



HAL
open science

Fabrication de matériaux composites innovants base argent renforcés par des nanotubes de carbone par différents procédés de mise en forme

Maël Pontoreau

► **To cite this version:**

Maël Pontoreau. Fabrication de matériaux composites innovants base argent renforcés par des nanotubes de carbone par différents procédés de mise en forme. Matériaux. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0074 . tel-04633227

HAL Id: tel-04633227

<https://theses.hal.science/tel-04633227>

Submitted on 3 Jul 2024

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Maël PONTOREAU

**Fabrication de matériaux composites innovants base
argent renforcés par des nanotubes de carbone par
différents procédés de mise en forme**

Sous la direction de : Jean-François SILVAIN
(co-directeur : Christine BOURDA)

Soutenue le 2 juillet 2020

Membres du jury :

Rapporteurs :

M. Christophe LAURENT
M. Marc LEPAROUX

Professeur, CIRIMAT, Toulouse
Directeur de recherche, EMPA, Thun

Examineurs :

M. Mario MAGLIONE (Président)
Mme. France CHABERT
M. Pierre Marie GEFFROY

Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux
Maître de conférence, ENIT, Tarbes
Chargé de recherche, IRCER, Limoges

Titre : Fabrication de matériaux composites innovants base argent renforcés par des nanotubes de carbone par différents procédés de mise en forme

Résumé :

L'amélioration de la durée de vie des contacts électriques passe par l'augmentation des propriétés mécaniques, électriques et thermiques des matériaux de contact faits en argent. Dans ce contexte, les nanotubes de carbone (NTC) ont été identifiés comme un renfort de choix du fait de leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques extraordinaires. La réalisation d'un matériau composite à matrice argent et à renfort NTC est néanmoins un challenge qui reste à relever. En effet, les NTC sont des nanomatériaux qui sont complexes à distribuer de façon homogène dans une matrice métallique.

Les travaux de cette thèse ont permis de mettre en place deux procédés débouchant sur l'élaboration de poudres composites Ag/NTC au sein desquelles les NTC sont distribués de manière homogène. A partir de ces poudres, des matériaux composites ont été densifiés puis extrudés. Les différentes analyses réalisées ont permis de corrélérer la modification des propriétés physiques des matériaux composites Ag/NTC avec le pourcentage volumique et l'orientation des NTC au sein de la matrice Ag. Entre autres, l'augmentation significative de la dureté et la conservation des propriétés thermiques et électriques constatée pour ces matériaux composites pourraient augmenter la durée de vie des matériaux de contact et trouver une application à court terme dans le monde industriel.

Mots clés : argent, nanotubes de carbones, métallurgie des poudres, extrusion

Title : Manufacturing of innovative silver-matrix composites reinforced with carbon nanotubes by different shaping processes

Abstract :

The enhancement of mechanical, thermal and electrical properties of silver could lead to an increase of the life cycle of electrical contacts. In this framework, carbon nanotubes (CNT) have been identified as a potential reinforcement thanks to its high mechanical, thermal and electrical properties. The development of metal matrix composite Ag/CNT is challenging regarding the CNT nanometric size. Indeed, CNT are nanomaterials which are complex to disperse uniformly within a metallic matrix.

The work carried out in this PhD has led to the implementation of two processes for the synthesis of a Ag/CNT composite powders in which CNT are homogeneously dispersed. From these powders, composite materials were densified and then extruded. The analysis carried out made it possible to link the change in properties of the composite materials Ag/CNT to the volume fraction and orientation of the CNT within the Ag matrix. Among other things, the significant increase in hardness and the conservation of thermal and electrical properties observed for these composite materials could increase the life cycle of the contact materials and find a short-term application in the industrial world.

Keywords : silver, carbon nanotubes, powder metallurgy, extrusion

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

[UMR 5026, cotutelle avec le CNRS, l'Université de Bordeaux et Bordeaux INP, 87, Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 PESSAC cedex (France)]

Table des matières

Listes des abréviations.....	11
------------------------------	----

Introduction générale.....	13
-----------------------------------	-----------

Chapitre 1 : De la découverte des nanotubes de carbone aux matériaux composites Ag/NTC

I. Les nanotubes de carbone (NTC)	19
--	-----------

I.1. Découverte et types de NTC.....	19
I.1.1. Formes allotropiques du carbone	19
I.1.2. Structure des NTC.....	21
I.1.3. Défauts structuraux dans les NTC	23
I.2. Propriétés des NTC	24
I.2.1. Propriétés de conduction électrique des NTC.....	24
I.2.2. Propriétés de conduction thermique des NTC.....	26
I.2.3. Propriétés mécaniques des NTC	27
I.3. Synthèse, purification et tri des NTC	28
I.3.1. Synthèse des NTC.....	28
I.3.2. Purification et tri des NTC	29
I.4. Fonctionnalisation des NTC	30
I.4.1. Fonctionnalisation covalente des NTC	30
I.4.2. Fonctionnalisation non-covalente des NTC.....	33
I.5. Mise en suspension des NTC	35
I.5.1. Désagglomération des NTC par application d'ultrasons	35
I.5.2. Etude des paramètres de mise en suspension.....	36
I.6. Retour sur l'analyse bibliographique sur les NTC	37

II. Les matériaux composites à matrice métallique et à renfort NTC .	39
---	-----------

II.1. Généralités sur les matériaux à matrice métallique	39
II.1.1. Typologie relative aux matériaux composites.....	39
II.1.2. Problématiques liées à l'élaboration des matériaux CMM.....	40
II.1.3. Le système Ag/NTC.....	41
II.2. Elaboration des matériaux composites Ag/NTC par métallurgie des poudres	42
II.2.1. Dispersion des NTC par métallurgie des poudres.....	42
II.2.2. Dépôt électrochimique de métaux à la surface des NTC	45
II.2.3. Le mélange moléculaire (« molecular level mixing »)	48

III. Retour sur l'analyse bibliographique	52
--	-----------

Chapitre 2 : Étude de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation covalente et non-covalente

I. Présentation et caractérisation des lots de NTC	57
I.1. Analyses microscopiques des lots de NTC.....	57
I.2. Distribution en volume des agglomérats de NTC.....	59
I.3. Analyses thermogravimétriques des lots de NTC.....	60
I.4. Caractérisations de la structure des NTC.....	60
II. Étude de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation non-covalente	63
II.1. Protocole expérimental.....	63
II.1.1. Tensioactifs utilisés.....	63
II.1.2. Protocole de mise en suspension	63
II.2. Analyse de la stabilité de la suspension de NTC	64
II.2.1. Observations expérimentales.....	64
II.2.2. Désagglomération des NTC au niveau microscopique.....	66
II.3. Optimisation de la quantité de tensioactif.....	68
II.3.1. Évaluation de la concentration de NTC en suspension par spectroscopie UV-Vis.....	68
II.3.2. Détermination de la masse des particules en suspension	71
II.3.3. Détermination du pourcentage massique de SDS	73
II.3.4. Calcul de l'évolution de la concentration en NTC dans les suspensions	75
II.4. Retour sur la mise en suspension de NTC par fonctionnalisation non-covalente .	79
III. Étude de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation covalente.....	80
III.1. Protocole expérimental	80
III.1.1. Protocole de l'étape de fonctionnalisation covalente	80
III.1.2. Protocole de la mise en suspension.....	81
III.1.3. Méthodes de caractérisation	81
III.2. Étude de la fonctionnalisation covalente des NTC.....	82
III.2.1. Analyse semi-quantitative de la fonctionnalisation covalente	82
III.2.2. Analyse qualitative de la fonctionnalisation covalente	84
III.2.3. Mise en suspension des NTC fonctionnalisés	86
IV. Retour sur la mise en suspension des NTC	88
IV.1. Comparaison de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation covalente et non-covalente.....	88
IV.2. Composition des suspensions choisies.....	90

Chapitre 3 : Étude du mélange d'une poudre commerciale d'Ag avec une suspension de NTC

I. Étude préliminaire du mélange d'une suspension de NTC avec une poudre métallique	95
I.1. Mélange d'une suspension de NTC et d'une poudre métallique dans la littérature .	95
I.2. Expériences préliminaires de mélange de la suspension de NTC	97
I.2.1. Présentation de la poudre commerciale d'Ag (METALOR®).....	97
I.2.2. Test de mouillabilité de la suspension de NTC	98
I.2.3. Test d'adsorption des NTC sur Ag	100
I.2.4. Adsorption de PVP à la surface des particules d'Ag.....	102
II. Mise en place d'une technique innovante de mélange.....	103
II.1. Mise en place de la technique de mélange.....	103
II.1.1. Principe général de la technique.....	103
II.1.2. Calculs théoriques relatifs à la technique de mélange	105
II.2. Protocole de mélange de l'Ag avec la suspension de NTC.....	106
II.3. Présentation du plan d'expérience.....	108
III. Caractérisations des mélanges réalisées	109
III.1. Vérification du calcul théorique pour les suspensions NTC2SDS et NTC3SDS	109
III.1.1. Description des expériences réalisées	109
III.1.2. Calculs théoriques du pourcentage massique de C et de Na en fonction du volume de suspension	110
III.1.3. Comparaison des calculs théoriques avec les mesures expérimentales.....	111
III.2. Évaluation de la dispersion des NTC à la surface des particules d'Ag	114
III.2.1. Analyses microscopiques de la dispersion des NTC	114
III.2.2. Études complémentaires.....	118
III.3. Étape de déliantage des poudres Ag-NTCSDS	120
III.3.1. Mise en place du protocole de déliantage.....	120
III.3.2. Application de l'étape de déliantage aux poudres Ag-NTCSDS.....	123
IV. Retour sur le mélange d'une poudre commerciale d'Ag avec une suspension de NTC.....	126
IV.1. Retour sur la technique de mélange.....	126
IV.2. Perspectives de la technique de mélange	127

Chapitre 4 : Synthèse de poudres composites Ag/NTC par réduction d'un sel métallique d'argent

I. Contexte de la synthèse d'une poudre composite Ag/NTC.....	133
II. Mise en place du protocole expérimental « MLM ».....	133
II.1. Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie de la poudre d'Ag.	134
II.1.1. Complexation des ions Ag^+ par ajout d'ammoniac.....	134
II.1.2. Influence de la concentration en réactif.....	135
II.1.3. Influence de la température du milieu réactionnel.....	136
II.2. Partie expérimentale de la réduction d'Ag en solution.....	136
II.2.1. Protocole expérimental de la réduction d'Ag en solution.....	136
II.2.2. Analyse des poudres d'Ag obtenues.....	137
II.3. Influence des paramètres expérimentaux sur la stabilité de la suspension de NTC.....	142
II.3.1. Mélange de la suspension de NTC avec la solution d' $AgNO_3$	142
II.3.2. Mélange de la suspension de NTC avec la solution d'AA.....	143
III. Synthèse de la poudre composite Ag/NTC.....	145
III.1. Protocole expérimental.....	145
III.2. Caractérisation des poudres composites Ag/NTC.....	146
III.2.1. Morphologie des poudres composites Ag/NTC.....	146
III.2.2. Contrôle de la quantité de NTC dans les poudres composites Ag/NTC.....	149
IV. Traitement thermique des poudres composites.....	151
IV.1. Premier essai de traitement thermique.....	151
IV.2. Analyses thermogravimétriques des poudres composites.....	152
IV.3. Caractérisation des poudres composites après le traitement thermique.....	154
IV.3.1. Analyses élémentaires des poudres composites Ag/NTC.....	154
IV.3.2. Analyses microscopiques des poudres composites Ag/NTC après le traitement thermique.....	155
V. Conclusion sur la synthèse de poudres composites Ag/NTC.....	157

Chapitre 5 : Élaboration et caractérisation des matériaux composites Ag/NTC

I. Présentation des dispositifs d'élaboration	163
I.1. Densification des matériaux composites par compression uni-axiale à chaud	163
I.2. Extrusion des matériaux composites	164
I.3. Présentation des différents matériaux composites Ag/NTC	166
I.4. Présentation des dispositifs de caractérisations.....	169
I.4.1. Méthode de mesure de la massique volumique	169
I.4.2. Mesure de la dureté des matériaux composites	170
I.4.3. Mesure des propriétés thermiques des matériaux composites	170
I.4.4. Mesure des propriétés électriques des matériaux composites	172
II. Densification des matériaux composites Ag/NTC.....	173
II.1. Densité des matériaux composites Ag/NTC densifiés	173
II.2. Analyse microscopique de la distribution des NTC dans les matériaux composites Ag/NTC densifiés	174
II.3. Propriétés mécaniques des matériaux composites densifiés	179
II.3.1. Réflexion sur l'interprétation des propriétés mécaniques.....	179
II.3.2. Dureté des matériaux composites densifiés.....	182
II.4. Propriétés thermiques des matériaux composites densifiés	184
II.4.1. Réflexion sur l'interprétation des conductivités thermiques	184
II.4.2. Conductivité thermique des matériaux composites densifiés	184
II.5. Retour sur les propriétés des matériaux composites densifiés	186
III. Extrusion des matériaux composites Ag/NTC.....	187
III.1. Densité des matériaux composites Ag/NTC extrudés	187
III.2. Analyse microscopique de la distribution des NTC dans les matériaux composites Ag/NTC extrudés.....	188
III.2.1. Analyse microscopique des matériaux composites Ag/NTCSDS extrudés	188
III.2.2. Analyse microscopique des matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) extrudés	190
III.3. Dureté des matériaux composites extrudés.....	192
III.3.1. Évolution de la dureté du matériau référence.....	192
III.3.2. Évolution de la dureté des matériaux composites	192
III.4. Propriétés thermiques des matériaux composites extrudés.....	194
III.5. Propriétés électriques des matériaux composites extrudés.....	196
IV. Retour sur l'élaboration de matériaux composites Ag/NTC.....	198
IV.1. Retour sur la distribution des NTC	198
IV.2. Retour sur les propriétés des matériaux composites	198

Conclusion générale	203
Bibliographie	209

Listes des abréviations

- AA : Acide ascorbique
- ATG : Analyse Thermogravimétrique
- BSE : Électrons rétrodiffusés
- CE : Conductivité électrique
- CT : Conductivité Thermique
- CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium
- DRX : Diffraction des rayons X
- EBSD : Diffraction des électrons rétrodiffusés
- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- ICP : Spectroscopie à plasma à couplage inductif
- MEB : Microscope électronique à balayage
- MET : Microscope électronique à transmission
- MWNT : Nanotubes de carbone multi-parois
- NTC : Nanotubes de carbone
- PVA : Polyvinylpyrrolidone
- SE : Électrons secondaires
- SDS : Sodium dodécyl sulfate
- SWNT : Nanotubes de carbone mono-paroi
- TTH : Traitement thermique
- T_{recrist} : Température de recristallisation
- TRIT : Triton X-100
- UV-Vis : Spectroscopie ultraviolet-visible
- XPS : Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
- %at. : Pourcentage atomique
- %m. : Pourcentage massique
- %vol. : Pourcentage volumique

Introduction générale

Contexte de l'étude

L'allongement de la durée de fonctionnement des composants électroniques est un challenge permanent dans une société où l'électronique a une place de plus en plus prépondérante. Parmi les matériaux ayant fait leurs preuves ces dernières décennies, les matériaux composites à base d'argent ont trouvé de multiples applications en tant que contacts électriques dans la conception d'appareils électrotechniques (contacteurs, disjoncteurs, relais, ...). Ces appareils sont destinés à de nombreux marchés comme celui de la distribution électrique, de l'électroménager ou bien de la commande analogique ou numérique.

Les contacts électriques sont des systèmes qui permettent de contrôler la fermeture et l'ouverture d'un circuit électrique par la mise en contact, ou non, de deux éléments mécaniquement dissociables. Typiquement, un contact électrique est composé d'un élément fixe et d'un mobile sur lesquels des matériaux de contact sont assemblés sur des supports via une brasure (cf. Figure 1). Lors la fermeture et de l'ouverture, la formation d'arcs électriques endommage particulièrement la surface de ces matériaux de contact. L'arc électrique cause un échauffement localisé de la face contact au-delà de la température de fusion du métal constituant la face contact ce qui entraîne une perte progressive de matière. De plus, suite à un fort échauffement, le collage des contacts entre eux peut causer la fin de vie prématuré de ceux-ci.

Par conséquent, pour supporter un nombre programmé de cycles, les matériaux constituant les faces contacts doivent présenter certaines caractéristiques : une haute conductivité thermique et électrique, une faible résistance électrique de contact, une résistance élevée à la corrosion, à l'abrasion et au soudage.

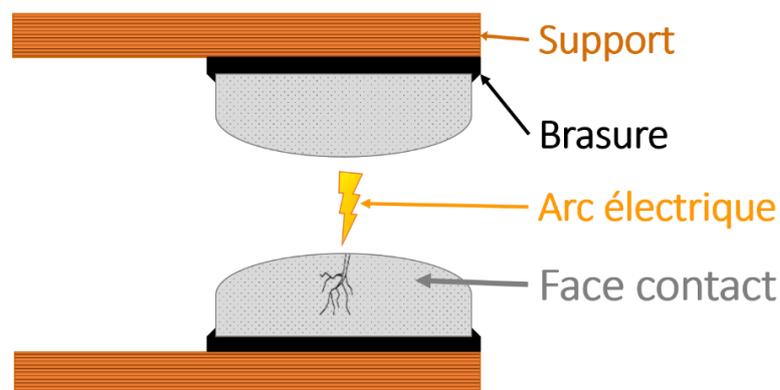


Figure 1 : Représentation schématique d'un contact électrique

En comparaison à d'autres métaux comme le cuivre (Cu) ou l'aluminium (Al), l'argent (Ag) possède une grande conductivité thermique (429 W/m.K) et électrique (63 MS/m) ainsi que d'une forte résistance à la corrosion. Ceci explique l'utilisation industrielle de l'Ag en tant que matériau de contact malgré le coût de matière première plus élevé : 572 \$/kg pour l'Ag contre 6,3 \$/kg et

1,8 \$/kg pour le Cu et l'Al respectivement (chiffres du 22 janvier 2020). Toutefois, des matériaux, dits « renforts », doivent être ajoutés à l'Ag afin d'augmenter la résistance au soudage et les propriétés mécaniques de l'Ag au détriment des conductivités thermiques et électriques. En fonction de l'application visée, de nombreux matériaux composites à base Ag existent d'ores et déjà comme les matériaux Ag/WC, Ag/SnO₂, Ag/ZnO ou bien encore des matériaux Ag/C.

Dans ce contexte, la découverte récente des nanotubes de carbone (NTC) et du graphène a ouvert des nouvelles perspectives pour le développement de matériaux de contact plus performant en tout point. En effet, des conductivités thermiques et électriques supérieures à l'Ag sont attribuées à ces nouvelles formes allotropiques du carbone. Par conséquent, l'ajout de ces renforts dans une matrice d'Ag doit permettre d'augmenter la conductivité thermique et électrique des matériaux de contact tout en les protégeant des phénomènes d'abrasion et de soudage. Récemment, l'élaboration de contacts électriques Ag/graphène et Ag/NTC, par métallurgie des poudres, a fait l'objet d'études [1][2] qui démontrent l'intérêt croissant de la recherche et de l'industrie pour ce type de matériau. Toutefois, le développement de ces matériaux composites est freiné par la dispersion complexe des NTC et du graphène au sein de la matrice en Ag. Ces derniers sont effectivement agglomérés lorsqu'ils sont fournis à l'état de poudre et les procédés usuels de métallurgie ne parviennent pas à les distribuer de manière homogène dans des matrices métalliques. Dans le cadre de cette thèse, il a été choisi d'étudier l'élaboration de matériaux composites Ag/NTC par métallurgie des poudres au sein desquels les NTC sont distribués de façon homogène.

Cette thèse a été réalisée conjointement, dans le cadre d'une thèse CIFRE, entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et l'entreprise METALOR® experte dans l'élaboration de contacts électriques et la mise en forme de matériaux composites à base d'Ag.

Présentation du manuscrit

L'objectif de cette thèse consiste à mettre en place des procédés innovants permettant de contrôler la dispersion des NTC dans une matrice Ag et ceci à toutes les étapes de mise en forme du matériau composite Ag/NTC : de la poudre au matériau mis en forme.

Grâce à une première partie bibliographique portant plus en détails sur les NTC et les matériaux Ag/NTC, les différentes problématiques liées à l'élaboration de matériaux Ag/NTC seront clairement identifiées. Enfin, afin de traiter chaque problématique au mieux, les études expérimentales sont réparties en quatre chapitres. Ainsi, le deuxième chapitre de ce manuscrit traite de la mise en suspension des NTC dans un solvant aqueux. De cette manière, les NTC sont désenchevêtrés et individualisés en solution. Les deux chapitres suivants se concentrent sur le développement de deux techniques distinctes permettant l'obtention de poudres, dites composites, pour lesquelles les NTC sont distribués de façon homogène avec une poudre d'Ag. Enfin, le cinquième chapitre conclura ce manuscrit par la densification, la mise en forme et la caractérisation de matériaux composites Ag/NTC issus des poudres des deux chapitres précédents. Entre autres, une attention particulière sera portée sur la relation entre les propriétés physiques mesurées, l'orientation des NTC et la microstructure de la matrice Ag dans les matériaux composites Ag/NTC. Les résultats des quatre chapitres expérimentaux seront finalement résumés dans la conclusion générale de ce manuscrit. Ce manuscrit s'achèvera par des indications sur les travaux futurs à réaliser pour l'optimisation des matériaux Ag/NTC.

Chapitre 1 :

De la découverte des nanotubes de
carbone aux matériaux composites
Ag/NTC

Le premier chapitre de ce manuscrit est un chapitre bibliographique dont la finalité est non seulement de présenter les différentes études réalisées sur les nanotubes de carbone (NTC) mais également de faire un état de l'art des matériaux composites à matrice métallique ayant comme renfort des nanotubes de carbone. Chacune de ces deux parties débutera par des généralités. Les informations recueillies permettront d'établir les objectifs de la thèse ainsi qu'un plan d'expérience.

I. Les nanotubes de carbone (NTC)

I.1. Découverte et types de NTC

I.1.1. Formes allotropiques du carbone

A l'état naturel, le carbone peut se présenter sous quatre formes solides, dites « formes allotropiques du carbone », qui présentent chacune des propriétés distinctes. Structuellement, elles se différencient par l'arrangement des atomes de carbone les uns par rapport aux autres. Deux formes cristallisées du carbone sont souvent citées pour illustrer cela : le graphite et le diamant. Dans le cas du diamant, chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons sp^3 ce qui lui confère une structure bien particulière présentée Figure 2 a. Dans le cas du graphite, les atomes de carbone sont arrangés sous la forme d'un empilement de feuillets hexagonaux dans lesquels chaque atome partage des liaisons de type sp^2 avec trois autres atomes (cf. Figure 2 b). Ces différences de structure et de liaisons entre les atomes de carbone s'illustrent macroscopiquement par des différences de propriétés physiques. Par exemple, le diamant est un matériau très dur tandis que le graphite présente une faible dureté. Toutefois, le carbone peut également ne pas présenter de structure cristallographique, c'est-à-dire que les atomes de carbone n'ont pas d'ordre à grande distance. Il s'agit alors de carbone dit amorphe (cf. Figure 2 g). La quatrième et dernière forme allotropique naturelle du carbone est la lonsdaléite. Découverte en 1967 par Bundy et al. [3], elle est qualifiée de « diamant hexagonal » dans le sens où les atomes de carbone ont également, comme le diamant, une coordination tétraédrique mais leur empilement est de type hexagonal et non cubique (cf. Figure 2 c).

En plus des formes allotropiques naturelles du carbone, d'autres ont été synthétisées. En 1985, Kroto et al. [4] ont réussi à synthétiser une molécule remarquablement stable composée de soixante atomes de carbone. La structure de cette molécule, notée C_{60} , s'est avérée être semblable à celle d'un ballon du football puisqu'elle a été identifiée comme étant sous la forme d'un polygone composé de 32 faces dont 12 sont des pentagones et 20 sont des hexagones (cf. Figure 2 d). Cette nouvelle forme allotropique du carbone de taille nanométrique a été appelée Buckminsterfullerene, ou plus simplement fullerène. Cette dernière a fait l'objet de nombreuses recherches depuis. A ce jour, la famille des fullèrenes s'est enrichie et il en existe une grande variété comme le fullerène C_{70} (cf. Figure 2 f) ou bien, plus conséquent, le fullerène C_{540} (cf. Figure 2 e). Il faut mentionner que cette découverte a valu le prix Nobel de chimie à Robert Curl, Richard Smalley et Harold Kroto en 1996.

Suite aux travaux de Kroto et al., une autre forme allotropique du carbone a été mise en évidence : les nanotubes de carbone (NTC). La communauté scientifique, ainsi sensibilisée aux nanomatériaux à base de carbone, a été très séduite par la publication de Iijima en 1991 [5]. Cette dernière décrit la croissance de tubes graphitiques – ou « aiguilles de carbone graphitique » - à partir d'un procédé similaire à ceux utilisés pour la production du fullerène C_{60} . Ces tubes ont la même structure qu'un feuillet de graphite enroulé sur lui-même et peuvent être schématisés comme sur la Figure 2 h. Néanmoins, l'attribution de la découverte des nanotubes est discutée [6]. Certains évoquent un brevet déposé en 1889 par Hughes et Chambers décrivant la synthèse de particules semblables par CVD [7]. D'autres font références à la première micrographie de cette forme de carbone faite en microscopie électronique à transmission en 1952 [8].

La dernière forme allotropique du carbone présentée ici est le graphène. Tout d'abord théorisée puis isolée pour la première fois en 2004 par Geim et Novoselov [9][10], le graphène est une mono-couche d'atomes de carbone arrangés en deux dimensions en hexagones. Il servait auparavant d'objet théorique permettant de modéliser la mise en forme des autres formes allotropiques du carbone (cf. Figure 3). Depuis 2004, le graphène fait l'objet d'un intérêt toujours plus croissant au regard de ses applications potentielles. En 2010, les travaux de Geim et Novoselov sur le graphène ont été récompensés par le prix Nobel de physique.

