	Pré-dépôt	250	4,00	[6]
2009	Pré-dépôt	909	1,10	[7]
2010	Pré-dépôt	500	2,00	[8]
2011	Pré-dépôt	430	2,33	[9]
2011	Pré-dépôt	370	2,70	[10]
2011	Pré-dépôt	416	2,40	[11]
2011	Pré-dépôt	400	2,50	[12]
2011	Pré-dépôt	520	1,92	[13]
2012	Pré-dépôt	600	1,67	[14]
2012	Pré-dépôt	460	2,17	[15]
2012	Pré-dépôt	175	5,71	[16]
2012	Pré-dépôt	1000	1,00	[17]
2012	Pré-dépôt	350	2,86	[18]
2012	Pré-dépôt	600	1,67	[19]
2012	Pré-dépôt	400	2,50	[20]
2013	Pré-dépôt	588	1,70	[21]

Annexe A. Tableau des propriétés électriques composants le graphique 1.9

Année	Technique d'élaboration	Conductivité [S.cm^{-1}]	Résistivité [$10^{-3} \Omega.\text{cm}$]	Référence
2014	Pré-dépôt	200	5,00	[22]
2014	Pré-dépôt	220	4,55	[23]
2016	Pré-dépôt	309	3,24	[24]
2016	Pré-dépôt	595	1,68	[25]
2018	Pré-dépôt	167	6,00	[26]
2018	Pré-dépôt	935	1,07	[27]
2002	FC CVD	2000	0,500	[28]
2004	FC CVD	8300	0,120	[29]
2007	FC CVD	2000	0,500	[30]
2010	FC CVD	5000	0,200	[31]
2012	FC CVD	5900	0,170	[32]
2013	FC CVD	1900	0,530	[33]
2014	FC CVD	22400	0,040	[34]
2014	FC CVD	5882	0,170	[35]
2015	FC CVD	16000	0,060	[36]
2016	FC CVD	2000	0,500	[37]
2016	FC CVD	2130	0,470	[38]
2016	FC CVD	8500	0,120	[39]
2016	FC CVD	2000	0,500	[40]
2016	FC CVD	12000	0,080	[41]
2016	FC CVD	3500	0,290	[42]
2017	FC CVD	3147	0,320	[43]
2017	FC CVD	2000	0,500	[44]
2017	FC CVD	1900	0,530	[45]
2017	FC CVD	4500	0,220	[46]
2017	FC CVD	12000	0,080	[47]
2018	FC CVD	4900	0,204	[48]
2018	FC CVD	4300	0,230	[49]
2004	Voie humide	5000	0,200	[50]
2009	Voie humide	8333	0,120	[51]
2011	Voie humide	20000	0,050	[52]
2013	Voie humide	5000	0,200	[53]
2015	Voie humide	50000	0,020	[54]
2015	Voie humide	66667	0,015	[55]
2016	Voie humide	33000	0,030	[56]
2017	Voie humide	85000	0,012	[57]
2017	Voie humide	35000	0,029	[58]
2018	Voie humide	77000	0,013	[59]