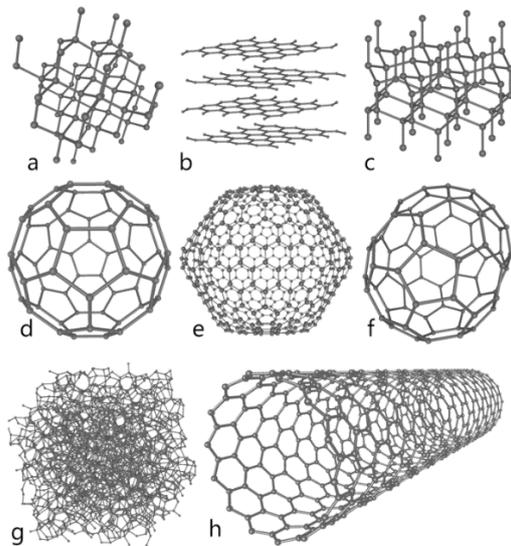


Figure 2 : Formes allotropiques du carbone
 a) Diamant, b) Graphite, c) Lonsdaléité, d) C_{60} ,
 e) C_{540} , f) C_{70} , g) Carbone amorphe, h) Nanotube
 de carbone mono-parois

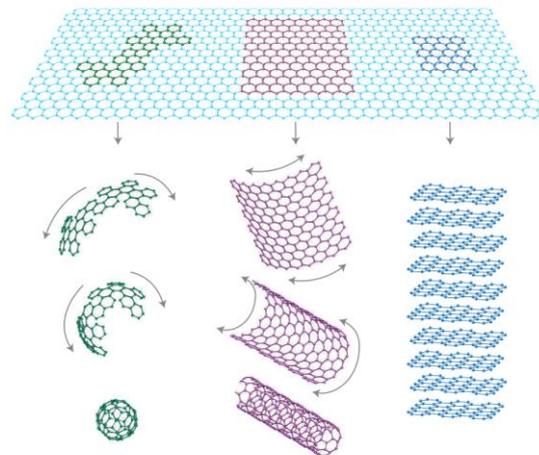


Figure 3 : Construction de fullerènes, NTC ou
 de graphite à partir du graphène [11]

Ainsi, plusieurs formes allotropiques du carbone existent. Naturelles ou synthétiques, elles ont été au centre des attentions au cours de ces trois dernières décennies. Le nanotube de carbone est la forme allotropique du carbone qui a été exploitée au cours de cette thèse.

I.1.2. Structure des NTC

Les NTC sont des cylindres creux de diamètres nanométriques et, le plus souvent, de longueurs micrométriques. Ils peuvent être composés d'un ou plusieurs cylindres concentriques dans le cas des nanotubes mono-parois (SWNT, single-walled carbon nanotubes) et multi-parois (MWNT, multi-walled carbon nanotubes) respectivement (cf. Figure 4). Historiquement, la formation de nanotubes mono-parois n'a été reportée qu'en 1993 par Iijima et Ichihashi [12] et par Bethune et al. [13] quasi simultanément, c'est-à-dire après les nanotubes multi-parois.

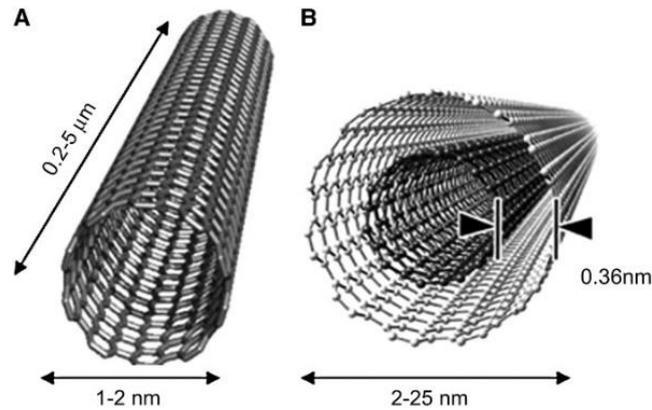


Figure 4 : Représentation d'un nanotube mono-parois (A) et d'un multi-parois (B) [14]

I.1.2.1. Structure des NTC mono-parois

Avant de détailler la structure des nanotubes multi-parois, il faut bien comprendre celle des mono-parois. Comme évoqué auparavant, un nanotube mono-paroi peut être vu comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même et fermée, ou non, par deux demi-sphères. Même si ce n'est pas de cette façon que ces derniers sont synthétisés, cette vision de l'esprit permet de mieux comprendre les différentes géométries possibles pour un nanotube mono-paroi.

Il existe une infinité de possibilités pour enrouler une feuille de graphène. Chacune peut être définie par un vecteur de chiralité \vec{C}_h (cf. Figure 5). L'axe du tube est représenté par le vecteur \vec{T} . Le vecteur \vec{C}_h est une combinaison linéaire des vecteurs primitifs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de la maille élémentaire du réseau caractéristique du graphène, de telle sorte que :

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad \text{Équation 1}$$

Les paires d'entiers (n, m) sont appelées indices de Hamada [15]. Il suffit de superposer le point de départ et le point d'arrivée du vecteur de chiralité qui connecte deux atomes de carbone, pour obtenir la géométrie d'un nanotube mono-paroi. En fonction des indices n et m , différentes configurations, dites aussi « chiralités », peuvent être obtenues [16] (cf. Figure 6) :

- 1- Les nanotubes dits « zig-zag » pour les paires d'indices $(n, 0)$: certaines liaisons C-C sont parallèles à l'axe du tube
- 2- Les nanotubes dits « armchair » (ou chaise) pour les paires d'indices (n, n) : certaines liaisons C-C sont perpendiculaires à l'axe du tube
- 3- Les nanotubes chiraux lorsque les indices n et m ne sont ni nuls ni égaux

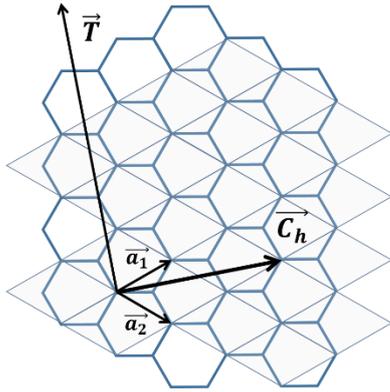


Figure 5 : Représentation du vecteur de chiralité $C_h(2,1)$ pour un réseau de graphène

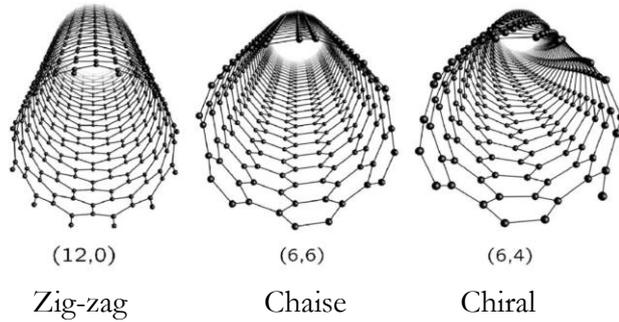


Figure 6 : Différentes géométries d'un nanotube NTC en fonction des indices de Hamada [17]

I.1.2.2. Structure des NTC multi-parois

A ce jour, il existe deux modèles qui décrivent la structure des nanotubes multi-parois. Selon un premier modèle, les MWNT sont composés de plusieurs nanotubes concentriques imbriqués les uns dans les autres à la manière de poupées russes. Selon un deuxième modèle, les MWNT auraient la même structure qu'une feuille de graphène enroulée sur elle-même à la façon d'un parchemin. Le premier modèle est plus couramment utilisé pour décrire les MWNT.

De plus, les diamètres extérieurs des MWNT sont plus importants que ceux des SWNT et peuvent aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres en fonction du nombre de parois. L'espacement entre les parois est d'environ 0,34 nm [5]. Comme montré sur la Figure 7, issue de la publication de Iijima [12], ce nombre de parois peut varier énormément. Les NTC ayant deux parois sont un cas particulier de MWNT. Notés DWNT (double-walled carbon nanotubes), ces derniers s'avèrent être intermédiaires entre les SWNT et les MWNT en termes de propriétés et de stabilité.

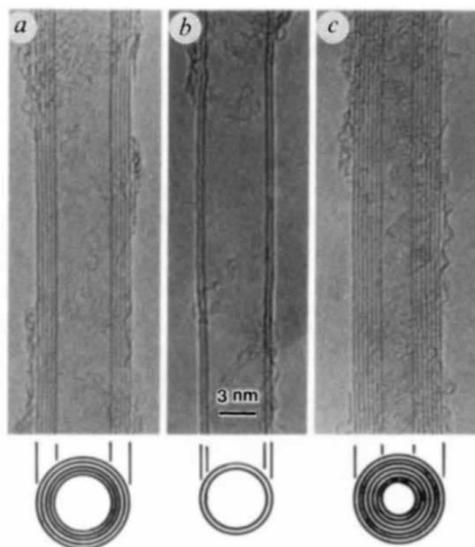


Figure 7 : Micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) de MWNT [5]

I.1.3. Défauts structuraux dans les NTC

Toutefois la structure des NTC n'est pas parfaite. Certaines anomalies dans l'arrangement des atomes de carbone peuvent exister. La concentration plus ou moins élevée de ces défauts structuraux définit la qualité d'un NTC. Ces derniers peuvent être soit « intrinsèques » soit être engendrés lors de différents traitements subis par les NTC. Les paragraphes suivants se focaliseront sur les défauts intrinsèques les plus probables des NTC.

Dans tout matériau cristallin, les défauts les plus communs sont des défauts ponctuels comme les lacunes et les défauts interstitiels. Dans le cas des NTC, la présence de ces types de défauts est considérée comme peu probable [18]. Toutefois, le cas intéressant des lacunes se doit d'être évoqué. En effet, la mobilité d'une lacune dans une feuille de graphène a été prouvée comme étant relativement aisée pour de faibles températures (100-200°C) [19]. Que ce soit dans le cas d'une ou de deux lacunes (cf. Figure 8), les atomes s'arrangeraient et adopteraient les structures présentées ci-dessous. Dans le cas d'une double lacune, l'arrangement des atomes de carbone suivant l'enchaînement pentagone-octogones-pentagone (5-8-5) peut être remarqué.

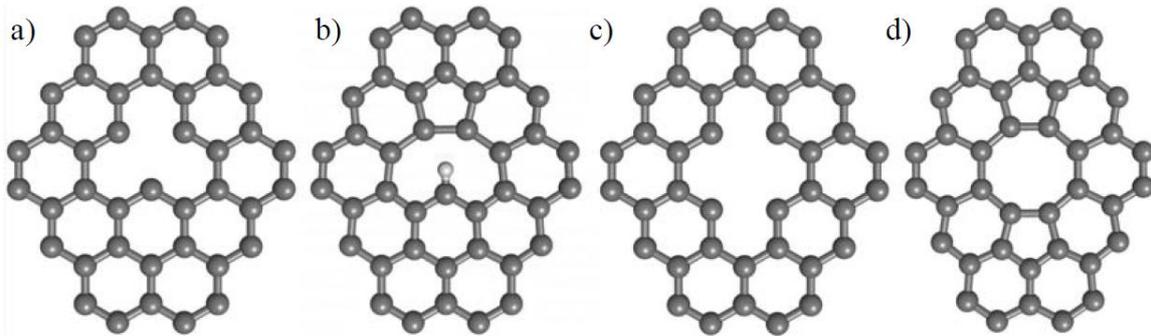


Figure 8 : Défauts engendrés par une lacune avant (a) puis après réarrangement (b) et par deux lacunes avant (c) puis après réarrangement (d) [20]

En vérité, le type de défaut le plus commun pour les NTC serait un défaut spécifique aux systèmes graphitiques et serait dû à la rotation de doubles liaisons π . Appelé défaut Stones-Wales [21], ce dernier met en jeu quatre hexagones voisins qui se réarrangent en deux pentagones et deux heptagones selon la séquence 5-7-7-5. Cette configuration est relativement stable et ne perturberait pas significativement ni la conjugaison des atomes de carbone hybridés sp^2 ni l'ordre à longue distance des NTC (cf. Figure 9 b). Toutefois l'enchaînement d'un pentagone et d'un heptagone serait un autre type de défaut, dit 5-7, présent dans les NTC. Ce dernier aurait un impact sur l'ordre à longue distance des NTC et, a fortiori, sur les propriétés des NTC (cf. Figure 9 a). Ces défauts se retrouvent de façon plus ou moins récurrente dans les SWNT et MWNT. Ils peuvent être caractérisés par spectroscopie Raman. Leur concentration est considérée comme forte aux extrémités des NTC lorsque ceux-ci sont fermés par deux demi-sphères. En effet les défauts 5-7 causent les courbures suffisantes à la fermeture des extrémités. D'autres défauts, engendrés par divers traitements sur les NTC, existent mais ils seront évoqués plus tard dans cette partie bibliographique.

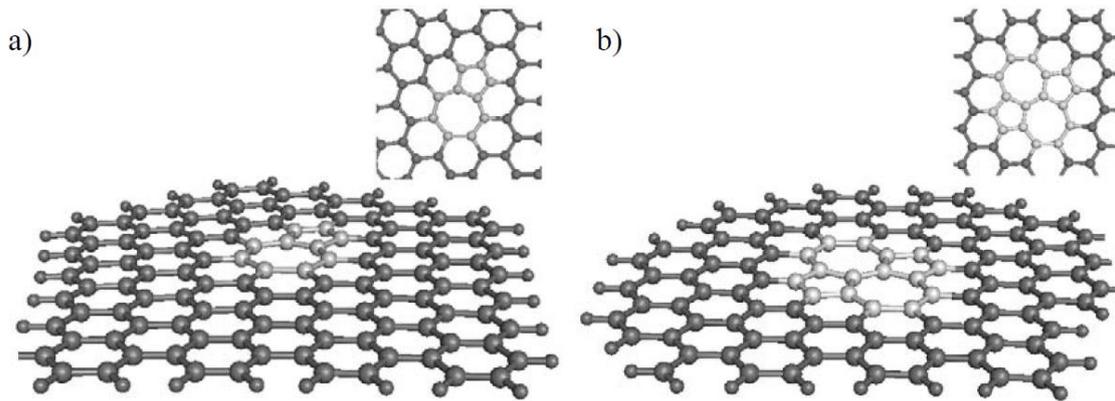


Figure 9 : Représentation d'un défaut 5-7 (a) et d'un défaut Stones Wales 5-7-7-5 (b) [20]

I.2. Propriétés des NTC

Si le monde de la recherche s'est massivement penché sur l'étude des NTC, c'est parce que cette forme allotropique du carbone combine des propriétés mécanique, thermique et électrique hors du commun en plus d'être un matériau extrêmement léger. Les paragraphes suivants traiteront de l'origine de ces propriétés ainsi que de leurs mesures.

I.2.1. Propriétés de conduction électrique des NTC

I.2.1.1. Cas des NTC mono-parois

La configuration des NTC est à l'origine de leur propriété de conduction électrique. Brièvement, les propriétés électriques des SWNT s'expliquent à partir de la structure de bandes du graphène (cf. Figure 10 et Figure 11). Les propriétés de conduction du graphène sont dues à l'intersection en six points de la bande de valence et de conduction. Ces six points, nommés K, constituent la surface de Fermi et sont à l'origine des propriétés exceptionnelles du graphène [15].

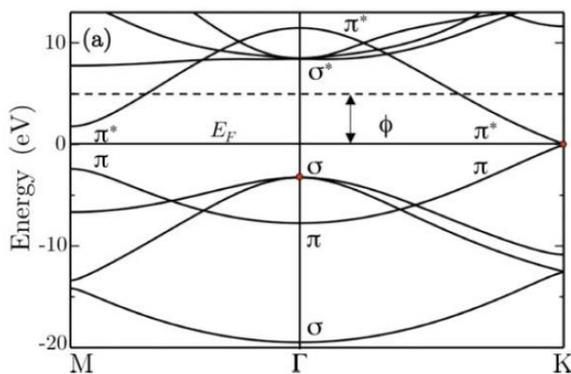


Figure 10 : Structure en bandes du graphène selon la direction M- Γ -K de la zone de Brillouin [17]

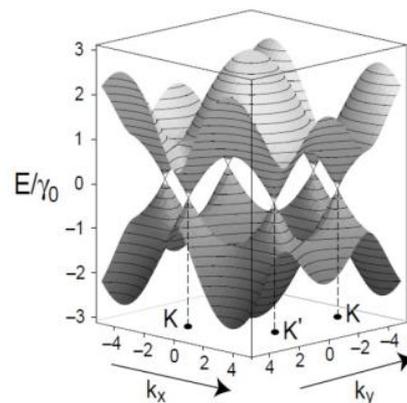


Figure 11 : Structure en bandes du graphène des bandes π et π^* [17]

La structure en bandes des NTC peut être obtenue à partir de celle du graphène, en imposant des conditions aux limites appropriées. A l'échelle atomique, un NTC a certes une longueur quasi-infinie mais un diamètre fini. Cela induit une discrétisation des états d'énergie permis pour un NTC par rapport au graphène. Selon la configuration des NTC, les états d'énergie permis peuvent comprendre ou non les points K responsables de la conduction électrique dans le graphène. Deux exemples sont montrés sur la Figure 12. Dans ces exemples, les états énergies permis suite à l'enroulement de la feuille de graphène, sont tracés en rouge. Dans le premier exemple (cf. Figure 12 a), les points K se sont pas compris parmi les états d'énergie permis tandis que, dans le deuxième exemple (cf. Figure 12 b), ils le sont. Le SWNT du premier cas est dit semi-conducteur et celui du deuxième cas est métallique. En général, en fonction des indices n et m du vecteur de chiralité \vec{C}_h (n, m), les SWNT respectant la condition résumée par l'Équation 2 sont considérés comme conducteurs (dits aussi métalliques). Les autres sont semi-conducteurs.

$$n - m = 3 * l \quad (l \text{ étant un entier}) \quad \text{Équation 2}$$

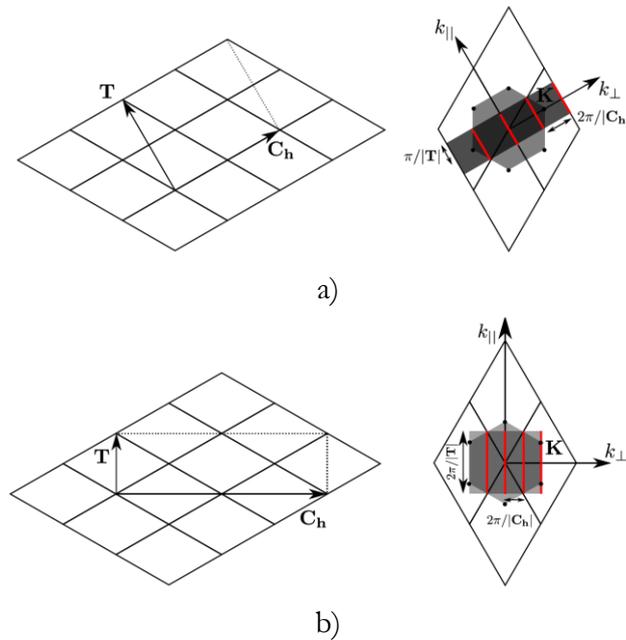


Figure 12 : Discretisation des états d'énergie permis pour a) un NTC « zig zag » (2,0) et b) un NTC « armchair » (2,2) [22]

Ainsi, bien qu'il n'y ait pas de différences entre les liaisons chimiques entre les atomes de carbone appartenant à des NTC différents, il faut noter que tous les SWNT en configuration « armchair » sont métalliques tandis que les deux autres types (zigzag et chiral) peuvent être semi-conducteurs ou métalliques. De plus, différentes études ont montré que la présence de défauts dans la structure du NTC, le diamètre et la longueur des NTC influencent grandement ses propriétés électriques [23][24]. Au niveau du transport électronique, différents travaux théoriques [25][26] ont montré que les SWNT seraient des conducteurs balistiques dans lesquels les électrons pourraient circuler librement sur des longueurs égales au micron. La présence de défauts structuraux réduit cette longueur de libre parcours moyen et détériore les propriétés électriques des NTC.

I.2.1.2. Cas des NTC multi-parois

Par rapport aux SWNT, les propriétés électriques des MWNT n'ont pas été autant étudiées. Chaque paroi présente une différente configuration et l'interaction entre les différentes parois complexifie énormément l'étude des propriétés électriques. Néanmoins deux théories existent. Une première possibilité serait que seule la paroi extérieure du MWNT régit les propriétés de transport. Cela a été montré pour des MWNT connectés aux deux extrémités par contacts métalliques [27]–[29]. Toutefois d'autres résultats théoriques [30] et expérimentaux [31] mettent en avant le rôle important des interactions entre les parois des différents tubes qui diminueraient significativement la résistance électrique des MWNT. Ainsi, toutes les parois pourraient alors jouer un rôle dans la conductivité électrique des NTC.

La taille nanométrique des NTC rend difficile la mesure de leurs propriétés. Néanmoins des mesures faites sur des MWNT ont montré que des comportements métalliques et non-métalliques sont observés de façon similaire aux SWNT [32]. Ainsi, il existerait une grande variété de propriétés électriques dans le cas des MWNT également.

I.2.2. Propriétés de conduction thermique des NTC

La conductivité thermique d'un matériau résulte de deux phénomènes : la propagation de phonons (ou vibrations moléculaires) et le déplacement d'électrons au sein du matériau. Dans le cas des NTC, le transport de l'énergie thermique se fait le long du tube et est couramment attribué à la conduction de phonons [33][34]. Même pour des NTC métalliques, pour lesquels les électrons pourraient jouer un rôle majeur, le transport thermique est généralement lié à la vibration collective du réseau d'atomes [35][36].

Plusieurs calculs théoriques ont permis de calculer la conductivité thermique des NTC. Ainsi, Berber et al. ont calculé la conductivité thermique de SWNT de chiralité (10,10) et ont trouvé une valeur de 6600 W/m.K à température ambiante [37]. Toutefois plusieurs autres valeurs existent dans la littérature telle que 2390-3050 W/m.K [38], 600-1350 W/m.K [39], 950-2800 W/m.K [40] pour des SWNT individualisés en fonction de la température de mesure et de leur longueur [41]. Pop et al. ont mesuré expérimentalement une conductivité thermique égale à 3500 W/m.K à température ambiante pour un SWNT ayant une longueur de 2,6 μm et un diamètre de 1,7 nm [33]. Kim et al. ont trouvé une valeur similaire égale à 3000 W/m.K [42]. Il faut remarquer que les mesures se font sur des NTC isolés puisqu'il a été montré que la conductivité thermique de NTC en paquets est plus faible d'un ordre de grandeur en moyenne [43]. Logiquement, la présence de défauts et d'impuretés réduisent les propriétés thermiques des NTC en diminuant la distance de libre parcours des phonons [38]. Concernant les MWNT en général, leur conductivité thermique a été mesurée égale à 600 W/m.K par Aliev et al. [44] et estimée égale à 200 W/m.K par Yang et al. [45]. Aliev et al. ont également montré que cette valeur de conductivité diminue à 150 W/m.K et 50 W/m.K pour des agglomérats et des films de MWNT, respectivement.

I.2.3. Propriétés mécaniques des NTC

Les NTC présentent également des propriétés mécaniques extrêmement intéressantes. Différentes simulations théoriques ont estimé le module d'Young des NTC, selon leur direction axiale, entre 0.2 TPa et 5.5 TPa pour les SWNT [46] et entre 1 et 1.3 TPa pour les MWNT [45]. Expérimentalement, des mesures ont essentiellement été réalisées sur les NTC soit par microscopie à force atomique (AFM) [47]–[52], soit par microscopie électronique à transmission (MET) [53][54], soit par microscopie électronique à balayage (MEB) [46][48][55]. Il existe une grande disparité des valeurs expérimentales du module d'Young qui varient de 0.27 TPa à 1,8 TPa selon l'essai, la technique et le lot de NTC. Toutefois, ces valeurs restent remarquablement élevées et témoignent de la forte rigidité des NTC comparée à d'autres matériaux comme le cuivre (124 GPa) ou l'acier (210 GPa).

De plus, les NTC sont très flexibles selon leur direction radiale. Encore une fois, que ce soit par simulation [56][57] ou expérimentalement par des mesures AFM [47][58]–[60], plusieurs études ont montré qu'ils ont la capacité de se courber selon des angles importants sans se rompre ou être endommagés. A titre d'exemple, la Figure 13 représente la réponse d'un MWNT observé par AFM soumis à de fortes contraintes [47]. Ainsi, les NTC sont des matériaux très flexibles qui sont capables de supporter des fortes déformations en flexion, traction ou bien torsion. Il est nécessaire de préciser que ces propriétés mécaniques dépendent de la longueur, du diamètre des NTC et que la présence de défauts au niveau de leur structure peut engendrer une diminution de ces dernières. Ces propriétés mécaniques restent néanmoins prometteuses pour la réalisation de matériaux composites mécaniquement supérieurs.

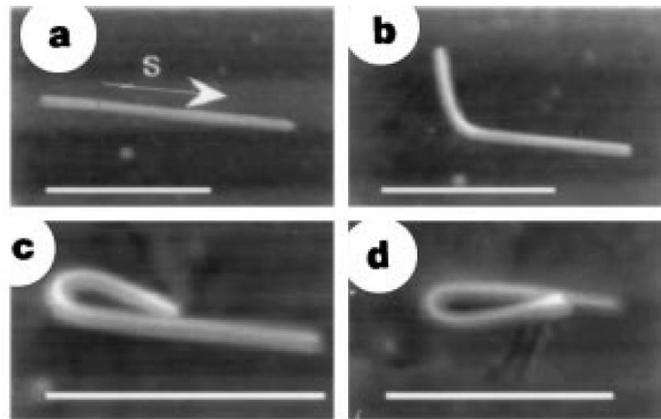


Figure 13 : MWNT soumis à de fortes contraintes (échelle de 500 nm) [47]

En conclusion, les NTC sont des matériaux dont les propriétés thermique, électrique et mécanique sont remarquables. Néanmoins la mesure de ces dernières est complexe du fait de leur taille nanométrique. De plus, ces mesures ne se font que sur quelques NTC et jamais sur des lots entiers ce qui pose la question de la reproductibilité de ces mesures. Les propriétés dépendent également de nombreux facteurs ce qui rend l'interprétation des mesures difficile. De plus, peu de mesures ont été faites sur les MWNT. Cela s'explique vraisemblablement par la complexité de leur structure qui rend difficile toute interprétation. Enfin, les propriétés dépendent fortement de la présence de défauts au niveau de la structure des NTC. Une attention particulière doit ainsi être portée à la qualité des NTC. Cette qualité dépend, entre autres, du procédé de synthèse utilisé.

I.3. Synthèse, purification et tri des NTC

I.3.1. Synthèse des NTC

A ce jour, plusieurs techniques ont été développées pour la synthèse de NTC. Que ce soit par la synthèse de NTC mono- ou multi-parois, elles impliquent l'utilisation de phases gazeuses comprenant du carbone. Les trois techniques principales seront succinctement présentées dans les paragraphes suivants. Elles se différencient néanmoins les unes des autres par leur coût, leur rendement, leur praticité ainsi que par la pureté, la qualité et le contrôle de la géométrie des NTC produits (SWNT, MWNT, diamètre, longueur, ...).

La production par arc électrique et par ablation laser sont deux techniques haute température ($>900^{\circ}\text{C}$). Le procédé d'arc électrique est celui qui a permis, dans un premier temps, la production des MWNT [5] puis des SWNT [12][13]. Il se base sur la formation d'un arc électrique entre deux électrodes en graphite et la déposition de carbone sur les parois du réacteur et sur la cathode sous forme de NTC (cf. Figure 14). Développé en premier à l'université Rice pour la synthèse de NTC [61], le procédé d'ablation laser se base lui sur la vaporisation d'une cible en carbone par un laser de forte énergie puis sur la condensation des particules sur un collecteur refroidi à l'eau (cf. Figure 15). Pour ces deux techniques, les sources de carbone doivent être dopées avec des catalyseurs métalliques pour la production de SWNT : que ce soit l'anode en graphite [62] ou la cible en carbone [61][63][64].