Bibliographie

- [1] Mei Zhang, Ken R. Atkinson, and Ray H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 306(5700) :1358–1361, 2004.
- [2] Q. W. Li, Y. Li, X. F. Zhang, S. B. Chikkannavar, Y. H. Zhao, A. M. Dangelwicz, L. X. Zheng, S. K. Doorn, Q. X. Jia, D. E. Peterson, P. N. Arendt, and Y. T. Zhu. Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers. *Advanced Materials*, 19(20) :3358–3363, 2007.
- [3] Xiefei Zhang, Qingwen Li, Yi Tu, Yuan Li, James Y. Coulter, Lianxi Zheng, Yonghao Zhao, Qianxi Jia, Dean E. Peterson, and Yuntian Zhu. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small*, 3(2) :244–248, 2007.
- [4] Ali E. Aliev, Csaba Guthy, Mei Zhang, Shaoli Fang, Anvar A. Zakhidov, John E. Fischer, and Ray H. Baughman. Thermal transport in mwcnt sheets and yarns. *Carbon*, 45(15) :2880 – 2888, 2007.
- [5] Shanju Zhang, Lingbo Zhu, Marilyn L Minus, Han Gi Chae, Sudhakar Jagannathan, Ching-Ping Wong, Janusz Kowalik, Luke B Roberson, and Satish Kumar. Solid-state spun fibers and yarns from 1-mm long carbon nanotube forests synthesized by water-assisted chemical vapor deposition. *Journal of materials science*, 43(13) :4356–4362, 2008.
- [6] Huisheng Peng, Menka Jain, Qingwen Li, Dean E. Peterson, Yuntian Zhu, and Quanxi Jia. Vertically aligned pearl-like carbon nanotube arrays for fiber spinning. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4) :1130–1131, 2008. PMID : 18171068.
- [7] Kai Liu, Yinghui Sun, Ruifeng Zhou, Hanyu Zhu, Jiaping Wang, Liang Liu, Shoushan Fan, and Kaili Jiang. Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method. *Nanotechnology*, 21(4) :045708, dec 2009.
- [8] Lakshman K. Randeniya, Avi Bendavid, Philip J. Martin, and Canh-Dung Tran. Composite yarns of multiwalled carbon nanotubes with metallic electrical conductivity. *Small*, 6(16) :1806–1811, 2010.
- [9] Zhibin Yang, Xuemei Sun, Xuli Chen, Zhenzhong Yong, Gen Xu, Ruixuan He, Zhenghua An, Qingwen Li, and Huisheng Peng. Dependence of structures and properties of carbon nanotube fibers on heating treatment. *J. Mater. Chem.*, 21 :13772–13775, 2011.
- [10] Menghe Miao. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*, 49(12) :3755 – 3761, 2011.
- [11] Geng Xu, Jingna Zhao, Shan Li, Xiaohua Zhang, Zhenzhong Yong, and Qingwen Li. Continuous electrodeposition for lightweight, highly conducting and strong carbon nanotube-copper composite fibers. *Nanoscale*, 3 :4215–4219, 2011.

-
- [12] Yoku Inoue, Yusuke Suzuki, Yoshitaka Minami, Junichi Muramatsu, Yoshinobu Shimamura, Katsunori Suzuki, Adrian Ghemes, Morihiro Okada, Shingo Sakakibara, Hidenori Mimura, and Kimiyoshi Naito. Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs. *Carbon*, 49(7) :2437 – 2443, 2011.
- [13] Xin Wang, Philip D. Bradford, Wei Liu, Haibo Zhao, Yoku Inoue, Jon-Paul Maria, Qingwen Li, Fuh-Gwo Yuan, and Yuntian Zhu. Mechanical and electrical property improvement in cnt/nylon composites through drawing and stretching. *Composites Science and Technology*, 71(14) :1677 – 1683, 2011.
- [14] Michael B. Jakubinek, Michel B. Johnson, Mary Anne White, Chaminda Jayasinghe, Ge Li, Wondong Cho, Mark J. Schulz, and Vesselin Shanov. Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns. *Carbon*, 50(1) :244 – 248, 2012.
- [15] Fancheng Meng, Jingna Zhao, Yuting Ye, Xiaohua Zhang, and Qingwen Li. Carbon nanotube fibers for electrochemical applications : effect of enhanced interfaces by an acid treatment. *Nanoscale*, 4 :7464–7468, 2012.
- [16] Javad Foroughi, Geoffrey M. Spinks, Shaban R. Ghorbani, Mikhail E. Kozlov, Farzad Safaei, Germanas Peleckis, Gordon G. Wallace, and Ray H. Baughman. Preparation and characterization of hybrid conducting polymer–carbon nanotube yarn. *Nanoscale*, 4 :940–945, 2012.
- [17] Kai Liu, Feng Zhu, Liang Liu, Yinghui Sun, Shoushan Fan, and Kaili Jiang. Fabrication and processing of high-strength densely packed carbon nanotube yarns without solution processes. *Nanoscale*, 4 :3389–3393, 2012.
- [18] Jiangtao Di, Dongmei Hu, Hongyuan Chen, Zhenzhong Yong, Minghai Chen, Zhihai Feng, Yuntian Zhu, and Qingwen Li. Ultrastrong, foldable, and highly conductive carbon nanotube film. *ACS Nano*, 6(6) :5457–5464, 2012. PMID : 22591354.
- [19] Shan Li, Xiaohua Zhang, Jingna Zhao, Fancheng Meng, Geng Xu, Zhenzhong Yong, Jingjing Jia, Zuoguang Zhang, and Qingwen Li. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers. *Composites Science and Technology*, 72(12) :1402 – 1407, 2012.
- [20] Gengzhi Sun, Jinyuan Zhou, Feng Yu, Yani Zhang, John Hock Lye Pang, and Lianxi Zheng. Electrochemical capacitive properties of cnt fibers spun from vertically aligned cnt arrays. *Journal of solid state electrochemistry*, 16(5) :1775–1780, 2012.
- [21] Chaminda Jayasinghe, Trent Amstutz, Mark J Schulz, and Vesselin Shanov. Improved processing of carbon nanotube yarn. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013.
- [22] Kun Wang, Min Li, Ya-Nan Liu, Yizhuo Gu, Qingwen Li, and Zuoguang Zhang. Effect of acidification conditions on the properties of carbon nanotube fibers. *Applied Surface Science*, 292 :469 – 474, 2014.
- [23] Javad Foroughi, Geoffrey M. Spinks, Dennis Antiohos, Azadehsadat Mirabedini, Sanjeev Gambhir, Gordon G. Wallace, Shaban R. Ghorbani, Germanas Peleckis, Mikhail E. Kozlov, Marcio D. Lima, and Ray H. Baughman. Highly conductive carbon