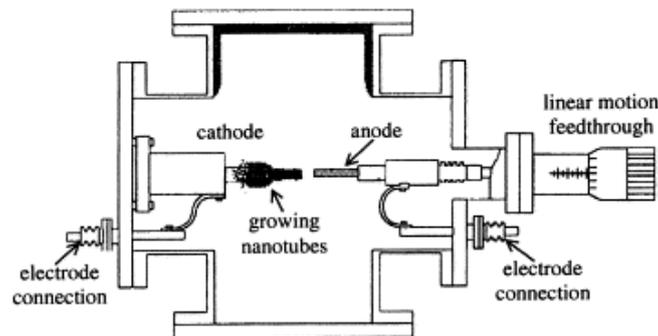


Figure 14 : Dispositif de production de NTC par arc électrique [65]

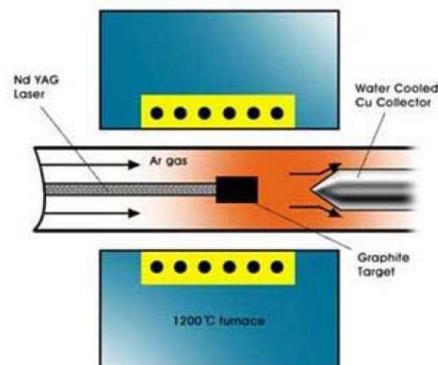


Figure 15 : Schéma du procédé d'ablation laser pour la production de NTC [66]

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais) est une technique de synthèse nécessitant des températures moins élevées ($< 900^{\circ}\text{C}$) [67]. Elle se base sur la formation de NTC via la décomposition de composés gazeux hydrocarbonés C_nH_m sur un substrat contenant des catalyseurs métalliques (cf. Figure 16). Les catalyseurs métalliques, qui servent de sites de germination pour les NTC peuvent être, par exemple, des nanoparticules de fer [68]–[70], de nickel [71][72] ou bien de cobalt [73][74]. Les SWNT ou MWNT sont obtenus en fonction des paramètres de synthèse (pression, température, ...) et non uniquement en fonction de la présence de catalyseurs métalliques. Il s'agit, à ce jour, de la technique la plus utilisée industriellement pour la production de NTC. Même si les deux autres techniques produisent des NTC sensiblement de meilleure qualité, le dépôt chimique en phase gazeuse est un procédé fonctionnant à plus basse température ($< 900^{\circ}\text{C}$) et qui permet une production plus conséquente ainsi qu'un contrôle fin de la longueur, du diamètre et de la pureté des NTC.

De manière générale, les mécanismes de croissance des NTC ne sont pas universellement admis aujourd'hui. De plus il ne semble pas encore possible de contrôler la chiralité des NTC produits même si différentes études se penchent sur le sujet [75]–[77]. Ce dernier point est un réel frein pour l'utilisation des NTC puisque, comme il a été montré précédemment, les propriétés des NTC dépendent fortement de leur géométrie.

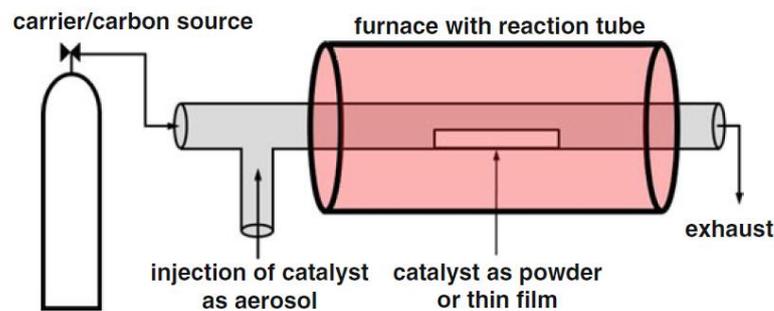


Figure 16 : Schéma du procédé de dépôt chimique en voie gazeuse pour la production des NTC [78]

I.3.2. Purification et tri des NTC

I.3.2.1. Purification des NTC

Lorsqu'ils sont récupérés après l'étape de synthèse, les NTC sont mélangés avec des impuretés qu'il est nécessaire d'éliminer. Ces impuretés sont soit des sous-produits, comme du graphite, du carbone amorphe ou des fullerènes, soit des restes de catalyseur métallique. L'étape de purification doit alors permettre de récupérer les NTC les plus purs possibles tout en les dégradant le moins possible. Plusieurs méthodes ont été développées dans cette optique.

D'une part, certaines méthodes tirent parties de la stabilité chimique des NTC par rapport aux autres impuretés. Par exemple, les impuretés carbonées peuvent être oxydées par un oxydant gazeux à une température donnée [79]–[82] ou par un oxydant liquide [83][84]. Les oxydants liquides sont généralement des acides qui permettent de dissoudre les catalyseurs métalliques par la même occasion [85]. D'autre part, la centrifugation, la microfiltration ou la chromatographie d'exclusion stérique sont d'autres techniques permettant de récupérer uniquement les NTC.

Généralement, les procédés de purification sont une combinaison des méthodes évoquées ci-dessus [86][87] et permettent d'obtenir des lots de NTC d'une pureté supérieure à 90 %m. Néanmoins, ils peuvent également endommager ces derniers. A titre d'exemple, des groupements organiques peuvent être introduits à la surface des NTC. Ces considérations seront revues plus en détails dans un paragraphe centré sur la fonctionnalisation des NTC (cf. p30).

I.3.2.2. Tri post-synthèse des NTC

Comme évoqué auparavant, il n'est pas encore possible de synthétiser uniquement des SWNT semi-conducteurs (s-SWNT) ou uniquement métalliques (m-SWNT). Toutefois plusieurs techniques prometteuses ont été développées pour les séparer après leur synthèse. Une des premières techniques à avoir été appliquée est la diélectrophorèse. Elle se base sur la différence de la constante diélectrique entre les m-SWNT et les s-SWNT pour pouvoir les séparer efficacement [88]–[90]. D'autres techniques exploitent leur réactivité différente vis-à-vis de certaines espèces. Ce dernier point permet de modifier préférentiellement un type de NTC pour ensuite les trier que ce soit par chromatographie [91][92], par centrifugation en gradient de densité [91]–[93] ou par d'autres procédés [94]–[96]. Plus récemment, la technique appelée « aqueous two-phase separation technique » (ATPS) s'est montrée particulièrement efficace même si les mécanismes mis en jeu sont encore en discussion [87][97]–[99].

Toutefois, ces techniques de séparation ne s'appliquent à ce jour que pour les SWNT. De façon similaire aux propriétés électriques, la complexité de la structure des MWNT rend difficile l'application de ces méthodes.

I.4. Fonctionnalisation des NTC

Pour conserver et exploiter les propriétés des NTC, il a été montré dans les paragraphes précédents que l'introduction de défauts à la surface des NTC doit être minimisée. Néanmoins, la forte inertie chimique et l'état d'agglomération des NTC une fois produits empêchent leur bonne dispersion dans différents milieux et, par conséquent, leur utilisation dans de nombreux domaines. Par conséquent, plusieurs méthodes ont été mises en place pour modifier l'état de surface des NTC de façon contrôlée et également permettre leur dispersion. Typiquement, il existe deux types de fonctionnalisation : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non-covalente.

I.4.1. Fonctionnalisation covalente des NTC

Déjà évoqué lors de la partie traitant de la purification des NTC, ce type de fonctionnalisation se base sur l'ajout de différents groupements chimiques à la surface des NTC et, donc, par le passage d'atomes de carbone hybridés sp^2 à sp^3 . En fonction du groupement introduit, les propriétés de surface des NTC sont modifiées en vue d'une application spécifique. Les NTC présentant une stabilité chimique particulièrement forte, certains procédés de fonctionnalisation utilisent des espèces extrêmement réactives, comme le fluor, pour venir fonctionnaliser les parois des NTC (cf. Figure 17 A). D'autres procédés tirent partis de la réactivité accrue des défauts déjà présents dans la structure des NTC pour oxyder leur surface dans un premier temps. Cette première fonctionnalisation peut être le point de départ de fonctionnalisations supplémentaires (cf. Figure 17 B).

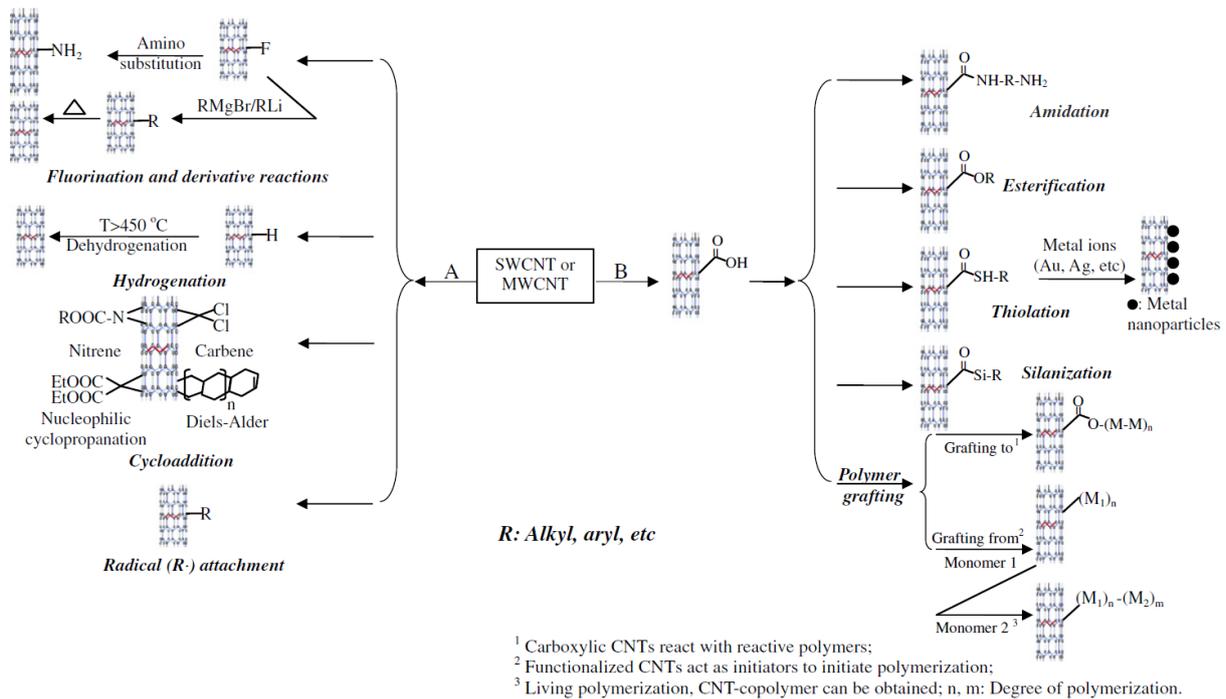


Figure 17 : Les différents procédés de fonctionnalisation covalente des NTC (A : fonctionnalisation directe des parois ; B : fonctionnalisation aux défauts) [100]

I.4.1.1. Oxydation de surface des NTC

Dans la littérature, l'oxydation de surface des NTC est la méthode la plus couramment utilisée. Se localisant préférentiellement sur les défauts des parois et aux extrémités des NTC, cette fonctionnalisation repose sur le transfert d'atomes d'oxygène d'un agent oxydant (« oxygen-atom transfer (OAT) ») vers les NTC. Ces trente dernières années, plusieurs agents oxydants et procédés ont été testés pour introduire des groupements carboxyliques, carbonyle, ... à la surface des NTC.

Historiquement, la fonctionnalisation covalente des NTC en solution a été étudiée en premier. Typiquement, les procédés consistent à mélanger les NTC avec un oxydant liquide pendant une certaine durée et à une température donnée. Les agents oxydants les plus couramment utilisés sont de l'acide nitrique (HNO_3) seul ou mélangé avec l'acide sulfurique (H_2SO_4), du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) seul ou mélangé avec de l'acide sulfurique et enfin du permanganate de potassium (KMnO_4) [84][101]–[106]. Ces traitements peuvent être faits à température ambiante mais ils ont lieu généralement dans des montages à reflux et ceci pour des durées variant entre quelques heures et plusieurs jours en fonction du degré de fonctionnalisation désiré. De plus l'agent oxydant joue un rôle majeur dans la fonctionnalisation. Par exemple, le mélange $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ est très agressifs tandis que H_2O_2 l'est bien moins [84][103][104] et permet de fonctionnaliser de manière sélective des s-SWNT [103]. Ainsi, en fonction du taux de fonctionnalisation visé, ces trois paramètres (agent oxydant, temps et température) doivent être optimisés. Il faut également mentionner que d'autres procédés utilisant des agents oxydants gazeux existent dans la littérature. Par exemple, des oxydants gazeux tels que l'ozone [107] ou des vapeurs d' HNO_3 [108] ont été testés dans le but d'éviter les étapes de filtration, lavage et séchage de la fonctionnalisation par un oxydant liquide acide.

Plus récemment, l'oxydation de surface des NTC a également été réalisée par l'intermédiaire de plasmas. Le temps d'exposition, les gaz utilisés, la puissance du dispositif ainsi que la position de l'échantillon dans la chambre sont les paramètres de ce type de fonctionnalisation. En fonction du gaz introduit dans la chambre, différentes fonctions sont greffées à la surface des NTC : des groupements contenant de l'oxygène (hydroxyl, carbonyl, carboxyl, ...), de l'azote (amine, amide, nitrile, ...) ou de du fluor sont obtenus lorsque du dioxygène (O_2), de l'ammoniaque (NH_3) ou du tétrafluorométhane (CF_4) est utilisé respectivement [109]. Dans le cas du dioxygène, ce sont des espèces générées par la dissociation de dioxygène telles que O , O^+ , O^{2+} , O_2^+ , O_2^{2+} , ... qui réagissent avec les défauts intrinsèques des NTC ainsi qu'avec des radicaux créés par le plasma [110]. Différentes études ont comparé cette méthode de fonctionnalisation à la fonctionnalisation par traitement acide et ont montré que la fonctionnalisation par plasma endommage moins la structure des NTC [111][112]. De plus, les temps de traitement sont plus courts, à savoir d'environ trente minutes [110][111][113]. Pour finir, il s'agit d'un procédé sans solvant toxique et ne nécessitant pas d'étapes de filtration, lavage et séchage des NTC. Tout ceci rend la fonctionnalisation par plasma très intéressante industriellement parlant même si le dispositif expérimental est manifestement complexe et plus cher.

Les NTC fonctionnalisés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie Raman, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et par MEB ou MET afin de déterminer les groupements présents à la surface des NTC ainsi que les différents dommages engendrés par les procédés de fonctionnalisation. Ce sont majoritairement des groupements de types carboxyliques ($-COOH$), carbonyles ($-C=O$) et hydroxyles ($-OH$) qui sont identifiés lorsque l'agent oxydant contient des atomes d'oxygène. Ces groupements sont liés de façon covalente aux NTC et affectent la structure des NTC. Généralement la fonctionnalisation des défauts présents aux extrémités engendre l'ouverture des NTC et des trous apparaissent ailleurs dans la paroi d'un NTC (Figure 18).

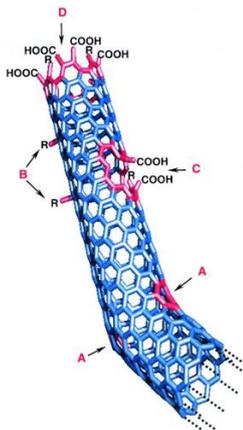


Figure 18 : Principaux défauts d'un NTC : défauts 5-7 causant la courbure du NTC (A), atomes de carbone hybridés sp^3 avec $R=H$ ou OH (B), groupement $-COOH$ (C), extrémité du NTC fonctionnalisé par des groupements $COOH$ (D) [114]

Toutefois la proportion de ces groupements peut varier d'une technique à l'autre et différents mécanismes sont avancés dans la littérature. L'évaluation du nombre de défauts structuraux par spectroscopie Raman est essentielle puisque ce type de fonctionnalisation covalente profite de la réactivité accrue de ces défauts. Néanmoins de nouveaux défauts sont également plus ou moins introduits selon l'agressivité et la durée du procédé de fonctionnalisation. Il faut alors différencier la fonctionnalisation des défauts de la création des nouveaux défauts [102]. Pour chaque procédé d'oxydation de surface des NTC, un équilibre doit être trouvé entre une oxydation trop agressive menant à la création de nouveaux défauts et une oxydation trop faible qui ne

modifierait pas les propriétés de surface des NTC. En d'autres termes, l'oxydation de surface doit être capable de modifier la surface des NTC tout en ne changeant pas significativement leur structure. A ce titre, la fonctionnalisation des SWNT est critique par rapport aux MWNT puisque l'unique paroi est modifiée de manière irréversible tandis que seule la paroi extérieure des MWNT est impactée. Les défauts introduits dans les SWNT dégradent inévitablement les propriétés de ces dernières alors que seulement celles de la paroi extérieure sont altérées dans le cas des MWNT.

I.4.1.2. Réaction d'addition

Une deuxième méthode de fonctionnalisation covalente consiste à exploiter la chimie des fullerènes et à utiliser certaines molécules à forte réactivité pour contrecarrer la forte inertie chimique des NTC. La fluoration des NTC est un parfait exemple puisque certains scientifiques ont réussi à créer des liaisons C-F à la surface des NTC. Cette dernière peut se faire par l'intermédiaire d'un gaz contenant du difluor (F_2) [115]–[117] pour des températures supérieures à 150 °C. De manière similaire à l'oxydation de surface des NTC, cette première fonctionnalisation peut également être le point de départ d'autres fonctionnalisations. En effet, la substitution des atomes de fluor par des groupements amino, alkyl ou bien hydroxyle est possible [118]. D'autres méthodes existent également comme, par exemple, la cycloaddition (Diels-Alder), l'addition de carbène ou de nitrène [119], la chloration, la bromination [120] ou l'hydrogénation [121]. Ainsi cette modification directe du feuillet extérieur des NTC permet l'incorporation de différents groupes fonctionnels.

Une des applications principales de la fonctionnalisation covalente est la solubilisation des NTC dans de nombreux solvants organiques grâce aux divers groupements polaires ou apolaires introduits de façon irréversible. Cependant ce type de fonctionnalisation introduit beaucoup de défauts dans la structure des NTC ce qui affecte leurs propriétés.

I.4.2. Fonctionnalisation non-covalente des NTC

Contrairement à la fonctionnalisation covalente, la fonctionnalisation dite non-covalente se base sur l'adsorption d'espèces, principalement organiques (tensioactifs, composés aromatiques, polymères, ...), à la surface des NTC. Ce sont les forces de Van der Waals, les interactions hydrophobes et π - π qui permettent l'adsorption de ces différentes espèces. Grâce à ces procédés, les propriétés de surface des NTC peuvent être modifiées de manière réversible tout en préservant leur structure. Du fait de leur faible coût, de leur disponibilité commerciale et de leur manipulation aisée, les tensioactifs sont préférentiellement utilisés. Les paragraphes suivants se concentrent sur leur utilisation. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui présentent une partie hydrophile et une autre lipophile. C'est cette dernière qui s'adsorbe à la surface des NTC. En fonction de la nature de la partie hydrophile, les tensioactifs ont été classés selon quatre familles (cf. Figure 19) :

- Les tensioactifs anioniques ont une tête ionique chargée négativement
- Les tensioactifs cationiques ont une tête ionique chargée positivement
- Les tensioactifs zwitterioniques sont des tensioactifs qui se comportent comme des anions en milieu basique et comme des cations en milieu acide
- Les tensioactifs non ioniques ne présentent pas de partie hydrophile ionique mais possèdent des groupes polaires pouvant donner des liaisons hydrogènes avec l'eau

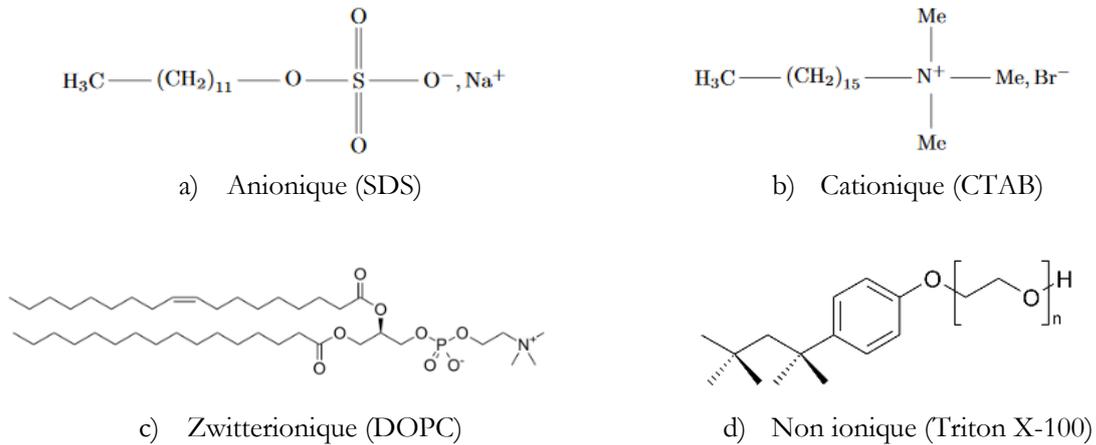


Figure 19 : Les quatre familles de tensioactif

A ce jour, les tensioactifs les plus utilisés pour la modification des propriétés de surface des NTC sont le SDS, le NaDDBS, le CTAB et le Triton X-100. Toutefois, les mécanismes d'adsorption des tensioactifs à la surface des NTC ne sont pas universellement admis et semblent dépendre, entre autres, de la concentration en tensioactif (cf. Figure 20) [122]–[126]. De plus, la fonctionnalisation non-covalente des NTC dépend non seulement de la morphologie des NTC et du tensioactif utilisé mais également des paramètres de fonctionnalisation.

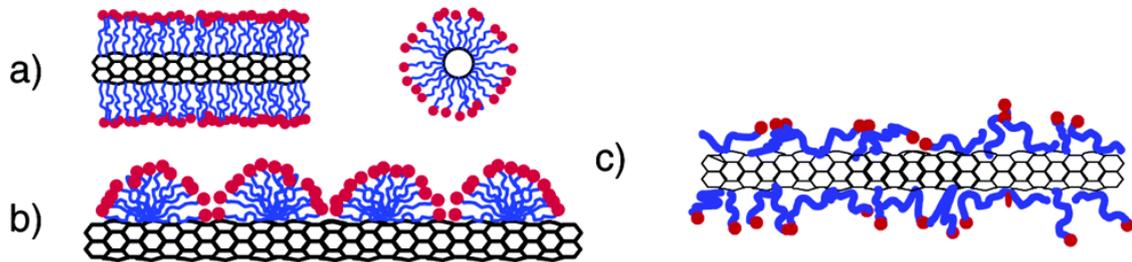


Figure 20 : Schémas des mécanismes d'adsorption des tensioactifs à la surface de NTC mono-parois [124]

La fonctionnalisation non-covalente par l'intermédiaire des tensioactifs est réalisée, en général, dans le but de modifier l'hydrophobicité intrinsèque des NTC et les disperser dans un solvant. Toutefois cette dispersion ne repose pas uniquement sur l'utilisation de tensioactif mais aussi sur l'application d'ultrasons qui permettent de désagglomérer les NTC. L'application des ultrasons étant le paramètre clé permettant l'adsorption du tensioactif, une partie de cette étude bibliographique va se focaliser sur la mise en suspension des NTC dans un milieu aqueux grâce à l'application conjointe des ultrasons et de tensioactifs. Cette partie rentrera plus dans les détails de la fonctionnalisation non-covalente.

I.5. Mise en suspension des NTC

I.5.1. Désagglomération des NTC par application d'ultrasons

Lorsqu'ils sont à l'état de poudre, les NTC se présentent sous la forme d'agglomérats dans lesquels ils sont extrêmement enchevêtrés (bundle-like structure). Cette forte tendance à l'agglomération est attribuée, d'une part, à un « enchevêtrement chimique » dû aux forces attractives de Van der Waals agissant entre les différents tubes et, d'autre part, à un « enchevêtrement physique » lié aux rapports longueur/diamètre particulièrement élevés des NTC. Or, comme évoqué ultérieurement, les agglomérats de NTC présentent des propriétés plus faibles que les NTC individualisés du fait de leurs interactions. Ainsi, une attention particulière doit être portée sur la désagglomération des NTC. Dans la littérature, la dispersion des NTC dans un milieu liquide (aqueux ou organique) a fait ses preuves. Plus précisément, ces dispersions se font par la mise en suspension des NTC. Ces suspensions sont obtenues grâce à la combinaison judicieuse de méthodes mécaniques (ou physiques) et de méthodes chimiques [127].

Parmi les différentes méthodes dites « mécaniques », l'application d'ultrasons reste la méthode la plus couramment utilisée pour désagglomérer les NTC. Que ce soit en utilisant un bain à ultrasons ou un sonificateur, les phénomènes de cavitation relatifs aux ultrasons [128] induisent de fortes contraintes de cisaillement qui permettent la désagglomération des NTC [127]. Toutefois, une fois l'application des ultrasons terminée, les NTC s'agglomèrent de nouveau en solution. Il est en effet nécessaire que la surface des NTC soit modifiée pour que des interactions répulsives soient introduites entre les NTC. Ces interactions doivent surpasser les interactions attractives de Van der Waals à l'origine de l'agglomération des NTC. Cette modification de surface peut se faire soit par fonctionnalisation covalente ou non-covalente. Dans le cas de la fonctionnalisation covalente, ce sont les groupements greffés à la surface des NTC qui améliorent leur caractère hydrophile. Une fois en solution, la surface des NTC acquiert une charge de surface via la déprotonation des groupements polaires qui permet l'introduction de forces répulsives et donc la stabilisation des NTC en suspension. Dans le cas de la fonctionnalisation non-covalente, lors de l'application des ultrasons, la distance entre les NTC est suffisamment importante pour que la partie hydrophobe des tensioactifs viennent s'adsorber à la surface hydrophobe des NTC et modifier leurs propriétés de surface. En fonction de la nature du tensioactif, des interactions répulsives plus ou moins fortes sont introduites entre les NTC. Si ces dernières s'avèrent supérieures aux forces d'attraction de VdW, l'agglomération des NTC est contrecarrée. Les NTC sont alors stables en suspension dans le milieu liquide [129].

I.5.2. Etude des paramètres de mise en suspension

Que ce soit pour des NTC fonctionnalisés de manière covalente ou non, beaucoup d'études se sont portées sur leur mise en suspension. Plusieurs paramètres ont été étudiés comme le temps et la puissance du traitement sous ultrasons, les caractéristiques intrinsèques des NTC, l'importance d'une fonctionnalisation covalente en amont ou bien encore la concentration de tensioactifs en solution.

I.5.2.1. Influence de temps et de la puissance des ultrasons

L'application d'ultrasons est certes connue pour permettre la désagglomération des NTC mais également pour endommager les NTC. Un des premiers articles traitant de ce phénomène a été écrit par Lu et al. [130]. Ce dernier a établi une corrélation entre le temps d'ultrasons et les défauts morphologiques observés au MET et en spectroscopie Raman. L'impact des ultrasons sur l'intégrité des NTC se reflète également par la réduction de la taille de ces derniers. Appelé « sonication induced NTC cutting », ce phénomène a été observé par Shelimov et al. en 1998 pour les SWNT [131]. Il apparaît que la longueur des NTC est fortement réduite dès les cinq premières minutes de traitement [127]. Ces mêmes observations sont ensuite régulièrement apparues dans la littérature au fil des années [132]–[138]. Ces différentes dégradations ont un impact négatif sur les propriétés de transport des NTC. Par conséquent, il est nécessaire d'optimiser le temps d'application d'ultrasons afin de ne pas trop endommager les NTC tout en rendant possible leur mise en suspension.