-
- nanotube-graphene hybrid yarn. *Advanced Functional Materials*, 24(37) :5859–5865, 2014.
- [24] Lin Qiu, Xiaotian Wang, Dawei Tang, Xinghua Zheng, Pamela M. Norris, Dongsheng Wen, Jingna Zhao, Xiaohua Zhang, and Qingwen Li. Functionalization and densification of inter-bundle interfaces for improvement in electrical and thermal transport of carbon nanotube fibers. *Carbon*, 105 :248 – 259, 2016.
- [25] Jingna Zhao, Qingsong Li, Bing Gao, Xinhao Wang, Jingyun Zou, Shan Cong, Xiaohua Zhang, Zhijuan Pan, and Qingwen Li. Vibration-assisted infiltration of nanocompounds to strengthen and functionalize carbon nanotube fibers. *Carbon*, 101 :114 – 119, 2016.
- [26] Reza Ghanbari, Shaban Reza Ghorbani, Hadi Arabi, and Javad Foroughi. Magnetoresistance mechanisms in carbon-nanotube yarns. *Synthetic Metals*, 242 :55 – 60, 2018.
- [27] Yoann Dini, Jérôme Faure-Vincent, and Jean Dijon. How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays. *Carbon*, 144 :301 – 311, 2019.
- [28] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands. *Science*, 296(5569) :884–886, 2002.
- [29] Ya-Li Li, Ian A. Kinloch, and Alan H. Windle. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science*, 304(5668) :276–278, 2004.
- [30] Wenjun Ma, Li Song, Rong Yang, Taihua Zhang, Yuanchun Zhao, Lianfeng Sun, Yan Ren, Dongfang Liu, Lifeng Liu, Jun Shen, Zhengxing Zhang, Yanjuan Xiang, Weiya Zhou, and SiShen Xie. Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films. *Nano Letters*, 7(8) :2307–2311, 2007. PMID : 17629347.
- [31] Xiao-Hua Zhong, Ya-Li Li, Ya-Kun Liu, Xiao-Hua Qiao, Yan Feng, Ji Liang, Jun Jin, Lu Zhu, Feng Hou, and Jin-You Li. Continuous multilayered carbon nanotube yarns. *Advanced Materials*, 22(6) :692–696, 2010.
- [32] Li Song, Geza Toth, Jinquan Wei, Zheng Liu, Wei Gao, Lijie Ci, Robert Vajtai, Morinobu Endo, and Pulickel M Ajayan. Sharp burnout failure observed in high current-carrying double-walled carbon nanotube fibers. *Nanotechnology*, 23(1) :015703, dec 2011.
- [33] X. H. Zhong, R. Wang, and Y. Y. Wen. Effective reinforcement of electrical conductivity and strength of carbon nanotube fibers by silver-paste-liquid infiltration processing. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :3861–3865, 2013.
- [34] JN Wang, XG Luo, T Wu, and Y Chen. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity. *Nature communications*, 5(1) :1–8, 2014.