A cet égard, certaines études se sont concentrées sur les paramètres d'applications des ultrasons, comme le temps et la puissance. La mise en suspension des NTC a été évaluée par spectroscopie UV-Vis au cours de différentes études. Une relation entre la quantité maximum de MWNT désagglomérés en suspension et le temps d'application des ultrasons a été mise en avant par différents auteurs [129][139]. D'après les études portant sur ce sujet, le temps optimal d'ultrasons serait aux alentours de 90 min. Néanmoins, il a été montré que la mise en suspension des NTC est non seulement fonction de l'énergie apportée par les ultrasons mais également fonction d'autres paramètres comme la nature des NTC et du tensioactif ainsi que leur concentration relative ou bien la nature du solvant [136].

I.5.2.2. Influence de la morphologie des NTC

En fonction de nombreux paramètres lors de leur synthèse, les NTC présentent des caractéristiques diverses. Entre autres, ils peuvent présenter des rapports longueur/diamètre variant d'un facteur mille d'un lot à l'autre. Or, plus ce facteur de forme est élevé, plus les NTC auront tendance à s'agglomérer. Par conséquent, tous les NTC ne sont pas équivalents et peuvent être plus ou moins agglomérés avant l'application des ultrasons. Les caractéristiques intrinsèques des NTC ont un impact évident sur leur mise en suspension.

Que ce soit dans le cas d'une fonctionnalisation covalente [140] ou non-covalente [134][141], la dispersion des NTC est différente en fonction des caractéristiques des NTC utilisés. D'après Ntim et al., les NTC initialement plus courts sont moins enclins à s'agréger que les longs [140]. Toutefois, il a été également avancé ailleurs que les NTC plus longs présenteraient une double couche électronique plus complexe en solution ce qui leur conférerait une stabilité accrue [137]. Par conséquent il s'agit d'un travail complexe toujours en cours d'étude.

I.5.2.3. Influence de l'état de surface des NTC

Au-delà des caractéristiques « géométriques » des NTC, l'état de la surface des NTC joue un rôle majeur. Dans le cas des NTC fonctionnalisés de manière covalente, les conditions de fonctionnalisation permettent d'insérer plus ou moins de groupements en surface des NTC. Plus il y a de groupements, plus la concentration de NTC en solution est augmentée pour un même traitement d'ultrasons [142][143]. La mesure du potentiel zêta est couramment utilisée pour évaluer la stabilité des NTC en suspension puisque le potentiel zêta reflète les répulsions électrostatiques liées à la double couche électronique entourant les particules solides en suspension. Plus la fonctionnalisation est prononcée, plus la valeur absolue du potentiel zêta est élevée, plus la stabilité des NTC en suspension est accrue [101][144].

Dans le cas des suspensions obtenues avec l'aide d'un tensioactif, le signe du potentiel zêta dépend de la nature de la tête polaire du tensioactif utilisé. Le potentiel zêta est mesuré positif dans le cas de tensioactifs cationiques (CTAB, CH, ...) et négatif dans le cas de tensioactifs anioniques (SDS, SDBS, ...) [145]. Il ne semble pas que sa valeur soit significativement fonction de la concentration de tensioactif en solution [146]. Autrement dit, lorsqu'il a suffisamment de tensioactif pour que certains NTC soient stables en suspension, l'ajout de tensioactifs n'induit pas une augmentation supplémentaire de la charge de surface des NTC déjà stables en suspension [125]. Cependant cela peut permettre l'augmentation de la concentration des NTC stables en solution. De plus, la concentration minimum évoquée n'est pas en lien avec la concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs. Toutefois, la valeur du potentiel zeta dépend fortement du pH du milieu et s'approche de zéro dans le cas de milieu acide. Dans les différentes études, la concentration de tensioactif est relative à la concentration des NTC de telle sorte que le ratio NTC/tensioactif est plus universellement utilisé.

I.6. Retour sur l'analyse bibliographique sur les NTC

Dans cette première partie bibliographique, différentes thématiques relatives aux NTC ont été revues. Tirant leur origine de la structure des NTC, les propriétés mécanique, thermique et électrique remarquablement élevées ont été présentées. En fonction du procédé de synthèse des NTC ainsi que des divers traitements de purification, il a été montré que ces dernières peuvent néanmoins être significativement impactées par la présence de défauts structuraux. De plus, différentes recherches se sont attachées à contrecarrer la forte inertie intrinsèque des NTC. Plusieurs types de fonctionnalisation menant à la modification des propriétés de surface des NTC ont été exposés. Cette modification de l'état de surface permet, entre autres, la mise en suspension des NTC dans des milieux aqueux grâce à l'application supplémentaire des ultrasons. Le tableau ci-dessous (Tableau 1) résume certains protocoles issus de la littérature qui sont utilisés pour la mise en suspensions de NTC dans des solvants aqueux. La seconde partie va traiter de l'élaboration des matériaux composites à matrice métallique ayant comme renforts des NTC.

Chapitre 1 : De la découverte des NTC aux matériaux composites Ag/NTC

Auteurs	Types NTC	Protocole ultrasons	Concentration initiale des composés (l'eau est le solvant par défaut)	Techniques de caractérisations
Zueva 2016 [122]	MWNT	- Bain ultrasons (15 min) - Centrifugation (10 000 G, 5mn)	- 3 mg/mL NTC - 0.3-30 mg/mL SDS	MEB, FTIR, RMN, Conductimétrie
Ramos 2017 [123]	SWNT	- Bain ultrasons (90 min) - Centrifugation (13 200 rpm, 45mn)	- 10 ⁻⁴ mg/mL NTC (concentration de la suspension) - 1 mg/mL de SDS/Triton X-100/BTM	MET, UV-Vis, SAX (diffusion des rayons aux petits angles)
Matarredona 2003 [125]	SWNT	- Sonificateur (1-20 mn, 600 W, 20 kHz)	- 0.17-0.27 mg/mL NTC - 0.01-4.5 mg/mL NaDDBS	UV-Vis, spectroscopie RAMAN et NIR
Grossiord 2005 [129]	SWNT	- Sonificateur (1-130mn, 20 W, 20 kHz)	- 5 mg/mL NTC - 10 mg/mL SDS	MET, UV-Vis
O'Connell 2002 [132]	SWNT	- Mélangeur à haut cisaillement (1h) - Sonificateur (10 mn, 540 W) - Centrifugation (122 000 G, 4h)	- ? mg/mL NTC - 10 mg/mL SDS	MET, RAMAN, AFM DRX
Krause 2010 [134]	MWNT	- Sonificateur (1-30mn, 40 W, 24 kHz) - Centrifugation (3000rpm, 45 mn)	- 0.07 mg/mL NTC - 0.7 mg/mL NaDDBS	DLS, CSA (centrifugal separation analysis)
Wu 2014 [137]	MWNT	- Sonificateur (7h, 100 W, 20 kHz)	- 0.05 mg/mL de NTC fonctionnalisés (HNO ₃ :H ₂ SO ₄ , 20mn)	MEB, UV-Vis, EDX, FTIR, ATG, DLS et potentiel zêta
Javadian 2017 [138]	MWNT	- Bain ultrasons (100mn, 170 W, 40 kHz) - Centrifugation (10 000 rpm, 30 mn)	- 2 mg/mL NTC - 1.4-11 mg/mL SDS ou DTAB	MET, UV-Vis, RAMAN, potentiel zêta, ATG,
Yu 2007 [139]	MWNT	- Sonificateur (1-300mn, 20 W)	- 1-15 mg/mL NTC - 0.1-23 mg/mL SDS	MET, UV-Vis
Rausch 2010 [141]	MWNT	- Sonificateur (1-100 mn, 140 W)	- 0.5 mg/mL NTC fonctionnalisés - 0.75 mg/mL SDS/CTAB/Brij76	UV-Vis, FTIR, XPS
Bai 2014 [143]	MWNT	- Agitation magnétique (30mn) - Sonificateur (30mn, 150 W, 40 kHz)	- 0.15 mg/mL de NTC fonctionnalisés (HNO ₃ :H ₂ SO ₄ , 1-8h)	UV-Vis, XPS, Potentiel zêta, analyse élémentaire (CHNS)

Tableau 1 : Protocoles de mise en suspension de NTC

II. Les matériaux composites à matrice métallique et à renfort NTC

II.1. Généralités sur les matériaux à matrice métallique

Développés à partir des années 1960, les matériaux composites à matrice métallique (CMM) sont des matériaux composites qui combinent les propriétés des métaux (mécanique, thermique et électrique) avec celles d'autres matériaux métalliques, céramiques ou organiques. Ces matériaux composites tirent partis des propriétés intrinsèques de ces différents constituants pour présenter des propriétés inédites. Néanmoins l'élaboration d'un tel matériau est complexe. Les propriétés finales d'un matériau CMM dépendent non seulement des propriétés des différents constituants mais également de nombreux facteurs comme la proportion relative des différents constituants, leur répartition et leur compatibilité chimique. Les paragraphes suivants présenteront succinctement les principales problématiques relatives à l'élaboration d'un matériau CMM.

II.1.1. Typologie relative aux matériaux composites

Un matériau composite à matrice métallique est composé d'une phase continue métallique, appelée matrice métallique, au sein de laquelle des matériaux, dits renforts, sont dispersés. Typiquement, les matrices métalliques sont séparées en trois catégories : les métaux légers (magnésium, aluminium, titane, ... et leurs alliages), les métaux réfractaires ou intermétalliques (TiAl, MoSi₂, ...) et les métaux à haute conductivité thermique/électrique (cuivre, argent, ...). De façon similaire, deux types de renforts existent. D'une part, les renforts discontinus se définissent comme des renforts dont les dimensions sont significativement inférieures à celles du matériau composite. Il peut s'agir de renforts fibreux (fibre de carbone, NTC, ...), plaquettes (graphite, graphène, ...) ou particulaires (SiC, poudre de diamant, ...). D'autre part, les renforts dits continus sont des renforts dont au moins une des dimensions est de l'ordre de grandeur du matériau composite [147]. Des tissus fibreux composés de fibres de SiC, de fibres de carbone ou d'alumine sont de parfaits exemples. C'est donc le mélange d'une matrice avec un ou plusieurs renforts qui définit un matériau composite. Dans le cadre de cette étude, les matériaux composites à matrice métallique seront notés matrice/renfort. Ainsi la formule Ag/NTC définit un matériau composite composé d'une matrice métallique d'argent renforcée par des NTC.

La zone de contact entre la matrice et le renfort est communément appelée interface. En fonction de la morphologie et de la proportion relative des espèces, l'aire occupée par les interfaces est plus ou moins conséquente. Pour l'élaboration d'un matériau CMM, l'étude des interfaces est impérative pour la compréhension des transferts des propriétés physiques de la matrice vers le renfort et vice versa. En fonction de la nature de la matrice et des renforts, il existe deux catégories de CMM. Lorsqu'il y a une absence de réactivité chimique à l'interface entre le renfort et la matrice, il s'agit de matériaux composites dits non-réactifs. Au contraire, les matériaux composites sont dits réactifs si une réactivité chimique existe entre la matrice et le renfort. Cette réactivité peut mener à la formation d'une interphase comme décrit sur la Figure 21. Un contrôle fin de cette interphase permet d'optimiser le transfert de propriétés entre la matrice et le renfort. En fonction des propriétés désirées, certaines espèces peuvent être ajoutées afin de créer une interphase dans des systèmes initialement non-réactifs. C'est le cas, par exemple, des matériaux composites Cu/C auxquels une quantité contrôlée d'alliage Cu-Ti peut être ajoutée pour créer une interphase TiC.

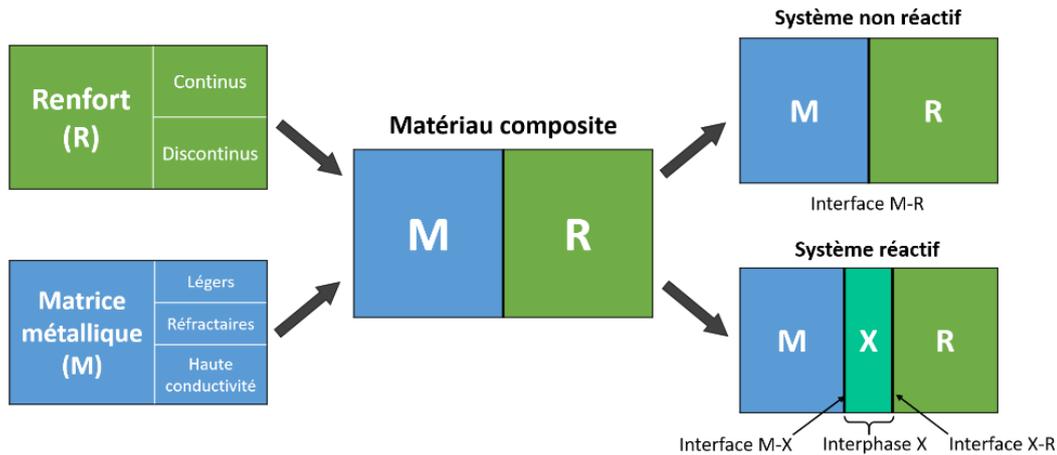


Figure 21 : Typologie des CMM

II.1.2. Problématiques liées à l'élaboration des matériaux CMM

Afin qu'un matériau composite puisse présenter des propriétés optimisées, certaines exigences doivent être respectées. Tout d'abord, il est nécessaire que le renfort soit dispersé de façon homogène dans la matrice métallique. En fonction de la nature, de la morphologie et de la proportion choisie de renforts, la dispersion de ces derniers peut s'avérer plus ou moins complexe. Différentes techniques de mélange ont été mises en place à cet égard comme le mélange par brassage, par infiltration de la matrice au sein d'une préforme poreuse ou bien le mélange de poudres par un mélangeur planétaire. Il est également primordial de ne pas endommager chimiquement ou structurellement les renforts lors des différentes étapes de l'élaboration d'un CMM puisque les propriétés de ces derniers seraient fortement impactées. Les renforts carbonés (graphite, NTC, ...) sont, par exemple, susceptibles de subir une combustion complète, ou non, si l'atmosphère et la température ne sont pas contrôlées. La troisième exigence concerne les interfaces présentées dans le paragraphe précédent. Ces dernières doivent être optimisées pour permettre le transfert de propriétés entre la matrice et le renfort. Toutefois, cette optimisation ne doit pas se faire au détriment des autres exigences. En effet, il faut contrôler la réactivité du renfort pour que les propriétés de ce dernier ne se dégradent pas. Enfin, dans le cas de renforts anisotropes, une attention particulière doit être portée sur l'orientation du renfort au sein de la matrice. L'anisotropie des propriétés du renfort se répercute inévitablement sur les propriétés du matériau composite final. Par exemple, les fibres de carbone et les NTC présentent des propriétés thermiques élevées selon l'axe du tube mais faibles perpendiculairement à ce même axe. Ainsi, une mauvaise orientation de ces renforts selon une direction donnée ne permettra pas l'obtention d'un matériau composite optimisé et ceci même si toutes les conditions mentionnées précédemment sont respectées.

Afin de répondre au mieux à ces quatre problématiques, de nombreux procédés ont été mis en place. Dans le cadre de cette thèse, les procédés utilisés seront ceux relatifs à la métallurgie des poudres. Il s'agit de la branche de la métallurgie la plus couramment utilisée pour l'élaboration de matériau CMM. Cette élaboration se fait en plusieurs étapes dont une étape de mélange, une de pressage à froid, une de densification par traitement thermique puis, si nécessaire, une étape de post traitement. D'autres procédés en lien avec la métallurgie des poudres seront également étudiés.

II.1.3. Le système Ag/NTC

Cette thèse traite des matériaux composites ayant une matrice métallique d'argent et des NTC comme renforts. Le paragraphe suivant s'attache à utiliser la typologie relative aux matériaux CMM afin de positionner le système Ag/NTC dans le spectre plus général des CMM.

L'argent (Ag) est le métal ayant non seulement la conductivité thermique la plus élevée (429 W/m.K), mais aussi la meilleure conductivité électrique (63 MS/m). Il surpasse ainsi le cuivre (Cu) (401 W/m.K et 59,6 MS/m) et l'or (317 W/m.K et 45,2 MS/m). De plus, il s'agit d'un métal jugé ductile qui s'oxyde peu sous air par rapport à un métal comme le cuivre. Les NTC, présentés en détail ultérieurement, sont quant à eux des espèces nanométriques. Dans le cadre de cette thèse, ces derniers sont utilisés non tressés et sont ainsi qualifiés de renforts discontinus. En ce qui concerne les matériaux composites Ag/NTC, il s'agit d'un système non réactif puisque, de manière générale, la réactivité entre l'argent et le carbone est négligeable (cf. Figure 22).

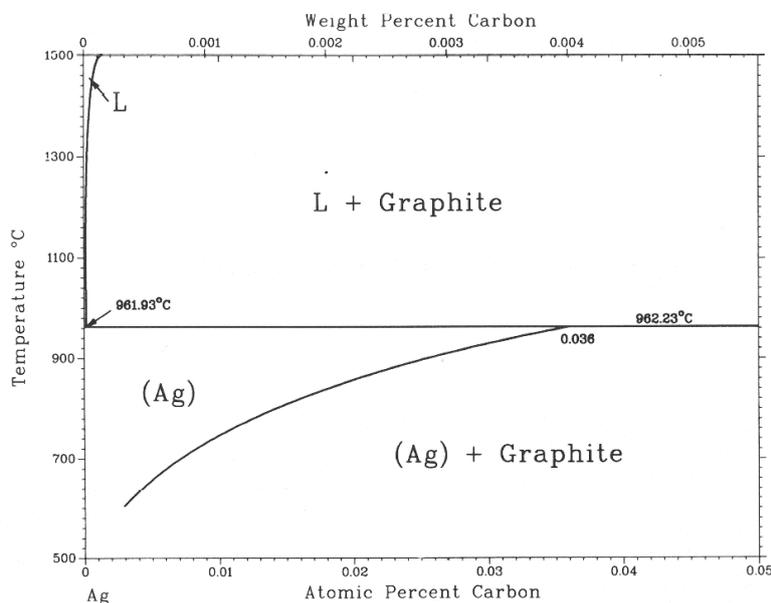


Figure 22 : Diagramme binaire du système Ag-C [148]

L'élaboration de matériaux composites Ag/NTC est complexe vis-à-vis des différentes problématiques présentées dans la partie précédente. En effet, l'état d'agglomération élevé des NTC sous forme de poudre et leur taille nanométrique ne rendent pas leur dispersion aisée dans des matrices métalliques. De plus, comme il a été montré, les propriétés des NTC sont impactées par la présence de défauts dans leur structure. Les procédés utilisés ne doivent ainsi pas engendrer la création de nouveaux défauts en surface des NTC. Les NTC doivent également être orientés selon une même direction du fait de l'anisotropie de leurs propriétés. Enfin, une attention particulière devrait être portée à l'interface entre l'argent et les NTC puisque, le système étant non réactif, seulement des interfaces mécaniques peuvent se former entre ces deux constituants. Les prochaines parties présenteront les différentes études réalisées à ce jour sur l'élaboration de matériaux composites Ag/NTC par métallurgie des poudres ou par d'autres procédés plus ou moins liés à cette branche de la métallurgie (cf. Figure 23). Les études réalisées sur le système non-réactif Cu/NTC et le système réactif Al/NTC seront également présentées.

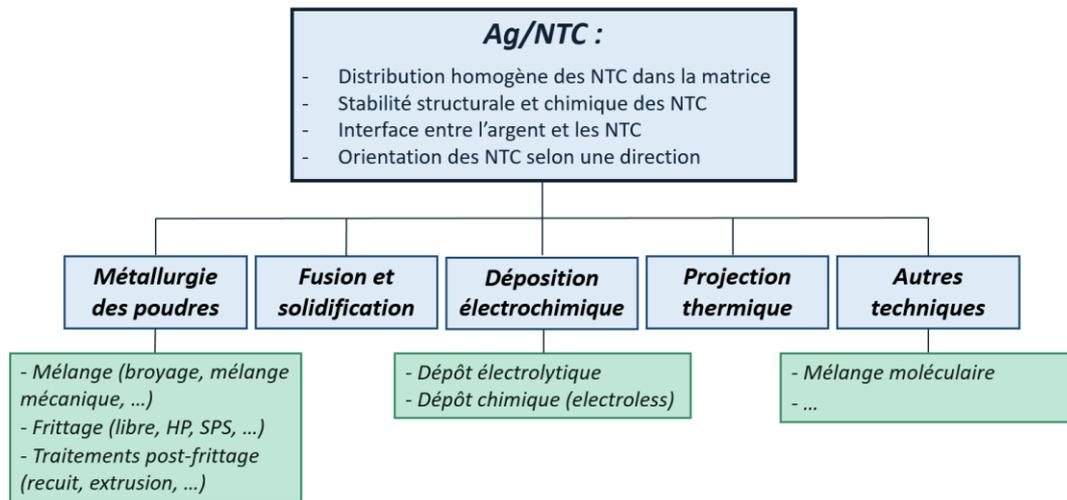


Figure 23 : Les différents procédés d'élaboration des matériaux composites Ag/NTC (adapté de [149])

II.2. Elaboration des matériaux composites Ag/NTC par métallurgie des poudres

La dispersion de renforts nanométriques dans une matrice métallique est l'obstacle majeur auquel se confronte le développement des matériaux composites à matrice métallique et à renforts NTC. Lorsqu'ils sont fournis à l'état de poudre, les NTC se présentent sous la forme d'agglomérats maintenus par des forces de Van der Waals. Les paragraphes suivants traiteront des techniques utilisées à ce jour pour disperser les NTC dans une matrice métallique. Sans indication contraire, les NTC utilisés dans les différents articles présentés sont des MWNT.

II.2.1. Dispersion des NTC par métallurgie des poudres

Les techniques de broyage sont les plus couramment utilisées en métallurgie des poudres pour désagglomérer les NTC et les mélanger à une poudre métallique. Que ce soit manuellement [150] ou par broyage mécanique [151]–[156], ces techniques de broyage ont pour principal avantage de casser les agglomérats de NTC et de les disperser à la surface des poudres métalliques. Toutefois, les matériaux présentent, une fois densifiés, une structure hétérogène avec d'une part des zones très concentrées en NTC et, d'autre part, des zones où seule la matrice est présente (cf. Figure 24 et Figure 25). Cette hétérogénéité vient du fait que les NTC ne sont dispersés qu'à la surface de la poudre métallique. Ainsi, la distribution des NTC dans le matériau composite final est nécessairement hétérogène.

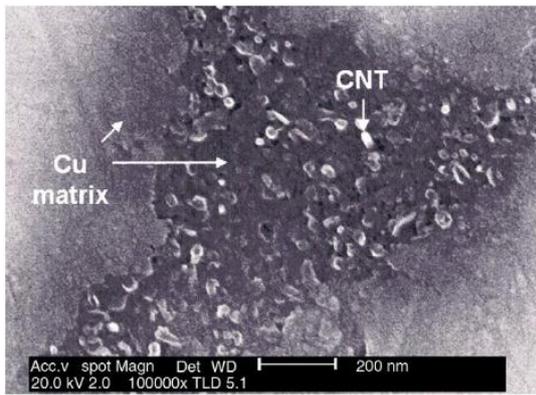


Figure 24 : Micrographie d'un matériau composite Cu/NTC (5 %vol.) densifié après une étape de broyage [153]

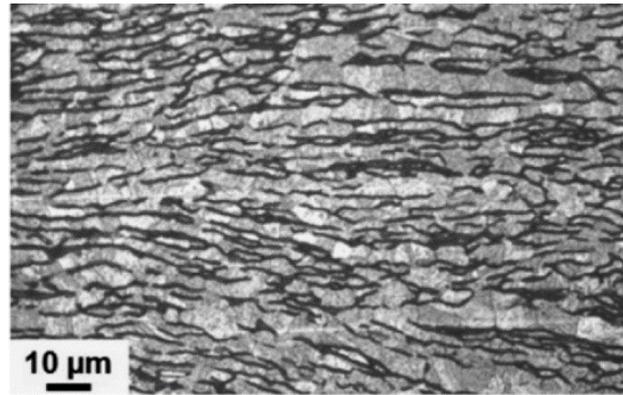


Figure 25 : Distribution des NTC dans un matériau composite Cu/NTC (5 %vol.) [151]

Dans le cas d'un broyage mécanique en voie sèche, plusieurs études se sont attachées à montrer la significativité de certains paramètres de broyage comme le temps, la concentration volumique en NTC et le type de NTC [151][152]. Ces paramètres influent directement sur la taille et la morphologie des particules obtenues. Les NTC, une fois à la surface des particules métalliques, inhiberaient les phénomènes de soudage à froid des particules et permettraient la formation de particules sous forme de plaquettes via des phénomènes de micro-laminage. Toutefois, le soudage à froid resterait prédominant au phénomène de fracture. De plus, il ne semble pas que l'utilisation d'une poudre métallique initialement plus fine permette une meilleure distribution des NTC pour des matériaux composites Cu/NTC si les travaux de Shukla et al. [151][152] et Kim et al. [153] sont comparés. Lors de ces procédés, les NTC subissent de nombreux impacts des billes de broyage et des particules métalliques. Ces derniers permettent certes de désagglomérer les NTC mais il a également été montré, par spectroscopie Raman, qu'ils les endommagent significativement [152]. D'autres procédés similaires se basant sur le mélange d'une poudre de NTC et d'une autre métallique ont été testés [154]. Toutefois les NTC ne sont dispersés qu'à la surface des particules métalliques ce qui ne permet pas l'obtention d'un matériau densifié homogène.

Dans une thèse traitant de l'élaboration de matériaux composites Al/MWNT [157], un protocole de broyage mécanique en voie humide a été proposé et comparé à la voie sèche. Toutefois, que ce soit en voie sèche ou en voie humide, la poudre de NTC est désagglomérée, lors d'une première étape, par des procédés de fonctionnalisation covalente et non-covalente. Le procédé en voie humide consiste à mélanger dans un premier temps une poudre d'Al et des NTC fonctionnalisés tous deux mis en suspension dans de l'éthanol. Le broyage dans de l'éthanol se fait ensuite dans les mêmes conditions qu'en voie sèche. L'éthanol présent permet de réduire l'énergie des impacts et le procédé en voie humide semble disperser les NTC de manière plus efficace à la surface de la poudre métallique d'Al. Un procédé similaire a été publié pour disperser des NTC avec une poudre alliée Cu-Ti. Certains agglomérats conséquents ont néanmoins été observés sur les poudres et dans les matériaux densifiés dans ce cas [155][158].