-
- [35] H.E. Misak, R. Asmatulu, M. O'Malley, E. Jurak, and S. Mall. Functionalization of carbon nanotube yarn by acid treatment. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 5(1) :34–43, 2014.
- [36] Fengmei Guo, Can Li, Jinqun Wei, Ruiqiao Xu, Zelin Zhang, Xian Cui, Kunlin Wang, and Dehai Wu. Fabrication of highly conductive carbon nanotube fibers for electrical application. *Materials Research Express*, 2(9) :095604, sep 2015.
- [37] Shuhui Li, Yuanyuan Shang, Wenqi Zhao, Ying Wang, Xinjian Li, and Anyuan Cao. Efficient purification of single-walled carbon nanotube fibers by instantaneous current injection and acid washing. *RSC Adv.*, 6 :97865–97872, 2016.
- [38] Thang Q. Tran, Zeng Fan, Anastasiia Mikhalchan, Peng Liu, and Hai M. Duong. Post-treatments for multifunctional property enhancement of carbon nanotube fibers from the floating catalyst method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(12) :7948–7956, 2016. PMID : 26966936.
- [39] Peng Liu, Dennis C.M. Hu, Thang Q. Tran, Daniel Jewell, and Hai M. Duong. Electrical property enhancement of carbon nanotube fibers from post treatments. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 509 :384 – 389, 2016.
- [40] Peng Liu, Zeng Fan, Anastasiia Mikhalchan, Thang Q. Tran, Daniel Jewell, Hai M. Duong, and Amy M. Marconnet. Continuous carbon nanotube-based fibers and films for applications requiring enhanced heat dissipation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(27) :17461–17471, 2016. PMID : 27322344.
- [41] Thang Q. Tran, Zeng Fan, Peng Liu, Sandar Myo Myint, and Hai M. Duong. Superstrong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods. *Carbon*, 99 :407 – 415, 2016.
- [42] E Senokos, V Reguero, J Palma, JJ Vilatela, and Rebeca Marcilla. Macroscopic fibres of cnts as electrodes for multifunctional electric double layer capacitors : from quantum capacitance to device performance. *Nanoscale*, 8(6) :3620—3628, February 2016.
- [43] Jaeyoo Choi, Yeonsu Jung, Seung Jae Yang, Jun Young Oh, Jinwoo Oh, Kiyoun Jo, Jeong Gon Son, Seung Eon Moon, Chong Rae Park, and Heesuk Kim. Flexible and robust thermoelectric generators based on all-carbon nanotube yarn without metal electrodes. *ACS Nano*, 11(8) :7608–7614, 2017. PMID : 28700205.
- [44] John S Bulmer, Agnieszka Lekawa-Raus, Dwight G Rickel, Fedor F Balakirev, and Krzysztof K Koziol. Extreme magneto-transport of bulk carbon nanotubes in sorted electronic concentrations and aligned high performance fiber. *Scientific reports*, 7(1) :1–13, 2017.
- [45] Rajyashree M. Sundaram, Krzysztof K. K. Koziol, and Alan H. Windle. Continuous direct spinning of fibers of single-walled carbon nanotubes with metallic chirality. *Advanced Materials*, 23(43) :5064–5068, 2011.
- [46] Qingxia Fan Xiaogang Xia Nan Zhang Zhuojian Xiao Wenbin Zhou Feng Yang Yanchun Wang Huaping Liu Weiya Zhou Qiang Zhang, Kewei Li. Performance improvement of continuous carbon nanotube fibers by acid treatment. *Chinese Physics B*, 26(2) :28802, 2017.