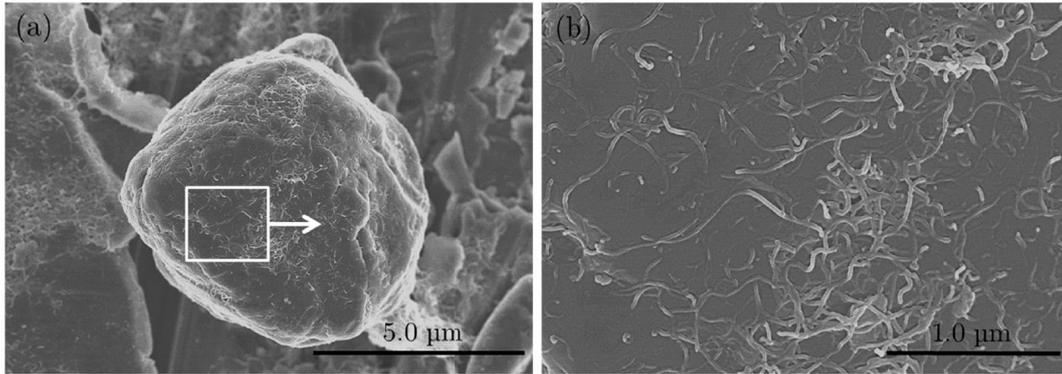


Figure 26 : Micrographies MEB de la surface d'une particule d'Al recouverte de NTC après le broyage en voie humide à faible (a) et fort grossissement (b) [157]

Plus simplement, la dispersion des NTC peut également être faite en mélangeant directement les NTC avec une poudre métallique, tous deux mis en suspension, ou non, dans de l'éthanol. De nombreuses études ont utilisé ce type de protocole pour élaborer des matériaux composites Ag/NTC [159] ou Cu/NTC [156][160]–[162]. Dans l'étude de Li et al., les NTC et une poudre nanométrique d'argent sont mélangés dans de l'éthanol avant d'être soumis à des traitements sous ultrasons de différentes durées [159]. Toutefois, les poudres et les matériaux densifiés présentent des agglomérats de NTC conséquents. Dans les autres publications, des NTC fonctionnalisés de façon covalente et une poudre de Cu micrométrique sont dispersés dans de l'eau ou de l'éthanol séparément avant d'être mélangés sous agitation magnétique. La surface des NTC étant chargée négativement en solution suite à l'étape de fonctionnalisation contrairement aux particules métalliques, une attraction aurait lieu entre les deux espèces en solution [160]. Dans l'étude de Yang et al., plus la durée de fonctionnalisation des NTC est longue, plus la dispersion de ces derniers à la surface des particules de cuivre est satisfaisante [161]. Cette amélioration pourrait s'expliquer par une meilleure attraction électrostatique avec la poudre de Cu mais aussi grâce à une meilleure mise en suspension des NTC. Ces deux points auraient une origine commune, à savoir un nombre plus conséquent de groupements introduits à la surface des NTC lors de la fonctionnalisation. Il a été montré par spectroscopie Raman que l'ajout d'une étape de broyage mécanique après cette étape de dispersion en voie liquide endommage significativement les NTC bien qu'elle améliorerait leur dispersion à la surface des particules de Cu (cf. Figure 27) [156].

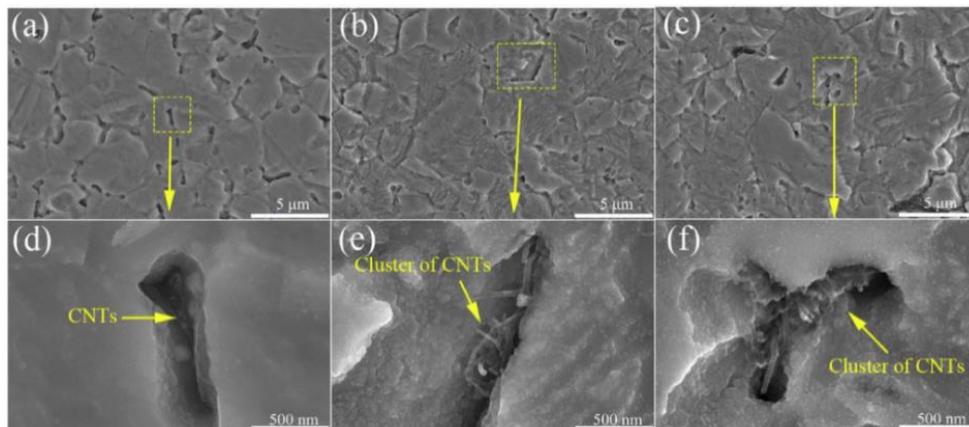


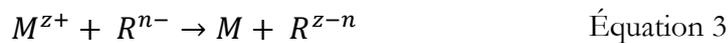
Figure 27 : Micrographies de matériaux Cu/NTC attaqués chimiquement après mélange en voie liquide avec une étape de broyage mécanique supplémentaire (a, d) ou non (b, c, e, f) [156]

Néanmoins, les matériaux issus de ces mélanges présentent une structure relativement hétérogène avec les NTC présents aux joints de grains. Avec ces différents procédés aucune augmentation significative des propriétés thermiques et électriques des matériaux composites n'a été mesurée. Par conséquent, il est nécessaire de développer de nouvelles techniques ou d'exploiter d'autres procédés.

II.2.2. Dépôt électrochimique de métaux à la surface des NTC

Afin d'améliorer la dispersion des NTC dans une matrice métallique, le dépôt de particules métalliques à la surface des NTC a été étudié. Ce type de procédé est plus couramment utilisé pour la réalisation de films fins mais peut également être exploité par l'élaboration de matériaux composites de plus grande échelle.

Typiquement, le dépôt de particules métalliques se base sur la réduction d'ions métalliques sur un substrat par application d'un courant électrique « electrodeposition » ou par ajout d'un agent réducteur et donc sans courant électrique « electroless deposition ». De par son aspect pratique et la littérature abondante, l'étude bibliographique de ce type de procédé se focalisera sur les dépôts dits « electroless ». Ce procédé est un procédé relativement simple, à bas coût et très sélectif à l'égard du composé à déposer. Le dépôt « electroless » sur des NTC est un dépôt dit auto-catalytique dans le sens où la réduction de l'ion métallique est catalysée par le métal ayant été déposé. Contrairement au dépôt appelé « displacement deposition », le substrat ne joue pas le rôle réducteur. L'agent réducteur est ajouté dans la solution pour permettre la réduction des ions métalliques. La réaction de ce type de dépôt peut être écrite de la manière suivante :



Ainsi, cette méthode de dépôt permet de réaliser des dépôts sur des espèces non métalliques comme les NTC. Toutefois, afin que la déposition du métal s'effectue de façon homogène et principalement à leur surface, plusieurs auteurs préconisent des étapes préliminaires de fonctionnalisation, de sensibilisation et d'activation. Les étapes de sensibilisation à l'étain et d'activation au palladium sont couramment utilisées pour introduire des particules de palladium à la surface des NTC en amont de ce type de dépôt. Ce sera à partir de ces sites de germination que les particules métalliques croîtront lors du dépôt. Il faut noter que ces étapes de sensibilisation et d'activation sont couramment utilisées pour le dépôt de métaux sur d'autres espèces telles que du SiC [163], l'alumine [164] ou des plastiques [165]. L'étape de sensibilisation se fait généralement sur des NTC précédemment fonctionnalisés de manière covalente. Elle repose sur la chimisorption d'ions Sn^{2+} à la surface des NTC, par immersion de ces derniers dans une solution de chlorure d'étain (SnCl_2). La concentration d'étain, le pH, le temps de mélange et le vieillissement préalable de la solution de chlorure d'étain sont les paramètres importants de cette étape de sensibilisation. En effet, Ang et al. ont montré que l'utilisation d'une solution de chlorure d'étain 72 heures après la dissolution du chlorure d'étain dans de l'acide chlorhydrique permettrait de déposer plus de particules de palladium lors de l'étape d'activation [166]. L'étape d'activation consiste à réduire des ions Pd^{2+} , issus d'une solution de chlorure d'étain (PdCl_2), grâce à la réaction d'oxydoréduction suivante : $\text{Pd}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{Sn}^{4+}$. Les particules de palladium sont déposées à la surface des

NTC et pourront servir de sites catalytiques pour le futur dépôt métallique. De manière similaire à l'étape de sensibilisation, la concentration en palladium ainsi que les conditions de température et de pH sont les paramètres significatifs de cette étape. Il faut préciser que les étapes de sensibilisation et d'activation peuvent être réalisées séparément ou en une étape (cf. Figure 28).

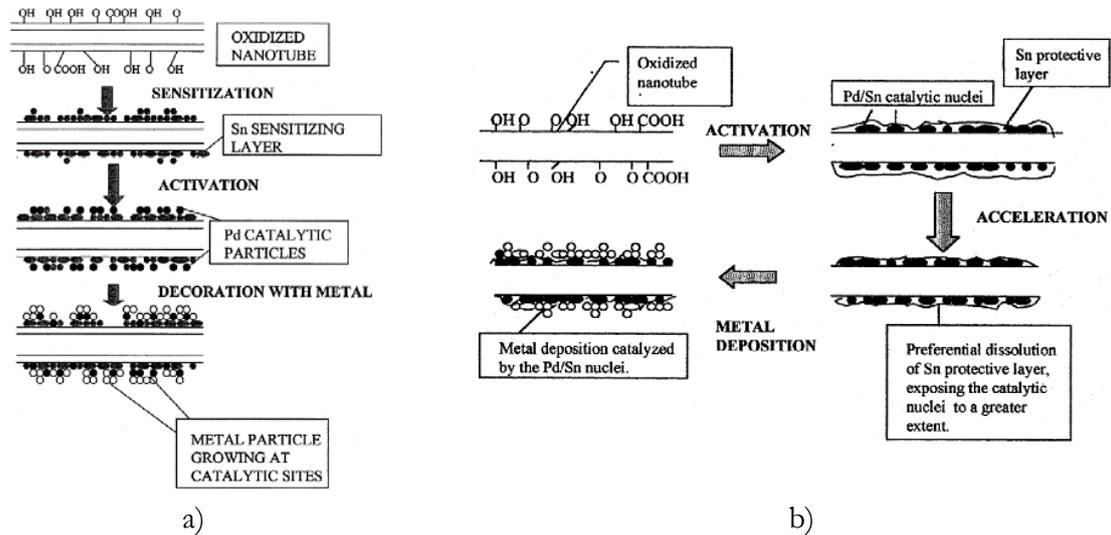


Figure 28 : Les différentes étapes d'un dépôt électroless de particules métalliques sur des NTC avec des étapes de sensibilisation et activation successives (a) ou simultanées (b) [166]

L'étape de dépôt se réalise ensuite dans un bain contenant une concentration précise d'ions du métal à déposer. Ce bain de dépôt peut également contenir des agents complexants, des solutions tampons, des stabilisants ou des exaltants. L'agent réducteur est quant à lui préparé dans une autre solution. Les NTC activés sont dispersés soit dans le bain de dépôt soit dans la solution contenant l'agent réducteur. Les deux solutions sont ensuite mélangées vigoureusement et les ions métalliques se réduisent à la surface des NTC. Suivant ce type de protocole, plusieurs métaux ont été déposés à la surface de MWNT comme du nickel [166]–[168], du Cu [166][169][170] ou bien de l'Ag [150][171]–[175]. Dans la majorité des cas, les particules déposées n'excèdent pas 50 nm et se situent à la surface des NTC (cf. Figure 29). Les dépôts sont considérés comme relativement homogènes. Kong et al. ont montré que le dépôt était dans un premier temps discontinu pour devenir de plus en plus uniforme avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt [167]. Concernant la localisation du dépôt, Wu et al. ont réussi à déposer des particules d'Ag sur des NTC uniquement fonctionnalisés de manière covalente [174]. De plus, l'étape d'activation peut se faire directement avec de l'Ag comme l'a montré Daoush et al. [176]. Toutefois Zhao et al. ont montré que, sans aucune étape de fonctionnalisation, de sensibilisation ou d'activation, les particules métalliques ne se déposent pas à la surface des NTC [175]. Cette même étude a d'ailleurs mis en place un protocole innovant de dépôt de particules d'Ag sur la surface des NTC. Le mélange est en effet basé sur l'atomisation des solutions contenant les NTC et l'agent réducteur d'une part et les ions métalliques d'autre part. Ce type de mélange, couplé à l'optimisation de la concentration d'ions Ag^+ en solution et de la température, permet de déposer des particules plus fines et de manière plus uniforme. Néanmoins les différents protocoles ne semblent pas se focaliser sur la réalisation de dépôt sur des NTC désenchevêtrés. Lors des étapes de sensibilisation et d'activation, les mélanges sont réalisés par agitation mécanique et/ou par l'application brève d'ultrasons. Ainsi les dépôts seraient faits

plutôt sur des agglomérats de NTC (cf. Figure 30) ce qui n'est pas souhaitable pour l'élaboration de matériaux composites.

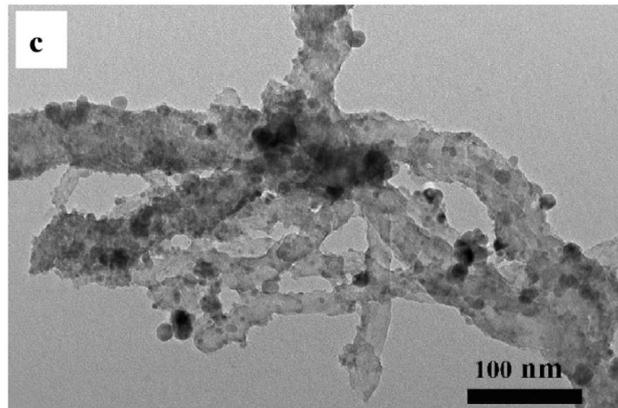


Figure 29 : Dépôt de particules d'argent sur des MWNT [175]

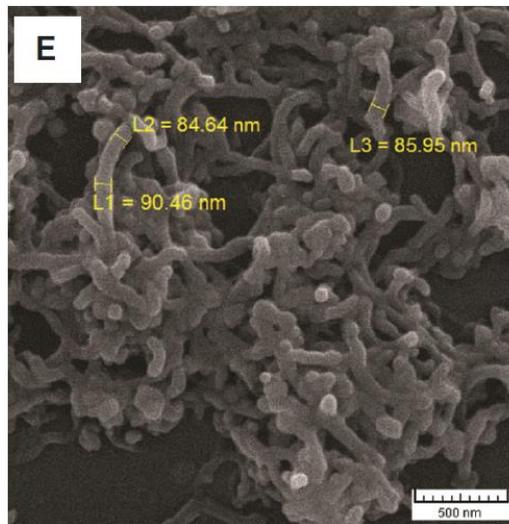


Figure 30 : Dépôt de cuivre sur des agglomérats de MWNT [170]

Des matériaux composites ont été densifiés à la suite d'un dépôt électroless comme, par exemple, des matériaux composites Ag/NTC [159][172][176][177] et Cu/NTC [178]–[181]. Dans peu de cas, les matériaux ont été densifiés directement suite aux dépôts (cf. Figure 31) [176][178]. Généralement, les poudres issues du dépôt ont dû être mélangées avec une poudre pure d'Ag ou de Cu pour obtenir la concentration désirée en NTC [172][177][179]–[181]. Ainsi il existe des zones très concentrées en NTC dans les matériaux d'après les microstructures obtenues (cf. Figure 32 et Figure 33). Les compositions de ces matériaux composites varient de 0,5 %vol. à environ 20 %vol. et présentent systématiquement une baisse des propriétés thermiques et électriques lorsque la concentration en NTC augmente. Toutefois, les propriétés mécaniques, telle que la dureté, sont améliorées généralement. En fonction du procédé utilisé, Zhao et al. ont montré que la baisse des propriétés électriques pouvait significativement varier d'une méthode de dépôt à une autre [177].

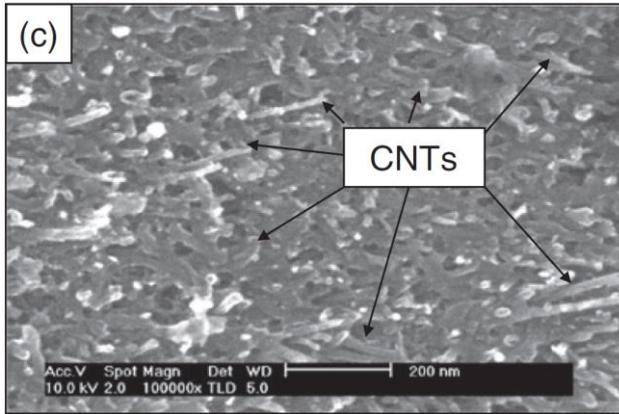


Figure 31 : Micrographie d'un matériau composite Ag/NTC (5 %vol.) [176]

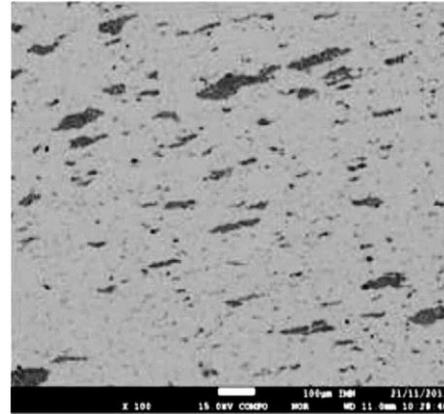


Figure 32 : Microstructure d'un matériau composite Ag/NTC (5 %vol.) [172]

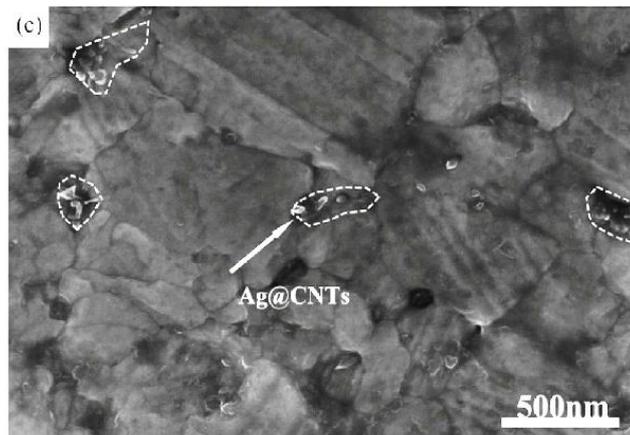


Figure 33 : Microstructure d'un matériau composite Ag/NTC (2,5 %vol.) [177]

II.2.3. Le mélange moléculaire (« molecular level mixing »)

La dernière méthode présentée est une méthode de mélange développée pour les NTC. Se basant sur le mélange en solution d'un sel métallique et de NTC mis en suspension, elle permettrait l'obtention de poudres dites nanocomposites au sein desquelles la distribution des NTC serait améliorée. Afin de mettre en avant ce dernier point, cette méthode de mélange a été qualifiée de mélange moléculaire (« molecular level mixing ») par Cha et al. qui l'ont mise en place initialement pour la réalisation de matériaux composites Cu/NTC [182]. Elle a ensuite été adaptée au système Ag/NTC.

II.2.3.1. Mélange moléculaire appliqué aux matériaux composites Cu/NTC

Dans le procédé initial de Cha et al., le procédé de mélange moléculaire est composé de plusieurs étapes (cf. Figure 34). La première étape consiste à fonctionnaliser puis à mettre en suspension les NTC dans de l'éthanol. Ensuite de l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est dissous afin d'introduire des ions métalliques Cu^{2+} dans la suspension. Au cours du mélange sous ultrasons, les groupements à la surface des NTC interagiraient alors avec les ions métalliques. Lors de la troisième étape, le solvant est évaporé sous air. La poudre recueillie est enfin calcinée sous air à 300 °C pour obtenir une poudre nanocomposite CuO/NTC qui est ensuite réduite en une poudre

nanocomposite Cu/NTC à la suite d'un traitement thermique à 250 °C sous hydrogène. Les poudres obtenues sont présentées Figure 35. Les NTC seraient ainsi localisés à l'intérieur des grains de Cu produits. Les matériaux composites sont densifiés à partir de cette poudre.

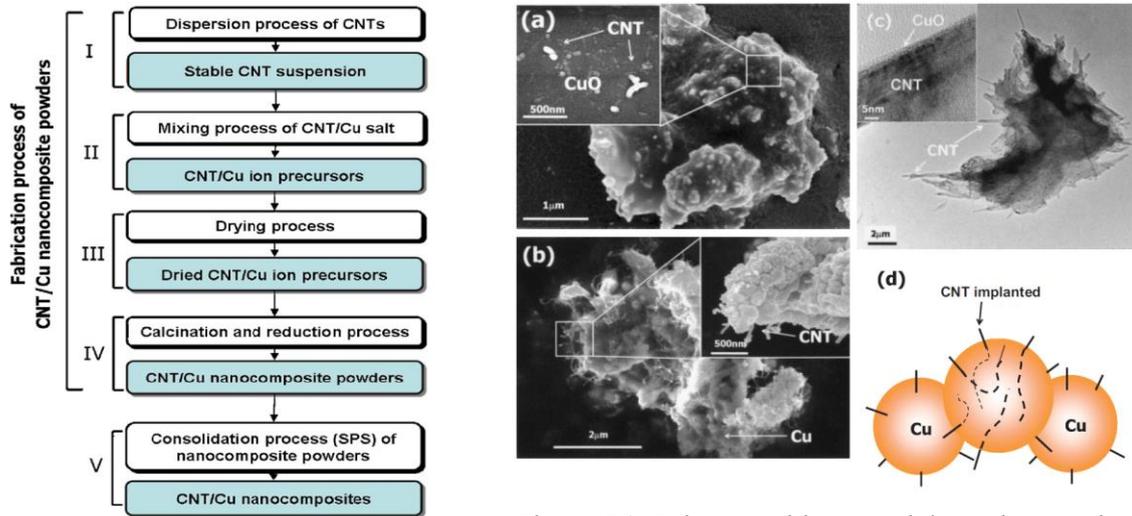


Figure 34 : Les différentes étapes du procédé de mélange "moléculaire" [183]

Figure 35 : Micrographies et schéma des poudres CuO/NTC (a et c) et Cu/NTC (b et d) obtenues par le mélange moléculaire [182]

Cette technique a été considérée très prometteuse et de nombreux articles ont traité de cette dernière [183]–[192]. Plusieurs matériaux composites ont ainsi été densifiés. Les NTC y seraient distribués de façon homogène et non localisés aux joints de grain (cf. Figure 36). En ce qui concerne les propriétés des matériaux composites élaborés à partir du mélange moléculaire, elles sont annoncées supérieures comparées à d'autres méthodes. L'augmentation des propriétés des matériaux CMM obtenus par ce procédé proviendrait d'une meilleure distribution des NTC et d'une interface métal-renfort (M-R) optimisée. En effet, il a été mis en évidence que des atomes d'oxygène sont présents à l'interface entre la matrice et le renfort. Ces atomes d'oxygène proviendraient de la fonctionnalisation ultérieure des NTC et permettraient un bon transfert de propriétés avec la matrice au regard des propriétés mécaniques obtenues (cf. Figure 37) [186]. Toutefois les conductivités thermiques de ces matériaux composites diminuent systématiquement lorsque la concentration en NTC augmente [189][190]. Lal et al. ont tenté d'apporter plusieurs modifications aux protocoles comme l'ajout d'un tensioactif pour assurer la dispersion des NTC ou bien l'ajout d'un agent réducteur (NaBH_4) plutôt que d'évaporer l'eau utilisée ici comme solvant. De plus une étape de broyage a également été ajoutée. Les matériaux composites ainsi obtenus présentent des propriétés mécaniques légèrement supérieures à ceux fait à partir du protocole initial [193]. En effet, les duretés Vickers augmentent de 106 % et 135 % par rapport à la référence pour des taux de NTC d'environ 4 %vol. et 6 %vol. respectivement [193] tandis qu'elles n'augmentent que de 42 % et de 75 % pour des taux de 5 %vol. et 10 %vol. respectivement dans le cas du protocole initial [183].

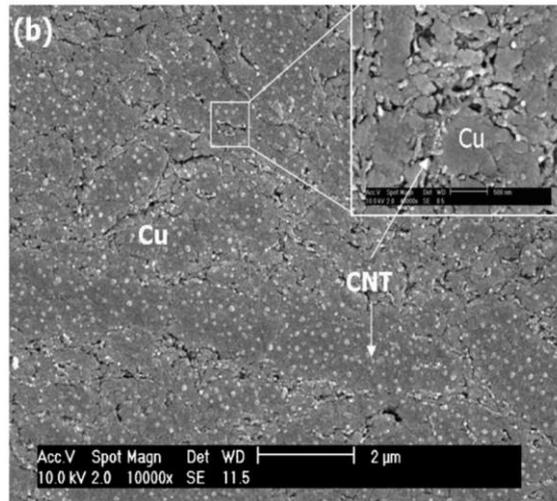


Figure 36 : Micrographies représentant la distribution des NTC dans une matrice cuivre [183]

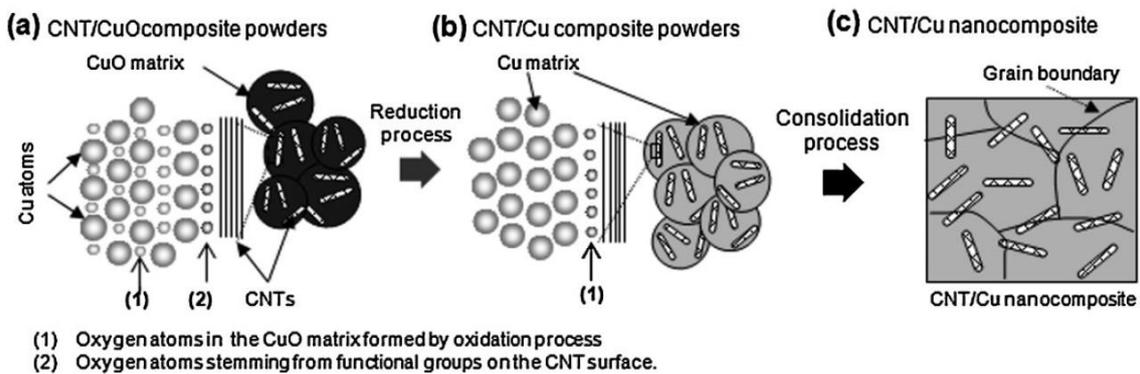


Figure 37 : Illustrations présentant la localisation des atomes d'oxygène et des NTC lors des différentes étapes du mélange moléculaire [186]

II.2.3.2. Mélange moléculaire appliqué aux matériaux composites Ag/NTC

Même si certains auteurs ont transposé scrupuleusement le procédé pour élaborer des poudres nanocomposites Ag/NTC [194], certaines modifications ont été apportées dans le cas de l'Ag. Selon le protocole appelé « modified molecular level mixing » (MLM) mis en place par Pal et al., la principale modification consiste à remplacer les étapes d'évaporation, calcination et réduction par une étape de réduction en solution des ions Ag^+ via l'utilisation d'hydrate d'hydrazine, en tant qu'agent réducteur, pour obtenir une poudre nanocomposite Ag/NTC [195]–[199]. Dans cette série d'articles, plusieurs paramètres ont été étudiés. Ainsi des poudres nanocomposites Ag/NTC ont été réalisées à partir des NTC fonctionnalisés de manière covalente par traitement acide ou de manière non covalente par adsorption d'un tensioactif. Ces poudres ont été élaborées avec des taux volumiques de NTC atteignant 6 %vol. au maximum. Pour les deux types de fonctionnalisation, les micrographies montrent des NTC bien dispersés lorsque le taux de NTC n'est pas trop élevé (cf. Figure 38). De plus en plus d'agglomérats sont présents lorsque le taux de NTC augmente. Concernant les propriétés mécaniques des matériaux densifiés, elles sont meilleures dans le cas des NTC fonctionnalisés de façon covalente. Toutefois l'inverse est constaté pour la conductivité électrique qui diminuent très significativement en fonction du pourcentage volumique de NTC. Utilisant une fonctionnalisation non covalente, des essais ont été réalisés sur des NTC mono paroi

[200]. Dans ce même article, les conductivités thermiques des différents matériaux composites ont été mesurées entre 200 °C et 300 °C (cf. Figure 39). Étonnamment, celles des matériaux élaborés à partir des MWNT fonctionnalisés de manière non-covalente présentent des conductivités supérieures à l'Ag pur alors qu'ils ne sont pas totalement densifiés. En effet les deux matériaux Ag/NTC ayant 3 %vol. et 6 %vol. de NTC ont des densités relatives de 93,6 % et 91,8 % respectivement. De plus, d'après leurs études précédentes, des agglomérats de NTC avaient été observés sur les poudres avant densification et aucun travail sur l'orientation des NTC n'a été réalisé. Ces résultats n'ont pas été confirmés depuis et pourraient ainsi être discutés.

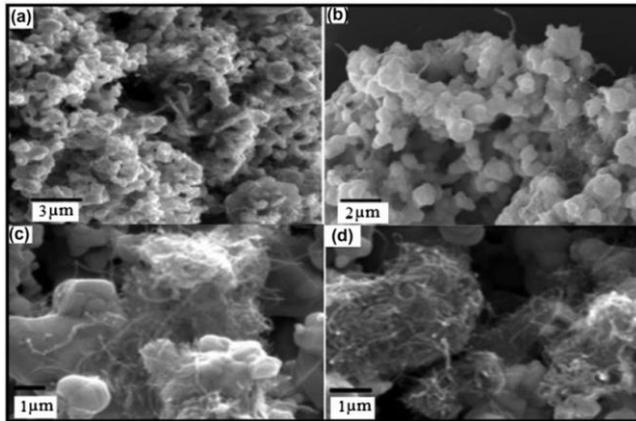


Figure 38 : Micrographies des poudres nanocomposites Ag/NTC obtenues pour des NTC fonctionnalisés de manière non-covalente concentrées à a) 1,5 %vol. et d) 6 %vol puis de manière covalente à b) 1,5 %vol. et c) 4,5 %vol. [197]

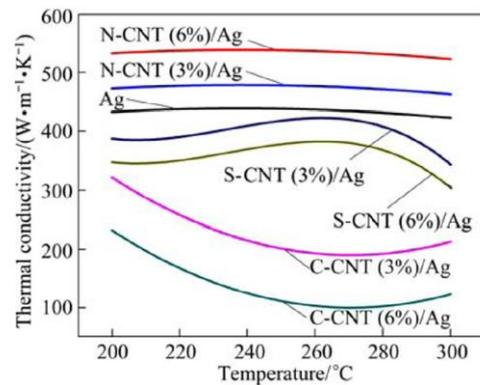


Figure 39 : Conductivité thermique des matériaux composites Ag/NTC obtenus par fonctionnalisation non covalente et covalente de MWNT (N-CNT et C-CNT resp.) ou fonctionnalisation non-covalente de SWNT (S-CNT) [200]

Différentes remarques peuvent être faites sur le mélange moléculaire appliqué au cas de l'Ag. Tout d'abord, l'utilisation d'un agent réducteur rapproche cette technique de celle du dépôt électroless. Les deux seules différences majeures sont l'absence des étapes de sensibilisation et d'activation ainsi que la quantité d'Ag déposée. De plus, dans la majorité des articles, la mise en suspension des NTC se fait dans l'éthanol alors qu'elle se faisait majoritairement dans de l'eau dans les études évoquées au début de cette étude bibliographique. Peu de caractérisations de la mise en suspension sont présentées. L'ajout de sel métallique dans de grandes proportions est également connu pour déstabiliser les suspensions colloïdales. Ainsi, même si les NTC sont effectivement désagglomérés en suspension dans l'éthanol, l'ajout du nitrate d'Ag devrait induire leur agglomération. De plus, peu de micrographies montrant la distribution des NTC dans les matériaux densifiés sont présentées. Ces différentes observations remettent en cause le protocole de mélange moléculaire appliqué au cas de l'argent. Toutefois, son postulat de base reste intéressant, c'est pourquoi il sera étudié en prenant compte les différentes remarques.

III. Retour sur l'analyse bibliographique

Dans ce premier chapitre, les différentes thématiques relatives à l'élaboration d'un matériau composite à matrice métallique ayant comme renfort des NTC ont été présentées. Dans les paragraphes suivants, un bref retour sera fait sur les différentes thématiques évoquées tout au long de ce premier chapitre. Ensuite, les différents sujets d'études qui seront traités au cours de cette thèse seront dévoilés.

Tout d'abord la structure et les propriétés NTC ont été exposées. Cette forme allotropique de carbone constitue un renfort particulier pour l'élaboration de matériau CMM de par sa morphologie mais également de par ses propriétés mécanique, thermique et électrique hors du commun. Néanmoins, la quantification précise de ces dernières est complexe comme le témoigne leur variation significative d'un article à l'autre. Au niveau de leur synthèse, il n'est pas possible à ce jour de contrôler parfaitement la configuration des NTC produits (zig-zag, chaise, chiral). Leur tri, après l'étape de synthèse, n'est pas, non plus, industriellement réalisable à ce jour. De plus, les NTC présentent une forte inertie chimique ainsi qu'une forte tendance à l'agglomération. Des étapes de fonctionnalisation doivent être entreprises pour permettre leur désenchevêtrement et leur future incorporation dans une matrice métallique. Toutefois ces dernières peuvent introduire des défauts à la surface des NTC qui seraient préjudiciables vis-à-vis de leurs propriétés intrinsèques. Dans le cadre de cette thèse, il y a donc un réel intérêt de réaliser une étude approfondie sur la mise en suspension de NTC.

Concernant l'élaboration d'un matériau composite, il a été montré que la distribution uniforme des NTC au sein de la matrice est une préoccupation majeure. Plusieurs méthodes de mélange ont été testées ou développées spécifiquement pour le cas des NTC. Les résultats sont relativement contrastés au regard de la distribution des NTC dans la matrice métallique à l'état de poudre ou dans les matériaux densifiés. De plus une diminution des propriétés thermiques et électriques est mesurée dans la grande majorité des matériaux élaborés. Au contraire, de fortes augmentations des propriétés mécaniques ont été constatées. Toutefois, il faut noter que peu d'articles ont pris en compte l'anisotropie des propriétés des NTC et peu se sont penchés sur leur orientation par des étapes de laminage à chaud [158][179] ou d'extrusion [201][202]. En plus des différentes modifications pouvant être apportées aux techniques de mélange faites, l'orientation des NTC pourrait permettre d'obtenir des matériaux aux propriétés thermiques, électriques et mécaniques optimisées.

Fort des connaissances acquises sur les NTC ainsi que sur les procédés permettant leur incorporation dans une matrice métallique, cette thèse est composée de quatre chapitres expérimentaux. L'objectif annoncé de cette thèse consiste à développer des procédés pour améliorer la distribution et l'orientation des NTC dans les matériaux composites à matrice métallique. En effet, l'incertitude sur les propriétés intrinsèques des NTC utilisés et leur mélange toujours complexe fait penser qu'il est plus judicieux de se concentrer aujourd'hui sur la bonne distribution de ces derniers plutôt que sur l'optimisation des interfaces entre le renfort et la matrice. Le désenchevêtrement des NTC en amont de tout mélange étant nécessaire, il a été choisi de consacrer le premier chapitre expérimental à l'étude de la fonctionnalisation et à la mise en suspension des NTC dans un solvant aqueux. Deux types de fonctionnalisation seront étudiés : la fonctionnalisation covalente par traitement acide et la fonctionnalisation non-covalente par

Chapitre 1 : De la découverte des NTC aux matériaux composites Ag/NTC

l'intermédiaire d'un tensioactif. Une fois la mise en suspension des NTC contrôlée, les différentes techniques de mélange mises en place seront présentées dans les deux chapitres suivants. Leur but est de distribuer de façon la plus homogène possible des NTC au sein d'une matrice Ag. Dans le cadre de la thèse CIFRE, ces systèmes ont été développés de façon à ce qu'ils soient industrialisables à court et moyen termes. La première technique, relative à la métallurgie des poudres, utilise des poudres industrielles METALOR®. La deuxième technique traitera de la réduction chimique en solution d'ions Ag en présence de NTC. Elle sera l'objet du quatrième chapitre et permettra de mettre en application les différentes remarques faites sur la technique appelée « molecular level mixing ». Le dernier et cinquième chapitre présentera les propriétés des différents matériaux issus des techniques de mélange. De plus l'ajout d'une étape d'extrusion pour orienter les NTC sera étudiée. En outre, la distribution des NTC dans les matériaux densifiés sera comparée et des conclusions seront tirées sur les deux méthodes développées.

Chapitre 2 :

Étude de la mise en suspension des NTC
par fonctionnalisation covalente
et non-covalente

Dans ce premier chapitre expérimental, la mise en suspension de nanotubes de carbone multi-parois (MWNT) dans un solvant aqueux sera traitée. Comme discuté dans la partie bibliographique, cette étape est nécessaire pour désenchevêtrer les NTC ainsi que pour permettre, à plus forte raison, leur distribution homogène dans les matériaux composites Ag/NTC. L'objectif est ainsi l'obtention d'une suspension stable et la plus concentrée possible en MWNT. Pour ce faire, l'application d'ultrasons et deux types de fonctionnalisation seront étudiées : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non-covalente.

I. Présentation et caractérisation des lots de NTC

Dans ce chapitre, trois lots de MWNT ont été étudiés. Il s'agit de NTC provenant de trois fournisseurs différents : Nanocyl®, US Research Nanomaterials Inc® et Carbon Nanotubes Plus®. Le tableau suivant (cf. Tableau 2) récapitule les caractéristiques de chaque lot d'après les données des fournisseurs :

Fournisseurs	Méthode de synthèse	Pureté (%m. de NTC)	Longueur (µm)	Diamètre extérieur (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
Nanocyl® (NTC1)	CCVD	>90	1-2	9-10	250-300
US Research Nanomaterials® (NTC2)	CCVD	>95	10-30	10-20	>200
Carbon Nanotubes Plus® (NTC3)	CCVD	>98	10-30	10-20	>150

Tableau 2 : Caractéristiques des différents lots de MWNT (données fournisseurs)

Par la suite, les différents lots de NTC (Nanocyl®, Us Research Nanomaterials Inc®, Carbon Nanotubes Plus®) seront appelés NTC1, NTC2 et NTC3 respectivement. D'après les données des fournisseurs, les NTC2 et NTC3 présentent les mêmes caractéristiques morphologiques tandis que les NTC1 sont des MWNT plus courts. Ce choix a été fait pour, d'une part, évaluer la différence de NTC théoriquement semblables, NTC2 et NTC3, et d'autre part juger l'influence de la taille des NTC sur les propriétés macroscopiques finales des matériaux composites élaborés avec ces NTC. Les paragraphes suivants présentent des caractérisations supplémentaires réalisées sur ces trois lots de NTC.

I.1. Analyses microscopiques des lots de NTC

Tout d'abord, des micrographies obtenues par microscopie électronique par balayage (MEB) ont permis de constater que les NTC sont extrêmement enchevêtrés lorsqu'ils sont fournis à l'état de poudres (cf. Figure 40, Figure 41 et Figure 42). Le microscope électronique utilisé est un MEB Tescan® Vega II. Tandis que les agglomérats de NTC présents dans les lots NTC2 et NTC3 sont relativement sphériques, ceux présents dans le lot NTC1 adoptent des formes diverses. Pour le lot NTC1, les agglomérats de NTC semblent moins denses dans le sens où, pour un agglomérat

de même taille, il y aurait moins de NTC enchevêtrés pour le lot NTC1. Visuellement, les NTC1 ont une densité apparente plus faible que les lots NTC2 et NTC3. Les densités apparentes des lots NTC1, NTC2 et NTC3 ont d'ailleurs été mesurées grâce au volumètre PT-SV100C Scott® et sont égales à $0,041 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$, $0,084 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$ et $0,084 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$ respectivement. Pour compléter cette analyse, la distribution granulométrique des différents lots a été également déterminée.

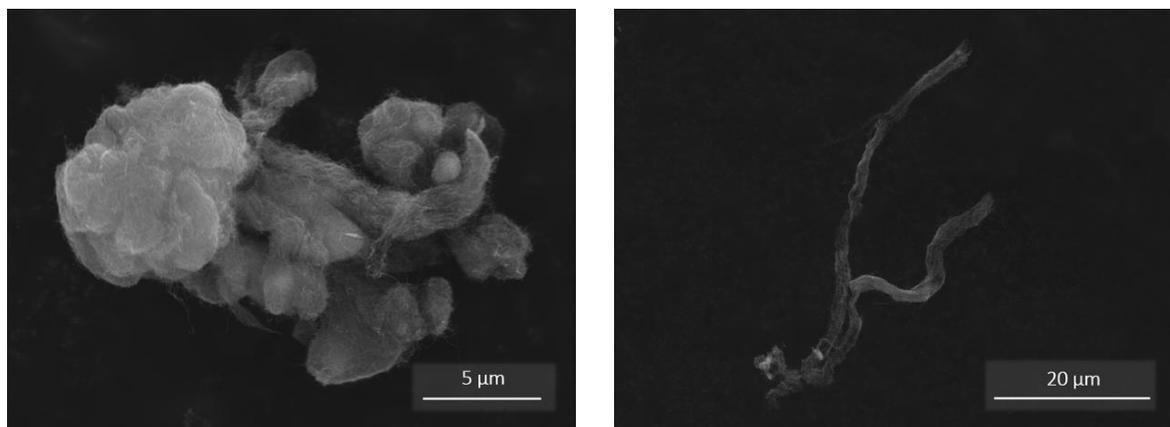


Figure 40 : Micrographies MEB du lot NTC1 (Nanocyl®)

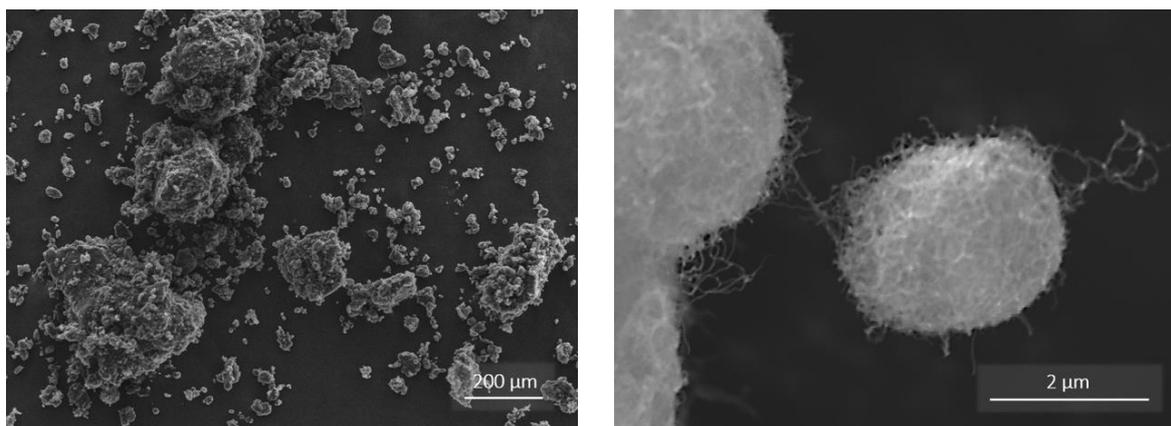


Figure 41 : Micrographies MEB du lot NTC2 (US Research Nanomaterials®)

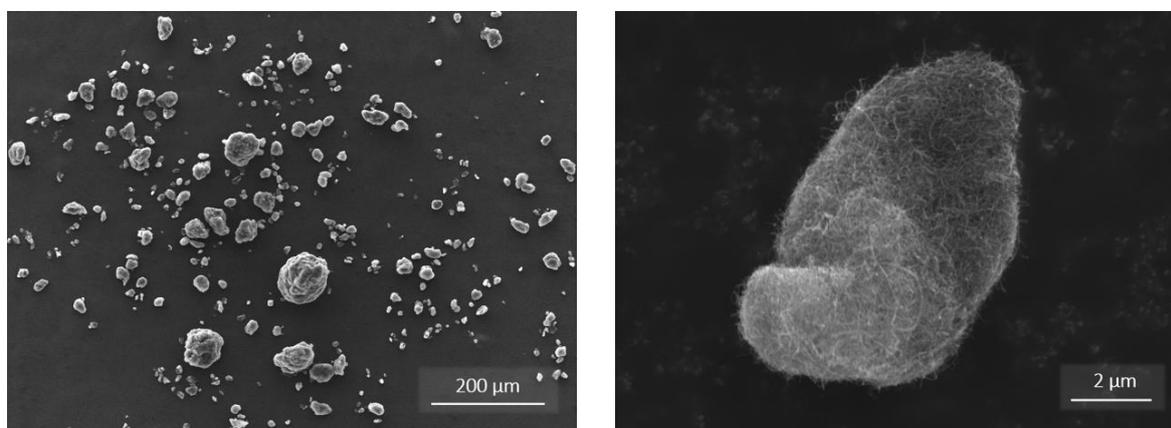


Figure 42 : Micrographies MEB du lot NTC3 (Carbon Nanotubes Plus®)

I.2. Distribution en volume des agglomérats de NTC

Afin de juger de la distribution en tailles des agglomérats de NTC pour les différents lots, une étude de granulométrie par diffraction laser a été réalisée. L'appareil utilisé est un granulomètre Mastersizer2000 (Malvern Panalytical®) et les mesures ont été faites par voie liquide en utilisant un solvant aqueux. Les distributions granulométriques sont présentées ci-dessous (cf. Figure 43). Il s'agit d'une distribution en volume et non en nombre. Les particules sont considérées sphériques. Pour les trois lots de NTC, la médiane de la distribution volumique ($d(0,5)$) se situe aux alentours d'une centaine de micromètre, c'est-à-dire que, dans les poudres de NTC, la moitié du volume total sont des agglomérats ayant un diamètre supérieur à une centaine de micromètre. Ceci est en accord avec les micrographies réalisées. Par conséquent, cette étude démontre l'ampleur de l'agglomération des NTC lorsqu'ils sont fournis à l'état de poudre. Il est ainsi évident que différents traitements devront être mis en œuvre pour désenchevêtrer ces NTC. De légères différences existent entre les lots de NTC au niveau de la distribution en volume des agglomérats de NTC. Elles ne seront pas d'avantage discutées ici.

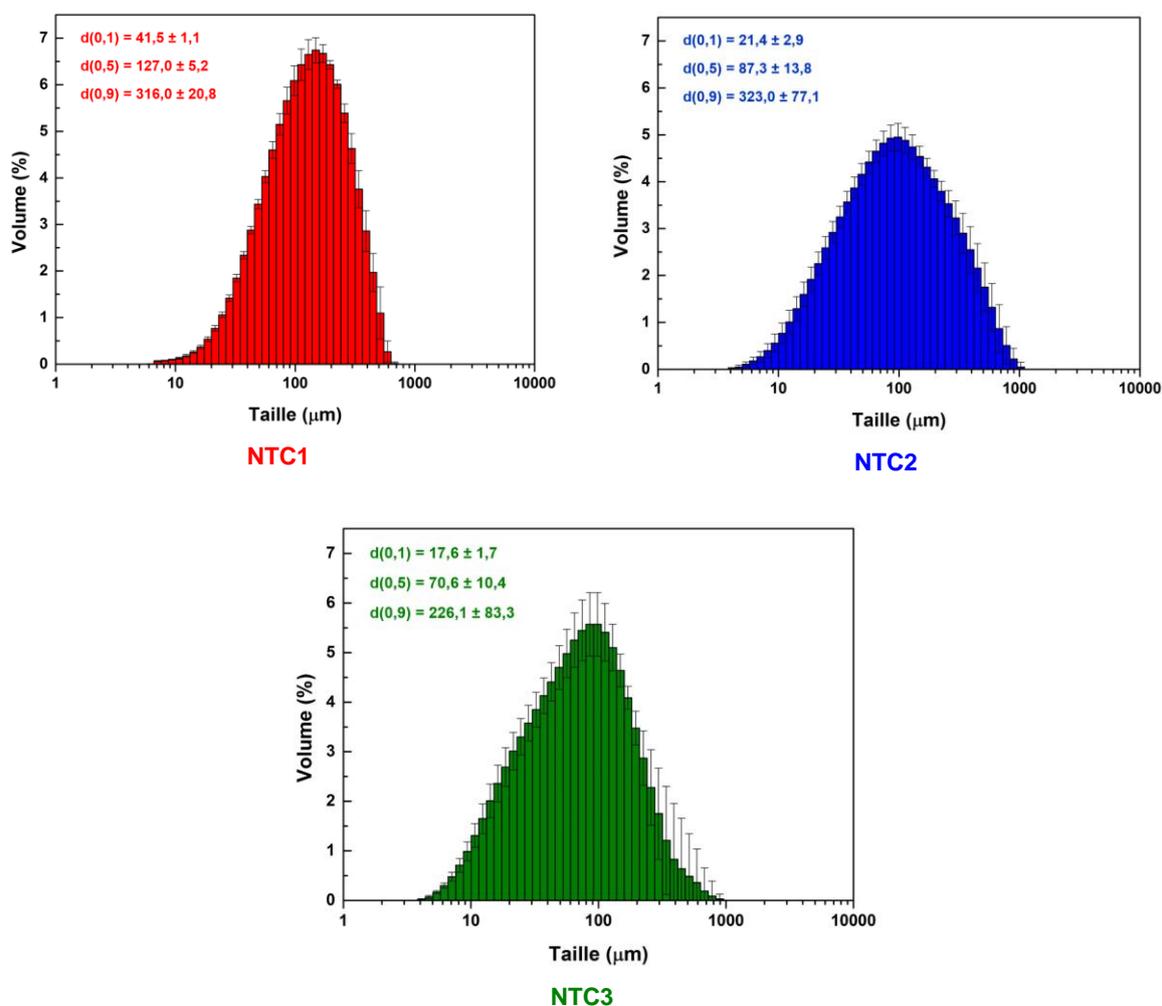


Figure 43 : Distributions granulométriques des lots de NTC

I.3. Analyses thermogravimétriques des lots de NTC

Lors de la mise en forme des matériaux composites Ag/NTC, les NTC sont soumis à différentes températures sous différentes atmosphères. Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été menées afin d'analyser la stabilité des NTC en fonction de la température et de l'atmosphère. Les ATG présentées ci-dessous (cf. Figure 44) ont été faites pour les trois lots de NTC sous air et sous argon avec une vitesse de montée en température égale 5 °C/min. Sous air, les NTC se calcinent en CO₂ ou en CO pour des températures comprises entre 500 et 650 °C ce qui correspond à une perte de masse au niveau de l'échantillon de 80 % à 100 %. Les résidus sont essentiellement les catalyseurs métalliques utilisés lors de la synthèse de NTC. Le lot NTC1 présente une quantité d'impuretés plus importante que les deux autres lots de NTC. De plus, cette quantité d'impuretés est plus importante qu'annoncée par le fournisseur puisqu'elle représente 20 % de la masse totale d'après l'analyse réalisée. Sous argon, les NTC sont plus stables en température puisque la perte de masse est inférieure à 6 % même pour des températures de l'ordre de 800 °C. Sous argon, la pression partielle d'oxygène est faible et les NTC ne s'oxydent pas en CO₂ ou en CO. Ces analyses thermiques sont prises en compte, plus tard dans ce manuscrit, pour établir les différents traitements thermiques pour la mise en forme des matériaux composites Ag/NTC.

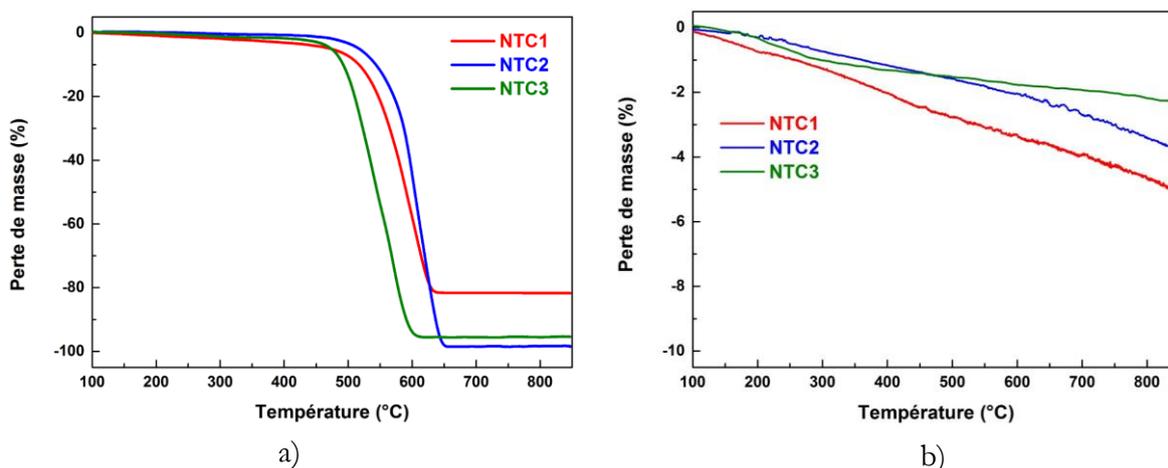


Figure 44 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min) des trois lots de NTC
a) sous air b) sous argon

I.4. Caractérisations de la structure des NTC

L'étude des NTC par spectroscopie Raman est récurrente et expliquée en détails dans la littérature [203][204]. Il s'agit d'une technique de caractérisation non destructive qui permet de sonder différents modes de vibrations propres à un réseau cristallin ou à une molécule. Dans le cas des NTC, cette technique de spectroscopie permet de juger de leur qualité en recueillant des informations sur la présence de défauts structuraux. Les principaux pics analysés sont les pics D ($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\approx 1587 \text{ cm}^{-1}$) et D' ($\approx 1618 \text{ cm}^{-1}$). Dans le cas du graphène, le pic G provient d'un mode de vibration impliquant des atomes sp² dans le plan. Ce même pic représente également ces vibrations dans le cas de MWNT et est représentatif d'une structure parfaite des atomes de carbone sp². Les pics D et D' peuvent être expliqués par la théorie de la double résonance. Ces deux modes de vibration sont uniquement activés par la présence de défauts. Leur intensité

témoigne du niveau de désordre dans la structure des MWNT. Ainsi, les intensités relatives des pics G, D et D' permettent de juger la qualité de la structure des NTC.