-
- [47] Yuanyuan Shang, Ying Wang, Shuhui Li, Chunfei Hua, Mingchu Zou, and Anyuan Cao. High-strength carbon nanotube fibers by twist-induced self-strengthening. *Carbon*, 119 :47 – 55, 2017.
- [48] Baoshuai Han, Enyu Guo, Xiang Xue, Zhiyong Zhao, Tiejun Li, Yanjin Xu, Liangshun Luo, and Hongliang Hou. Enhancement of the twisted carbon nanotube fibers properties by drawing processing and acid treatment. *Materials & Design*, 143 :238 – 247, 2018.
- [49] Baoshuai Han, Enyu Guo, Xiang Xue, Zhiyong Zhao, Tiejun Li, Yanjin Xu, Liangshun Luo, and Hongliang Hou. Fabricating and strengthening the carbon nanotube/copper composite fibers with high strength and high electrical conductivity. *Applied Surface Science*, 441 :984 – 992, 2018.
- [50] Lars M. Ericson, Hua Fan, Haiqing Peng, Virginia A. Davis, Wei Zhou, Joseph Sulpizio, Yuhuang Wang, Richard Booker, Juraj Vavro, Csaba Guthy, A. Nicholas G. Parra-Vasquez, Myung Jong Kim, Sivarajan Ramesh, Rajesh K. Saini, Carter Kittrell, Gerry Lavin, Howard Schmidt, W. Wade Adams, W. E. Billups, Matteo Pasquali, Wen-Fang Hwang, Robert H. Hauge, John E. Fischer, and Richard E. Smalley. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers. *Science*, 305(5689) :1447–1450, 2004.
- [51] Virginia A Davis, A Nicholas G Parra-Vasquez, Micah J Green, Pradeep K Rai, Natnael Behabtu, Valentin Prieto, Richard D Booker, Judith Schmidt, Ellina Kesselman, Wei Zhou, et al. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials. *Nature nanotechnology*, 4(12) :830–834, 2009.
- [52] Yao Zhao, Jinqun Wei, Robert Vajtai, Pulickel M Ajayan, and Enrique V Barrera. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific reports*, 1 :83, 2011.
- [53] Natnael Behabtu, Colin C. Young, Dmitri E. Tsentalovich, Olga Kleinerman, Xuan Wang, Anson W. K. Ma, E. Amram Bengio, Ron F. ter Waarbeek, Jorrit J. de Jong, Ron E. Hoogerwerf, Steven B. Fairchild, John B. Ferguson, Benji Maruyama, Junichiro Kono, Yeshayahu Talmon, Yachin Cohen, Marcin J. Otto, and Matteo Pasquali. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*, 339(6116) :182–186, 2013.
- [54] Andrew R. Bucossi, Cory D. Cress, Christopher M. Schauerma, Jamie E. Rossi, Ivan Puchades, and Brian J. Landi. Enhanced electrical conductivity in extruded single-wall carbon nanotube wires from modified coagulation parameters and mechanical processing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(49) :27299–27305, 2015. PMID : 26632650.
- [55] L. Piraux, F. Abreu Araujo, T. N. Bui, M. J. Otto, and J.-P. Issi. Two-dimensional quantum transport in highly conductive carbon nanotube fibers. *Phys. Rev. B*, 92 :085428, Aug 2015.
- [56] Ken Mukai, Kinji Asaka, Xueli Wu, Takahiro Morimoto, Toshiya Okazaki, Takeshi Saito, and Motoo Yumura. Wet spinning of continuous polymer-free carbon-nanotube fibers with high electrical conductivity and strength. *Applied Physics Express*, 9(5) :055101, apr 2016.

-
- [57] Dmitri E. Tsentalovich, Robert J. Headrick, Francesca Mirri, Junli Hao, Natnael Behabtu, Colin C. Young, and Matteo Pasquali. Influence of carbon nanotube characteristics on macroscopic fiber properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(41) :36189–36198, 2017. PMID : 28937741.
- [58] Xueli Wu, Ken Mukai, Kinji Asaka, Takahiro Morimoto, and Toshiya Okazaki. Effect of surfactants and dispersion methods on properties of single-walled carbon nanotube fibers formed by wet-spinning. *Applied Physics Express*, 10(5) :055101, apr 2017.
- [59] Robert J. Headrick, Dmitri E. Tsentalovich, Julián Berdegué, Elie Amram Bengio, Lucy Liberman, Olga Kleinerman, Matthew S. Lucas, Yeshayahu Talmon, and Matteo Pasquali. Structure–property relations in carbon nanotube fibers by downscaling solution processing. *Advanced Materials*, 30(9) :1704482, 2018.

Etude des propriétés de transport électrique de fibres de nanotubes de carbone par des procédés mécaniques : densification et traction

Résumé :

Le développement de la technologie dans tous les domaines de notre vie quotidienne exige une énorme quantité d'énergie et un réseau de distribution efficace de l'électricité. De plus, la limitation en ressource des matériaux conducteurs usuels, tels que le cuivre et l'aluminium, et les faibles progrès réalisés dans le domaine de raffinage de ces métaux conduisent à la recherche de matériaux performants pour la distribution et le stockage de l'énergie. Depuis la découverte des nanotubes de carbone (NTC) et de leur propriétés exceptionnelles, la fabrication de fibres de nanotubes de carbone constitue une perspective prometteuse pour la fabrication de câbles électriques ultralégers, résistants à la corrosion et à bas coûts. Cependant, jusqu'à présent, les performances électriques obtenues sont bien inférieures à celles obtenues pour les fils de cuivre et il est encore difficile de comprendre si les facteurs limitants de la conductivité sont liés aux enchevêtrements entre les tubes, à la présence d'impuretés, de défauts dans la structure des tubes et/ou à la porosité.