Les spectres Raman ont été recueillis entre 800 et 2000 cm^{-1} avec un laser ayant une longueur d'onde de 633 nm. Par échantillon, quatre zones d'analyse de 50 μm de diamètre ont été sondées au minimum. Pour chaque analyse, quinze expositions de dix secondes ont été réalisées. L'ajustement de ces spectres est fait avec trois fonctions Lorentzienne représentant les pics G, D et D' et deux fonctions gaussiennes représentatives des pics D'' ($\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$) et I ($\approx 1170 \text{ cm}^{-1}$). Ces deux derniers pics sont caractéristiques du désordre du réseau graphitique et de la présence de carbone amorphe respectivement [205][206]. Plus précisément, les ajustements se sont faits selon la procédure décrite par Vallerot et al. [207]. Le calcul des rapports d'intensité I_D/I_G et $(I_D+I_{D'})/I_G$ permettra d'évaluer les défauts présents dans les lots de NTC initiaux.

Ci-dessous (cf. Figure 45, Figure 46 et Figure 47), les spectres Raman des trois lots de NTC sont présentés. Bien qu'aucun traitement n'ait été réalisé, plusieurs différences sont constatées. Tout d'abord, l'intensité du pic G varie significativement d'un lot de NTC à l'autre. Le tableau ci-dessous résume les rapports d'intensité calculés (I_D/I_G et $(I_D+I_{D'})/I_G$) pour chaque lot (cf. Tableau 3). Plus le rapport est élevé, plus il y a de défauts structuraux. Ainsi, le lot NTC1 aurait le plus de défauts structuraux tandis que le lot NTC3 en aurait le moins. Ces défauts pourraient provenir des NTC mais également des différentes impuretés annoncées par les fournisseurs issues de la synthèse des NTC. En plus d'avoir la pureté la plus faible, les NTC1 sont également les NTC les plus courts. Or, il faut savoir que la concentration de défauts est plus importante aux extrémités des NTC, c'est pourquoi les NTC1 sont susceptibles de contenir plus de défauts. De plus, l'intensité plus importante du pic I pour le lot NTC1 indique une présence de carbone amorphe plus importante initialement que dans les autres lots. Ceci concorde avec les données du fournisseur puisque la pureté des NTC1 est annoncée seulement supérieure à 90 %m. (NTC2 > 95 %m., NTC3 > 98 %m.). L'évolution relative de ces différents pics en fonction du traitement sera étudiée attentivement par la suite.

Cette première série de caractérisation a permis de mettre en évidence des différences entre les trois lots de NTC. Tout d'abord, leur état d'agglomération est conséquent et les distributions en volume des agglomérats sont similaires d'un lot à l'autre. De plus, leur stabilité en température a été évaluée sous air et sous argon. Pour finir, la hiérarchie suivante semble exister au regard de la pureté, annoncée par les fournisseurs, des lots de NTC et de leur qualité évaluée par spectroscopie Raman : NTC3 > NTC2 > NTC1. Ces données seront prises en compte dans la suite des expériences.

	NTC1	NTC2	NTC3
I_D/I_G	$2,28 \pm 0,17$	$1,93 \pm 0,10$	$1,69 \pm 0,12$
$(I_D+I_{D'})/I_G$	$3,27 \pm 0,17$	$2,50 \pm 0,10$	$2,48 \pm 0,12$

Tableau 3 : Rapports d'intensité des pics G, D et D' des différents lots de NTC

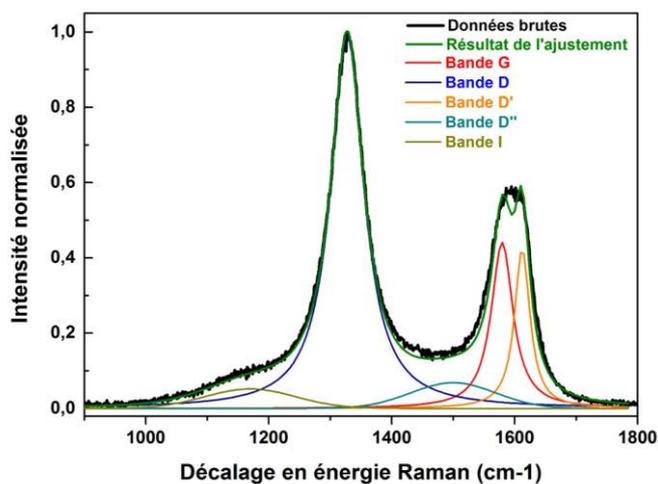


Figure 45 : Spectre Raman des NTC1 (Nanocyl®) sans traitement

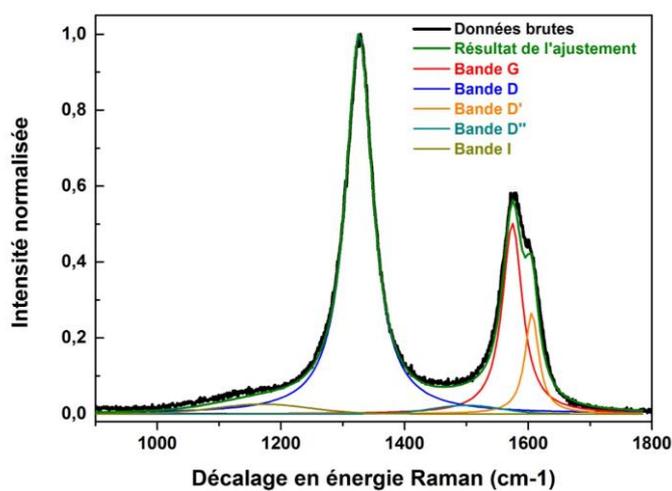


Figure 46 : Spectre Raman des NTC2 (Us Research Nanomaterials®) sans traitement

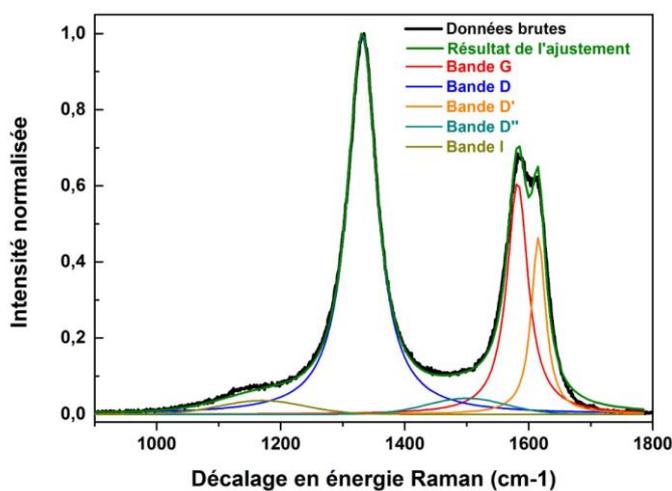


Figure 47 : Spectre Raman des NTC3 (CNPlus®) sans traitement

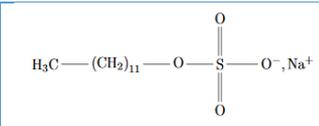
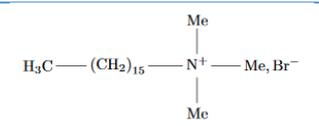
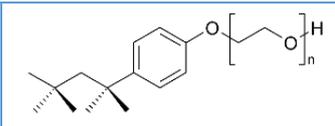
II. Étude de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation non-covalente

Les premiers résultats, présentés ci-dessous, traitent de la fonctionnalisation non-covalente des NTC via l'utilisation d'un tensioactif. Une attention particulière a été portée sur la proportion relative de NTC et de tensioactif dans la suspension, sur la différence entre trois lots de MWNT et finalement entre les trois tensioactifs utilisés.

II.1. Protocole expérimental

II.1.1. Tensioactifs utilisés

Dans le cadre de cette thèse, les espèces utilisées pour la fonctionnalisation non-covalente des NTC sont des tensioactifs. Les trois tensioactifs qui ont été choisis sont un tensioactif anionique (SDS), un cationique (CTAB) et un non-ionique (Triton X-100). Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau ci-dessous. Le SDS est le tensioactif le plus largement utilisé dans la littérature. L'objectif est d'évaluer dans quelle mesure la nature du tensioactif a une influence sur la mise en suspension des MWNT.

			
Formule brute	C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	C ₁₉ H ₄₂ BrN	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₉₋₁₀ OH
Nom	Sodium dodécyl sulfate (SDS) - anionique	Cétrimonium bromure (CTAB) - cationique	Triton X-100 - non ionique
HLB à 20 °C	40	18	13.5
CMC à 25 °C	7 - 10 mM (2 - 2,9 g/L)	1 mM (0,35 g/L)	0,2 - 0,9 mM (0,12 - 0,56 g/L)
Masse molaire	288,38 g/mol	346,46 g/mol	624,82 g/mol

HLB : Equilibre hydrophile/lipophile (Hydrophilic-Lipophilic Balance)

CMC : Concentration micellaire critique

Tableau 4 : Caractéristiques des différents tensioactifs utilisés

II.1.2. Protocole de mise en suspension

Pour la mise en suspension des MWNT par fonctionnalisation non-covalente, le protocole expérimental suivant a été mis en place. Toutes les expériences ont été réalisées dans 75 mL d'eau distillée et dans des béchers de même forme et contenance. L'intérêt de l'étude étant de faire varier la concentration relative des NTC et des tensioactifs, le choix a été fait de garder la concentration de NTC constante et de faire varier uniquement la concentration de tensioactif en solution. En fonction de la concentration en tensioactif voulue, une certaine masse de tensioactif est pesée et dissoute dans un premier volume d'eau distillée. Ensuite 750 mg de NTC sont pesés puis rajoutés à la solution d'eau distillée et de tensioactif. Un dernier volume d'eau est alors rajouté pour obtenir un volume total de 75 mL. De cette façon, la concentration initiale de NTC est égale à 10 mg/mL tandis que la concentration initiale de tensioactif peut varier de 0 à 20 mg/mL en fonction de l'expérience (Figure 48).

Ensuite, toutes les solutions ont été soumises aux ultrasons pendant 1h avec des temps actifs de 0,1s et inactifs de 0,9s. Les ultrasons ont été appliqués via un homogénéisateur à ultrasons (ou sonificateur) Bandelin Sonopuls® (Figure 49). La fréquence de l'appareil est de 20 kHz, l'amplitude est fixée à 50 % et la puissance maximum délivrée est égale à 200 W. Les solutions récupérées sont ensuite centrifugées à 2680 G pendant cinq minutes. Cette étape de centrifugation permet de séparer les NTC désagglomérés en suspension des NTC toujours agglomérés. En effet les agglomérats de NTC présentent une tendance plus marquée à la sédimentation. Cette technique est récurrente dans la littérature [122][123][132][134][138]. De cette manière, les surnageants récupérés contiennent uniquement des NTC individualisés et stables en suspension. Ce sont ces surnageants qui sont analysés. Par la suite, les suspensions obtenues seront appelées par le numéro du lot de NTC, le tensioactif utilisé ainsi que par le ratio massique « tensioactif/NTC » initial. Par exemple, l'appellation NTC2SDS(1) désigne une suspension de NTC provenant du fournisseur Us Research Nanomaterials Inc® et contenant initialement 10 mg/mL de NTC et 10 mg/mL de SDS.

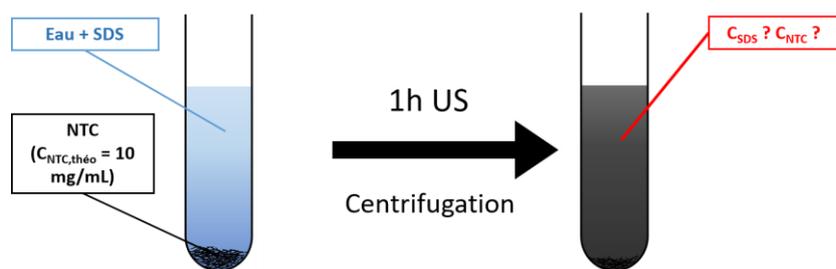


Figure 48 : Protocole de mise en suspension des NTC



Figure 49 : Sonificateur Bandelin Sonopuls®

II.2. Analyse de la stabilité de la suspension de NTC

II.2.1. Observations expérimentales

Dans un premier temps, plusieurs expériences ont été réalisées afin de vérifier les paramètres fixés par le protocole. Ces expériences ont permis de visualiser l'apport du traitement ultrasons, du tensioactif ainsi que l'influence du solvant (Figure 50 et Figure 51). Le tensioactif utilisé pour ces expériences est le SDS. Sa concentration est égale 10 mg/mL. Les observations ont été faites trois jours après l'application des ultrasons puis après l'étape de centrifugation. Les mélanges dits « sans ultrasons » ont été faits par agitation mécanique à 500 rpm pendant une heure. La présence d'un surnageant opaque après l'étape de centrifugation témoigne du caractère « stable » d'une suspension donnée.

Tout d'abord, l'application d'ultrasons permet la désagglomération des NTC. Dans le cas des expériences sans tensioactif, le volume bien plus conséquent qu'occupent les NTC ayant subi une heure d'ultrasons témoigne de l'impact des ultrasons sur les NTC (Figure 50). L'application des ultrasons permet effectivement de briser les agglomérats de NTC sans pour autant empêcher leur ré-agglomération et leur sédimentation par la suite. Lors de la centrifugation, la force centrifuge repousse les agglomérats de NTC au fond du tube de centrifugation (Figure 51). De plus, les deux

Chapitre 2 : Étude de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation

expériences faites avec du tensioactif présent en solution témoignent du fait que la mise en suspension des NTC est uniquement possible grâce à l'application des ultrasons. En effet, en l'absence d'ultrasons, la seule présence de tensioactif n'est pas suffisante pour l'obtention d'une suspension stable. Comme mentionné dans la partie bibliographique, la fonctionnalisation non-covalente doit se faire conjointement à l'application d'ultrasons.

Une dernière expérience a également été menée pour juger de l'influence du solvant vis-à-vis de la mise en suspension de NTC. Plusieurs auteurs utilisent l'éthanol comme solvant [182][184][195]–[198]. Toutefois, les expériences menées, suivant le protocole établi, indiquent que l'éthanol n'est pas un solvant adéquat pour la mise en suspension des NTC. Que ce soit avant ou après l'étape de centrifugation, les NTC ne sont pas stables en suspension. L'eau distillée est l'unique solvant qui sera utilisé dans la suite de cette étude.

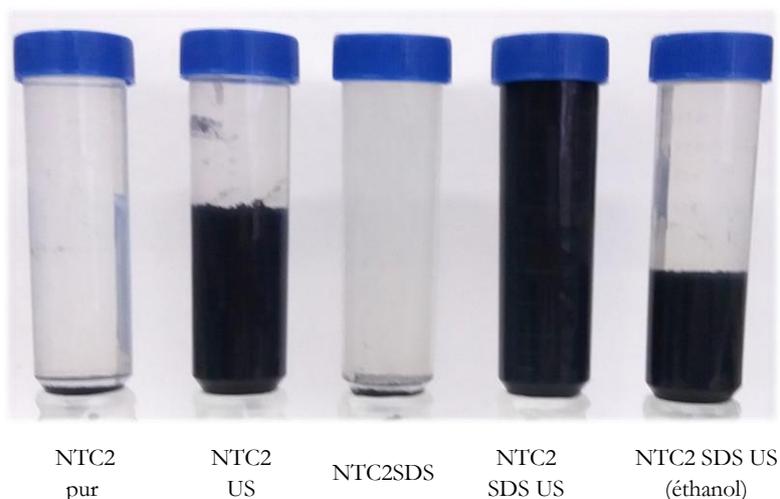


Figure 50 : Photographies des suspensions 3 jours après le traitement sous ultrasons

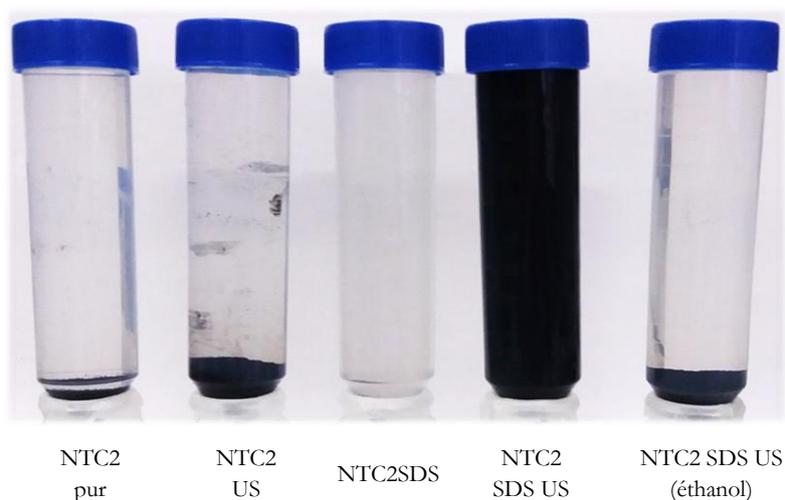


Figure 51 Photographies des suspensions après l'étape de centrifugation

II.2.2. Désagglomération des NTC au niveau microscopique

A l'échelle macroscopique, les NTC sont stables en suspension dans le cas des suspensions faites avec le SDS et l'application des ultrasons. Toutefois, les suspensions obtenues étant très concentrées en NTC, il est nécessaire de s'assurer que les NTC soient bien désagglomérés en suspension. Pour cela, des analyses microscopiques ont été faites par MEB et par MET (JEOL JEM-1400 série, 120 kV). Pour les analyses par MEB, des gouttes de la suspension ont été plus ou moins diluées puis séchées sur des plots d'analyse polis miroir. Les micrographies sont présentées ci-dessous (cf. Figure 52). Les échantillons ont été préparés d'une manière similaire pour les analyses par MET, c'est-à-dire en faisant sécher une goutte de la suspension sur une grille MET avec voile carbone.

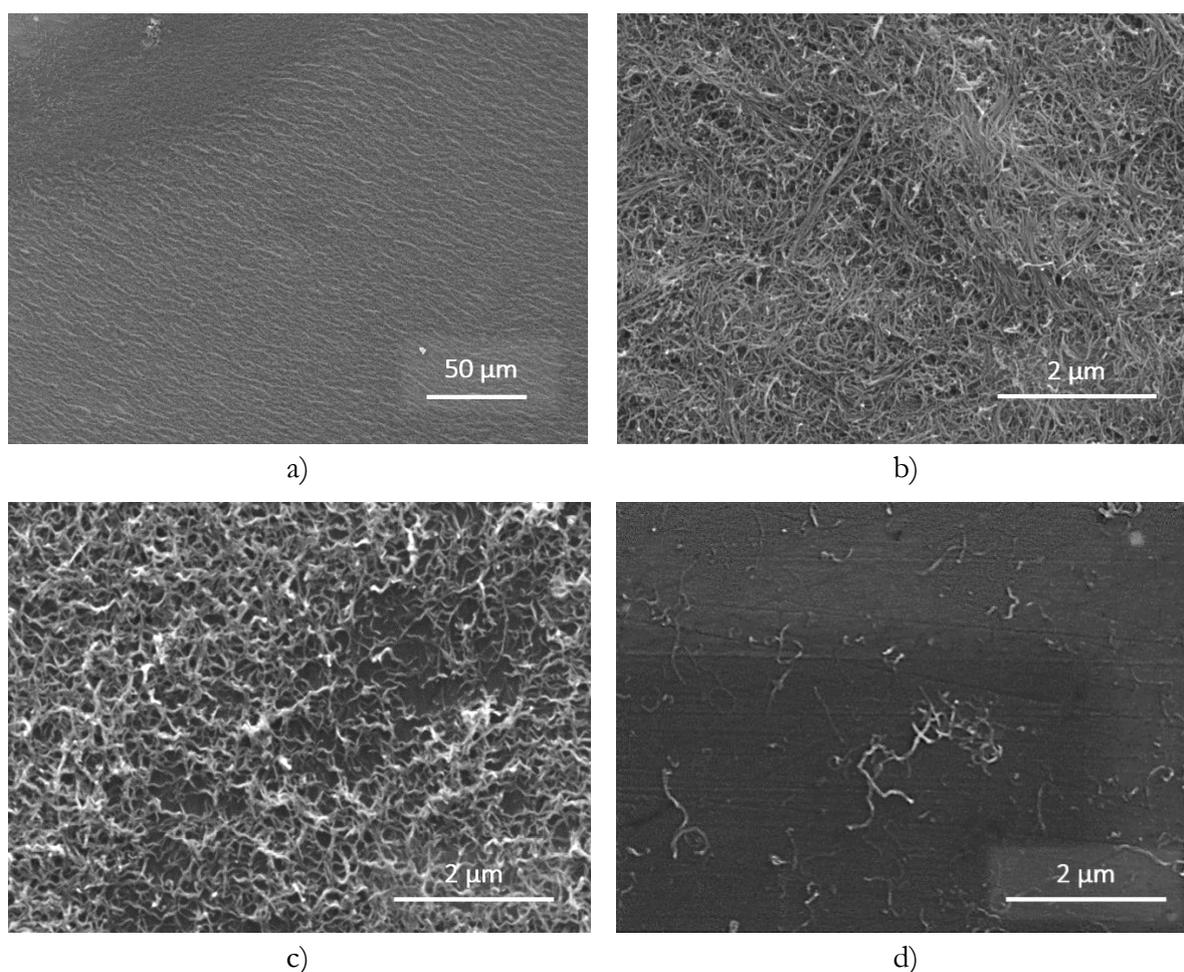


Figure 52 : Micrographies MEB des suspensions NTC2SDS(1) non diluées (a-b) puis diluées d'une facteur 10 et 50 (c-d respectivement)

Tout d'abord, le fait de faire sécher une goutte d'un certain volume sur un support peut être une source d'erreur d'interprétation. Lors du séchage de la goutte, différentes hétérogénéités apparaissent du fait des mécanismes mis en jeu. Ces derniers font l'objet de nombreuses recherches dans le cadre de la formation de films. Van der Kooij et al. [208] décomposent en trois différentes étapes le séchage d'une suspension dans le cas d'une suspension de polymères déformables (Figure 53). Ces différentes considérations seront approfondies dans le chapitre trois. Néanmoins, ces dernières doivent être prises en compte pour l'interprétation des micrographies obtenues. Lors du

séchage de la suspension, le volume de solvant diminue et la concentration en NTC en suspension augmente. En fonction de la concentration en NTC en suspension avant séchage, les NTC s'empilent plus ou moins sur le plot d'analyse comme le décrit l'étape I de la Figure 53.

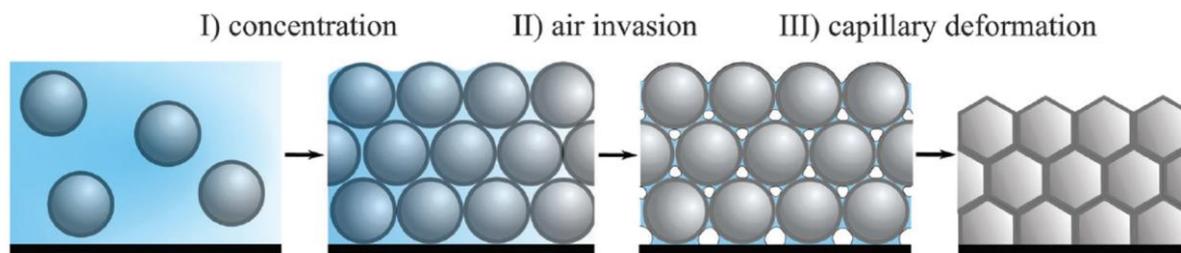


Figure 53 : Schémas des trois étapes de séchage d'une suspension de particules déformables [208]

Initialement les NTC sont présents sous la forme d'agglomérats dans lesquels les NTC sont enchevêtrés. Le protocole de mise en suspension permet de défaire ces agglomérats. Une fois la suspension séchée, un film de NTC est observable au MEB (cf. Figure 52 a- b). Plus aucun agglomérat n'est observable à ce stade. L'analyse de cette suspension diluée révèle que les NTC sont effectivement désagglomérés (cf. Figure 52 c-d). Pour les échantillons non dilués, les NTC étant concentrés dans la suspension, ils se superposent les uns sur les autres lors du séchage.

Des études réalisées par MET ont permis de mettre en évidence la présence de tensioactif à la surface des NTC. Les micrographies sont présentées Figure 54. Le SDS, qui est une espèce organique, se décompose thermiquement sous le faisceau d'électrons (cf. Figure 54 a-c). Néanmoins le tensioactif semble se trouver autour des NTC avant sa décomposition. L'utilisation d'un porte échantillon refroidi à l'azote liquide serait un moyen de ralentir la décomposition du SDS. Toute interprétation à partir de ces micrographies doit en plus être faite avec précaution du fait que les micrographies s'effectuent sur une goutte séchée et non sur les NTC en suspension. Des NTC individualisés ont été observés (cf. Figure 54 d-e) mais aucune analyse statistique de la taille des NTC n'a été réalisée. Toutefois, la taille des NTC semble être significativement impactée par l'application des ultrasons. La taille des deux NTC analysés est de l'ordre d'un micromètre tandis que la longueur annoncée par le fournisseur est de l'ordre de 10-30 μm . Il s'agit d'observations déjà réalisées dans la littérature (cf. p36).

Pour résumer, les observations expérimentales couplées à des analyses microscopiques ont permis de confirmer l'obtention d'une suspension stable de NTC désagglomérés pour le protocole mis en place. Il s'agit du protocole qui sera suivi pour la suite des expériences. Toutefois, la concentration initiale des NTC, la durée d'applications des ultrasons, la proportion relative du tensioactif et des NTC sont autant de paramètres qui doivent être optimisés. Le but à atteindre étant l'élaboration d'un matériau composite Ag/NTC, l'étude s'est uniquement concentrée sur l'optimisation de la concentration de tensioactif en solution dans le cadre de cette thèse. En effet, le tensioactif est un polluant organique dont la présence devra être minimisée dans les futurs matériaux composites.