Cette thèse porte sur l'étude expérimentale de fibres de NTC élaborées à partir de tapis verticaux de NTC produits par dépôt chimique en phase vapeur assistée par filament chaud (HF-CVD). Dans l'optique de comprendre et d'améliorer les caractéristiques de ces fibres de NTC, nous en avons étudié les propriétés électriques, mécaniques et électro-mécaniques par des approches expérimentales diverses.

Dans un premier temps, nous avons cherché à améliorer la conductivité des fibres par des méthodes de densification mécanique qui permettent d'appliquer des pressions beaucoup plus importantes (jusqu'à 3 GPa) que celles mises en jeu dans les méthodes de densification liquide. Du fait des dimensions et de la géométrie des fibres, plusieurs dispositifs de compression ont dû être adaptés afin de conserver une pression la plus isostatique possible. La conductivité des fibres de NTC densifiées à 0,36 GPa a ainsi pu être augmentée de 25%. A plus haute pression, jusqu'à 3 GPa, les forces de cisaillement et de friction mènent à une détérioration de la fibre et ainsi à une baisse drastique de la conductivité. Les résultats obtenus suggèrent une pression maximale de 1 GPa à appliquer pour améliorer le contact des faisceaux entre eux sans détérioration de la qualité des fibres. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques des fibres soumises à des sollicitations quasi-statiques et dynamiques. Un comportement de type visco-élastique des fibres a pu être relevé qui est en accord avec la théorie de Tobolsky et Eyring sur la relaxation des contraintes dans les polymères. Nous avons ensuite étudié les propriétés de transport électrique des fibres de NTC sous l'effet d'une déformation uni-axiale à l'aide d'un dispositif développé à cet effet. Nous avons observé une augmentation de la résistance de la fibre qui ne peut être expliqué par un simple effet géométrique. Enfin, nous avons exploré l'effet d'une injection de courant continu et pulsé sur les propriétés électriques de la fibre de NTC et observé une diminution de la résistance.

Mots clefs :

fibres de nanotubes de carbone, HF-CVD, densification mécanique, propriétés électriques, propriétés électro-mécaniques, comportement viscoélastique, courant pulsé, courant continue

Optimization of electrical transport properties in carbon nanotube fibers by mechanical methods

Abstract :

The ubiquitous presence of technology in all areas of our daily lives requires a huge amount of energy and an efficient electricity distribution network. In addition, the resource limitation of conventional conductive materials, such as copper and aluminum, and the limited progress made in the refining of these metals lead to a search for high performance materials for the distribution and storage of energy. Since the discovery of carbon nanotubes (CNT) and their unique properties, carbon nanotubes fibers manufacturing has been a promising prospect for the manufacture of ultra-light, corrosion-resistant and low-cost power cables. However, until now, their electrical performances have been much lower than those of the copper wires and it is still difficult to understand if the limiting factors for the conductivity are related to entanglements between the tubes, to the presence of impurities, defects in tube structure and/or to porosity.

This thesis is an experimental study of carbon nanotube fibers made from vertically aligned CNT arrays produced by hot filament chemical vapor deposition (HF-CVD). In order to understand and improve the characteristics of these CNT fibers, we have studied their electrical, mechanical and electro-mechanical properties through various experimental methods.

Initially, we sought to improve the conductivity of CNT fibers by mechanical densification methods that allow to apply much higher pressures (up to 3 GPa) than those involved in liquid densification methods. Because of the dimensions and geometry of the CNT fibers, several compression devices had to be adapted in order to obtain an isostatic pressure. We were able to increase the conductivity of the densified CNT fibers by 25% at 0.36 GPa. At higher pressures, up to 3 GPa, shear and friction forces lead to a deterioration of the fiber and thus a drastic decrease in conductivity. The obtained results suggest a maximum pressure of 1 GPa to be applied to improve the contact between and within the CNT bundles without any deterioration of the quality of the CNT fibers.

Then, we investigated the mechanical properties of the CNT fibers subjected to quasi-static and dynamic strain. A viscoelastic behavior of the CNT fibers could be observed in agreement with the Tobolsky and Eyring theory on stress relaxation in polymers. The electrical transport properties of CNT fibers under uni-axial strain were also studied using a device designed for this purpose. We observed an increase in fiber resistance that can not be explained by a simple geometric effect. Finally, we explored the effect of DC and pulsed current injection on the electrical properties of the CNT fiber and observed a decrease in resistance.

Keywords :

carbon nanotubes fiber, HF-CVD, mechanical densification, electrical properties, electro-mechanical properties, viscoelasticity behavior, pulsed current, DC current