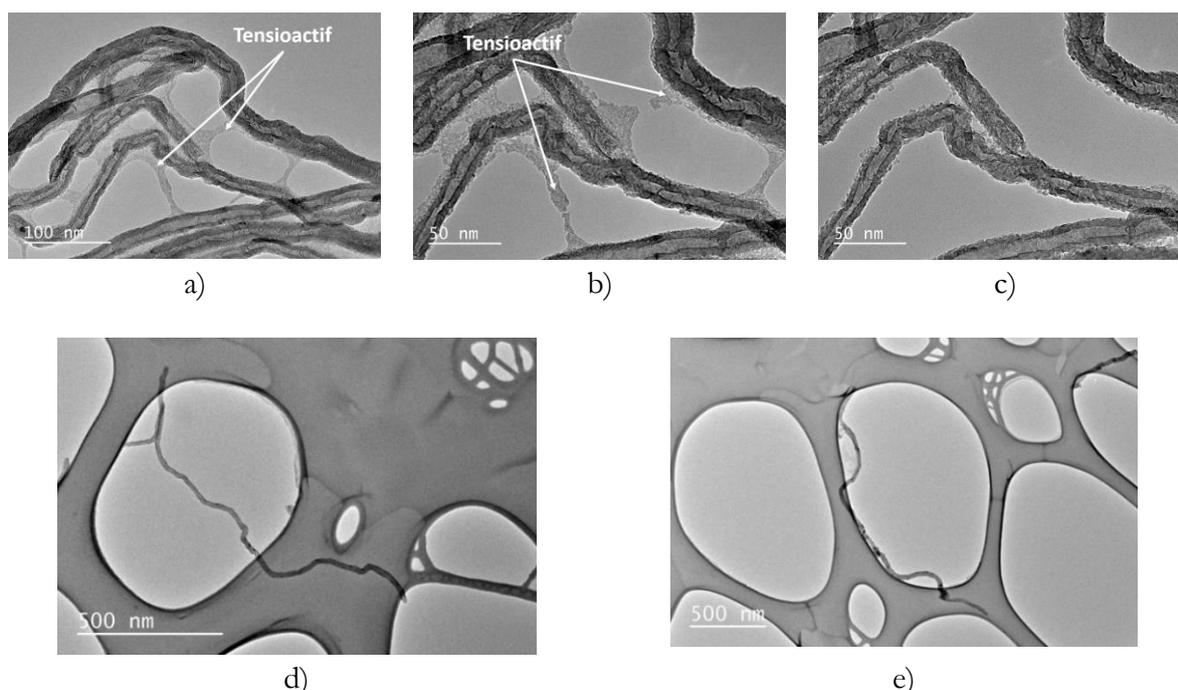


Figure 54 : Décomposition du SDS sous le faisceau d'électron du microscope (a-c) et NTC individualisés issus de la mise en suspension des NTC2 (d-e)

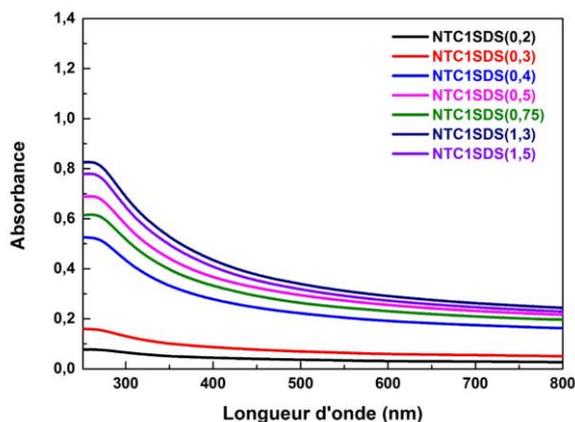
II.3. Optimisation de la quantité de tensioactif

Pour un lot de NTC et un tensioactif donné, l'influence de la concentration en tensioactif est étudiée. D'une part, les trois lots de NTC (NTC1, NTC2 et NTC3) sont mis en suspension avec un même tensioactif : le sodium dodécyl sulfate (SDS). D'autre part, deux autres tensioactifs ont été utilisés pour la mise en suspension des NTC2 : le cétrimonium bromure (CTAB) et le Triton X-100. L'objectif est de déterminer le meilleur compromis entre une suspension fortement concentrée en NTC et le moins possible en tensioactif.

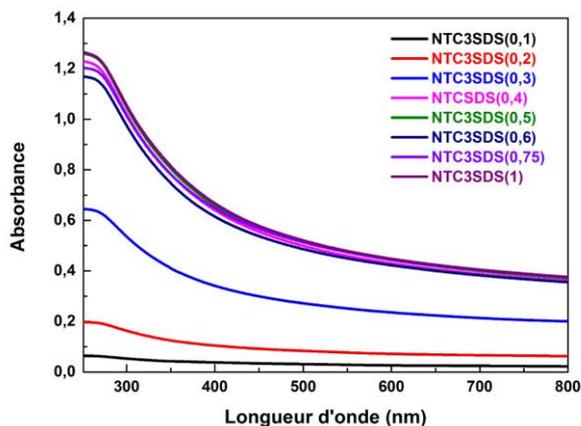
II.3.1. Évaluation de la concentration de NTC en suspension par spectroscopie UV-Vis

Comme montré dans la partie bibliographique, la spectroscopie UV-Vis est une technique récurrente pour caractériser les suspensions de NTC. Plus généralement utilisée pour optimiser le temps d'application ultrasons et démontrer la désagglomération des NTC en solution, elle peut également permettre d'évaluer la concentration des NTC stables en suspension grâce à la mesure de l'absorbance d'une suspension donnée. Les spectres qui montrent l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde sont présentés Figure 55. Il a été vérifié expérimentalement que les tensioactifs utilisés n'étaient pas actifs dans le domaine UV-Vis étudié (300-800 nm). Les mesures ont été faites avec un spectromètre Varian® Cary 5000 sur des cuves de 10 mm d'épaisseur et en prenant l'eau distillée comme référence. Pour les différentes mesures, les solutions ont dû être diluées d'un facteur plus ou moins important afin que l'absorbance mesurée soit inférieure à 1,5. Plusieurs essais ont été faits afin de déterminer le facteur de dilution adéquat pour chaque série de suspension. Les lots de NTC 1, 2 et 3 ont été dilués d'un facteur 100, 500 et 1000 respectivement. Cela témoigne de la concentration plus élevée des suspensions faites à partir des NTC du lot n°3

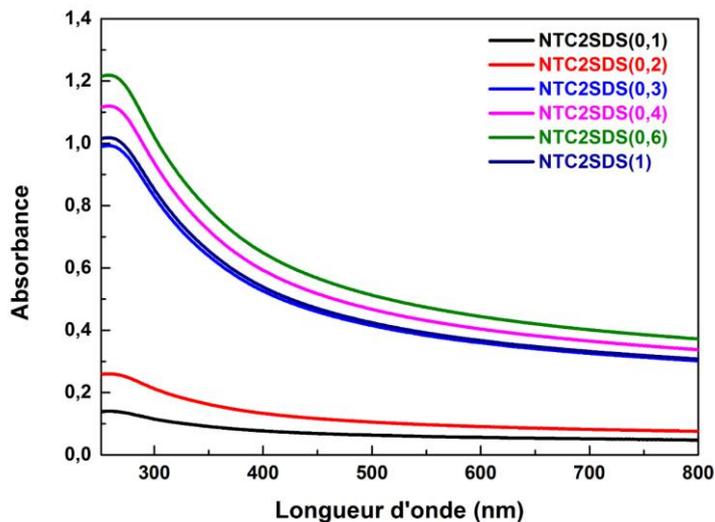
par rapport au lot n°2. Ces dernières sont plus concentrées que les suspensions faites à partir du lot n°1.



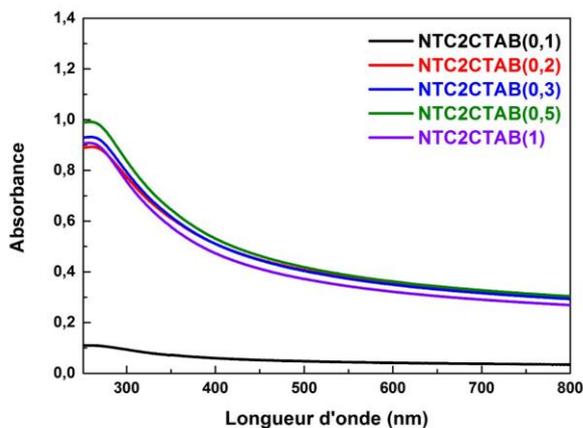
a) NTC1SDS (dilué x100)



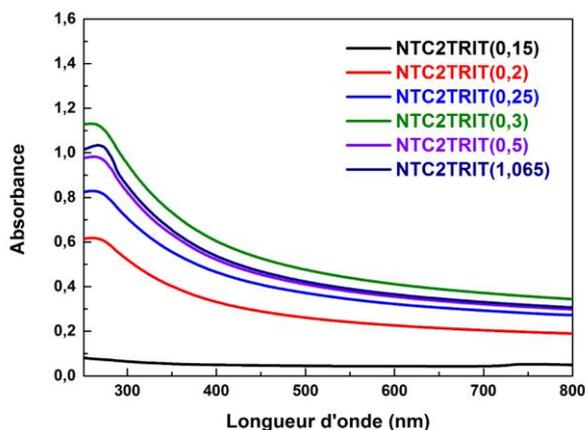
b) NTC3SDS (dilué x1000)



c) NTC2SDS (dilué x500)



d) NTC2CTAB (dilué x500)



e) NTC2TRIT (dilué x500)

Figure 55 : Évolution de l'absorbance des suspensions de NTC en fonction de la longueur d'onde et du rapport initial de concentration tensioactif/NTC

Chapitre 2 : Étude de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation

Tout d'abord, il faut noter que les évolutions de l'absorbance sont similaires à celles rencontrées dans la littérature [129][139]. En ce qui concerne l'évolution de l'absorbance en fonction du rapport de concentration initial tensioactif/NTC, l'absorbance des suspensions n'augmente plus à partir d'une certaine concentration en tensioactif introduite avant l'application des ultrasons. En prenant en compte la variabilité expérimentale, l'absorbance est constante pour des rapports de concentration de SDS/NTC proches de 0,5, 0,3 et 0,4 pour les lots 1, 2 et 3 respectivement. La même analyse a été faite sur le lot n°2 mis en suspension avec différents tensioactifs. Le maximum d'absorbance est mesuré pour des rapports tensioactif/NTC proches de 0,2, 0,3 et 0,25 pour le CTAB, le SDS et le Triton X-100 respectivement. Pour ces deux cas, les mesures effectuées montrent qu'il existe une concentration seuil de tensioactif à partir de laquelle la concentration de NTC stables en suspension n'augmente plus.

Connaissant les facteurs de dilution utilisés et la loi de Beer-Lambert (Équation 4), une comparaison des trois lots a été réalisée. En effet, toutes les mesures ont été faites utilisant la même cuve, la longueur du trajet optique est ainsi la même. En supposant que les coefficients d'adsorption molaire soient les mêmes d'un lot de NTC à l'autre, le rapport des absorbances maximales doit permettre de déterminer un rapport des concentrations maximales atteignables pour les différents lots de NTC.

$$A = \varepsilon * l * C_{NTC}$$

A : Absorbance (sans unité)

ε : Coefficient d'absorption molaire (cm²/mg)

l : Longueur du trajet optique (cm)

C : Concentration de la solution (mg/cm³)

Équation 4 : Loi de Beer-Lambert

Ainsi, en moyennant les valeurs d'absorbance obtenues pour des rapports tensioactifs/NTC supérieurs ou égaux à la valeur seuil, les rapports de concentrations maximales sont calculés. Ils le sont pour chaque longueur d'onde puis moyennés, tels que :

$$\frac{C_{NTC3-SDS,max}}{C_{NTC2-SDS,max}} = 2,19 \pm 0,29$$

$$\frac{C_{NTC2-SDS,max}}{C_{NTC1-SDS,max}} = 7,64 \pm 0,65$$

$$\frac{C_{NTC2-CTAB,max}}{C_{NTC2-SDS,max}} = 0,86 \pm 0,14$$

$$\frac{C_{NTC2-TRIT,max}}{C_{NTC2-SDS,max}} = 0,95 \pm 0,17$$

D'après ces rapports, la concentration maximale de NTC pour les suspensions NTC3-SDS est environ le double de celle obtenue pour les suspensions NTC2-SDS, elle-même environ huit fois supérieure à celle des suspensions NTC1-SDS. En fonction du tensioactif utilisé, il n'y a pas de différence significative vis-à-vis de la concentration maximale atteignable pour les suspensions faites avec le lot NTC2 puisque les rapports sont proches de 1. Pour le moment, seulement des rapports de concentrations sont présentés. La véritable concentration de chaque suspension est vérifiée par une autre méthode. Les valeurs obtenues par cette autre méthode permettront de calculer le coefficient d'extinction molaire utilisé dans la loi de Beer-Lambert. Les résultats obtenus seront comparés aux valeurs avancées dans la littérature.

II.3.2. Détermination de la masse des particules en suspension

Une méthode simple pour déterminer la concentration des particules solides en suspension est présentée dans ce paragraphe. Le milieu de suspension étant aqueux, il est possible d'évaporer le solvant et de récupérer les particules solides en suspension. Après centrifugation, un volume précis du surnageant est prélevé puis séché à l'étuve dans des capsules d'évaporation en porcelaine (Figure 56). Les pesées de ces capsules vides puis après séchage permettent de déduire la concentration totale en NTC et en tensioactif dans le volume de surnageant prélevé. Ainsi, l'évolution de cette concentration totale en fonction du rapport initial de concentration tensioactif/NTC a été tracée pour les différentes gammes réalisées (Figure 57 et Figure 58). Les volumes séchés pour chaque expérience sont aux alentours de 40 mL. Trois mesures au minimum ont été réalisées pour chaque point. Les incertitudes affichées représentent les écarts type calculés sur ces 3 mesures.

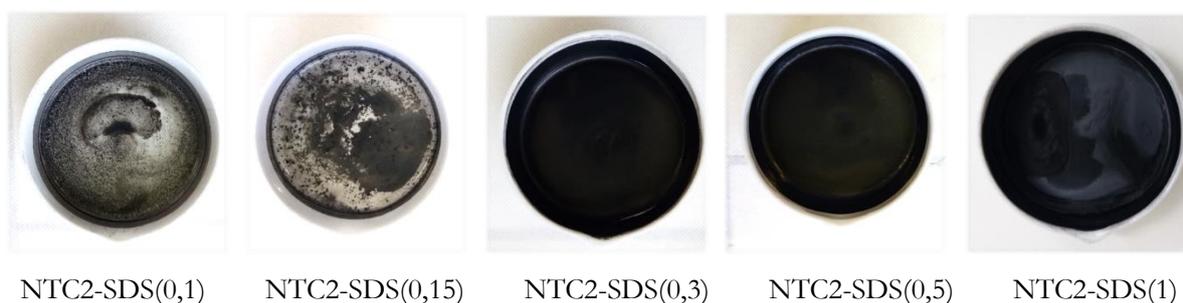


Figure 56 : Particules récupérées après séchage en fonction du rapport SDS/NTC2

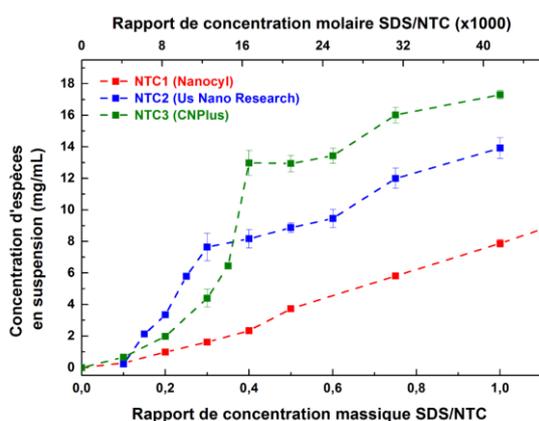


Figure 57 : Évolution de la concentration d'espèces en suspension en fonction du rapport initial de concentration SDS/NTC

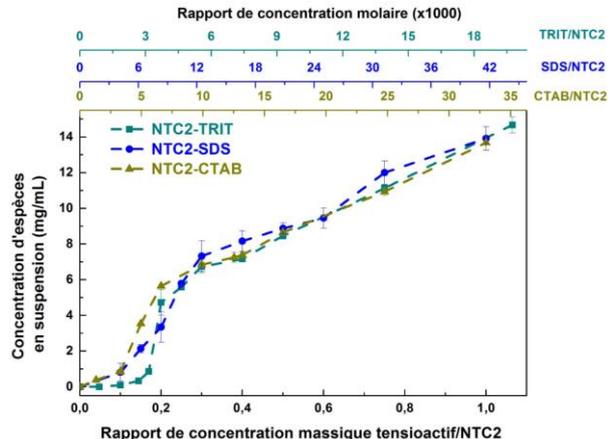


Figure 58 : Évolution de la concentration d'espèces en suspension en fonction du rapport initial de concentration tensioactifs/NTC2

Que ce soit en fonction du lot de MWNT (cf. Figure 57) ou en fonction du tensioactif utilisé (cf. Figure 58), des phénomènes semblables à ceux observés par spectroscopie UV-Vis sont constatés. D'une part, des rapports seuils existent à partir desquels l'augmentation de la concentration d'espèces récupérées après séchage est plus faible. Ce rapport seuil est difficile à déterminer pour le lot NTC1. Il semble être proche de 0,3 et 0,4 pour les lots NTC2 et NTC3 mis en suspension grâce au SDS respectivement. Dans le cas du lot NTC2 mis en suspension grâce au

Triton X-100 et au CTAB, ce rapport est voisin de 0,2. Ces rapports seuils correspondent à ceux déterminés par spectroscopie UV-Vis.

D'autre part, les mêmes hiérarchies que celles établies par spectroscopie UV-Vis sont observables à partir des courbes tracées. Les suspensions NTC3-SDS sont en effet plus concentrées que les suspensions NTC2-SDS, elles-mêmes plus concentrées que les suspensions NTC1-SDS. En fonction de la nature du tensioactif, les suspensions semblent avoir la même concentration. Néanmoins, l'augmentation de cette concentration est plus ou moins abrupte au niveau de la valeur seuil (cf. Figure 59). Elle est progressive dans le cas des suspensions NTC2-SDS et NTC2-CTAB tandis qu'elle est abrupte dans les cas des suspensions NTC2-TRIT. Le Triton X-100, qui est un tensioactif non-ionique, ne s'ionise pas dans l'eau par définition. Ainsi, l'adsorption de ces molécules à la surface des NTC ne peuvent induire que des phénomènes de répulsions stériques entre les NTC. Une concentration seuil doit alors être atteinte pour que la répulsion stérique devienne supérieure à l'attraction causée par les forces de Van der Waals. En d'autres termes, il faudrait qu'une quantité suffisante de tensioactif soit adsorbée à la surface des NTC pour que les NTC ne puissent pas s'approcher suffisamment et s'agglomérer sous l'action des forces de Van der Waals. Dans le cas des tensioactifs ioniques, la surface des NTC acquiert une charge électronique dès l'absorption des premières molécules de tensioactifs. Les répulsions électrostatiques, liées à la formation d'une double couche électronique décrit par la théorie DLVO, augmentent lorsque la concentration du tensioactif augmente. Ce phénomène pourrait expliquer pourquoi la concentration des NTC en suspension augmente plus progressivement pour les tensioactifs ioniques. Toutefois, des expériences plus spécifiques à ce domaine de recherche devraient être menées pour prouver cette théorie.

De plus, il faut remarquer que l'adsorption des tensioactifs à la surface des NTC peut être déduite de l'évolution des concentrations calculées pour un rapport tensioactif/NTC inférieur à la valeur seuil. En effet, dans le cas des suspensions NTC2-TRIT faites avec un rapport de concentration massique initiale inférieure à 0,2, la concentration d'espèces récupérées après séchage est strictement inférieure à la concentration en Triton X-100 introduite. Par exemple, un rapport initial égal à 0,15 correspond à une concentration initiale de Triton X-100 égale à 1,5 mg/mL. Toutefois, la quantité de résidu récupéré dans les capsules d'évaporation après séchage est quasiment nulle. Par conséquent, une concentration quasiment nulle de tensioactif est présente en suspension. Des observations semblables peuvent être faites pour toutes les suspensions NTC1-SDS. Par conséquent, le tensioactif n'étant pas récupéré après séchage, il est nécessairement présent dans le fond du tube avec les NTC. Il faut noter que si on fait une expérimentation sans NTC, donc juste avec le tensioactif, 100 % du tensioactif est récupéré après centrifugation et séchage.

Toutefois, une différence majeure existe entre les courbes de spectroscopie UV-Vis et les graphes présentées ci-dessus. Dans le premier cas, les tensioactifs ne jouent aucun rôle sur la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde utilisée, tandis que, dans le deuxième cas, les particules récupérées après séchage sont un mélange de NTC et de tensioactif. Dans le cas du SDS, il est visible sous la forme de particules blanches après séchage (agrégats) pour des suspensions réalisées avec une concentration élevée en SDS (NTC2-SDS(1) dans la Figure 56). Par conséquent, il est important de déterminer la proportion relative de tensioactif et de NTC dans les différents cas afin d'avoir accès à la véritable évolution de la concentration en NTC. Deux techniques d'analyse différentes ont été testées pour déterminer cette proportion.

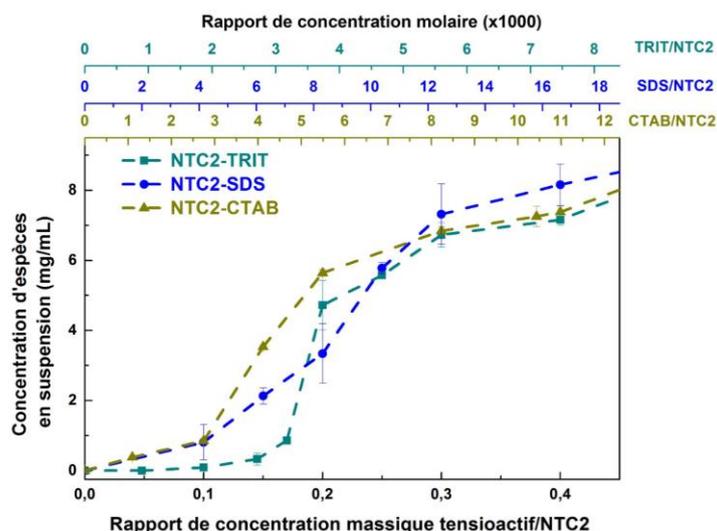


Figure 59 : Évolution de la concentration d'espèces en suspension pour un rapport initial de concentration tensioactifs/NTC2 compris entre 0 et 0,4

II.3.3. Détermination du pourcentage massique de SDS

II.3.3.1. Par analyse du pourcentage d'hydrogène

La détermination du pourcentage massique d'hydrogène dans le mélange de particules solides (NTC + tensioactif) récupérées après séchage est utilisée pour calculer la proportion relative de tensioactif et de NTC. En effet, l'hydrogène étant l'élément commun aux trois tensioactifs et normalement absent des NTC, la quantification de l'hydrogène est utilisée pour déterminer le pourcentage massique de tensioactifs.

Ce pourcentage massique a été évalué par l'intermédiaire d'un analyseur élémentaire CHNS (Thermo Fischer Scientific®). Cette mesure se base sur la combustion dynamique « flash » de l'échantillon à 930 °C et sur la récupération de gaz comme la diazote, le dioxyde de carbone, l'eau ou le dioxyde de soufre. Ces gaz sont ensuite séparés sur une colonne chromatographique, détectés par un catharomètre puis quantifiés par intégration d'un pic résultant de la variation de la conductibilité thermique des gaz.

Plusieurs mesures sont réalisées sur environ 3 mg pour chaque échantillon. Le pourcentage massique de tensioactif est déterminé en comparant le pourcentage d'hydrogène mesuré pour l'échantillon par rapport aux deux références qui sont les NTC purs et le tensioactif pur. L'équation utilisée est la suivante (Équation 5) :

$$\%_m \text{tensioactif}_{\text{échantillon}} = \frac{(\%_m H_{\text{échantillon}} - \%_m H_{\text{NTC}})}{(\%_m H_{\text{tensioactif}} - \%_m H_{\text{NTC}})} * 100 \quad \text{Équation 5}$$

Les fractions massiques de tensioactif pour les différentes suspensions réalisées sont présentées Figure 60 et Figure 61. Les évolutions des fractions massiques sont comparées à la fraction massique, dite théorique, de tensioactif dans le mélange initial avant l'application des ultrasons. Ces figures montrent que les fractions massiques de tensioactif mesurées dans les suspensions sont toujours supérieures aux fractions massiques de tensioactif dans le mélange initial. De plus, l'évolution de la fraction massique de tensioactif peut être décrite en deux étapes. Dans

un premier temps, la fraction massique diminue puis elle augmente progressivement dans un deuxième temps. La valeur pivot est proche du rapport seuil déterminée par spectroscopie UV-Vis et par pesée pour chaque tensioactif et lot de NTC. Des mesures ont été faites sur les suspensions NTC1-SDS mais n'ont pas été concluantes. La quantité de NTC est très faible dans ces suspensions puisque les quantités d'hydrogène mesurées sont quasiment égales à celle du SDS pur. Les valeurs relatives à ces suspensions ne seront pas présentées dans les prochains paragraphes.

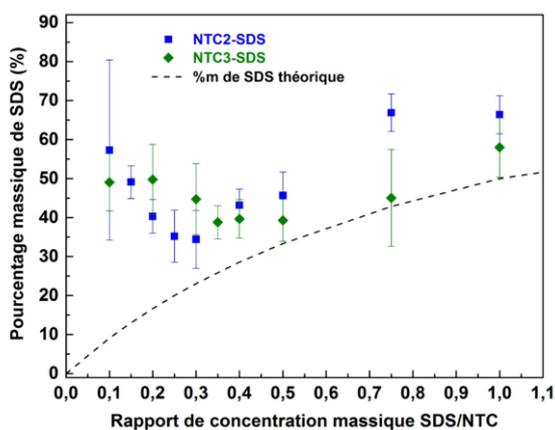


Figure 60 : Evolution de la fraction massique de SDS calculé dans la suspension en fonction du rapport de concentration SDS/NTC

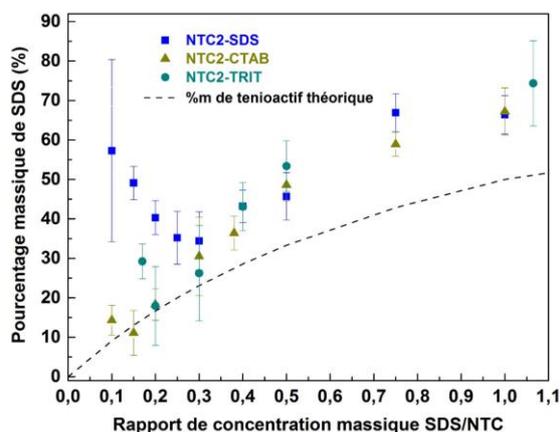


Figure 61 : Évolution de la fraction massique de tensioactif calculé dans la suspension en fonction du rapport de concentration tensioactif/NTC2

II.3.3.2. Par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les pourcentages massiques de tensioactif et de NTC peuvent également être mesurés par des analyses thermogravimétriques. En effet, les tensioactifs sont des composés organiques que se décomposent sous l'action de la température sous air ou bien sous argon. Les NTC, eux, sont très stables en température sous argon. Connaissant la perte de masse associée à la décomposition d'un tensioactif sous argon, il est possible de déterminer la fraction massique de tensioactif dans les particules récupérées après séchage. Les expériences décrites ici n'ont été réalisées que dans le cas du lot de NTC2 mis en suspension avec le SDS (Figure 62). Les ATG sont faites sur environ 20 mg d'échantillon. L'équation utilisée est alors la suivante :

$$\%m_{SDS\text{échantillon}} = \frac{(\Delta m_{\text{échantillon}} - \Delta m_{NTC})}{(\Delta m_{SDS} - \Delta m_{NTC})} * 100 \quad \text{Équation 6}$$

Sous argon, le SDS se décompose majoritairement vers 250 °C. A 500 °C, la perte de masse est égale à 74,7 %. Pour les mêmes conditions d'analyse, la perte de masse mesurée pour les NTC2 est égale à 2,4 %. En utilisant l'équation 3, l'évolution du pourcentage massique de SDS en fonction du rapport SDS/NTC2 initial peut être calculée. La Figure 63 présente cette évolution ainsi que l'évolution calculée par CHNS pour ces mêmes suspensions. Malgré des différences notables avec les pourcentages déduits par le CHNS, la même tendance est observée. Le pourcentage massique de SDS augmente significativement en fonction du rapport SDS/NTC2 initial.

Toutefois les analyses CHNS sont préférées aux analyses thermogravimétriques pour déduire le pourcentage massique de SDS. En effet, les analyses CHNS sont plus rapides et consomment moins d'échantillons.

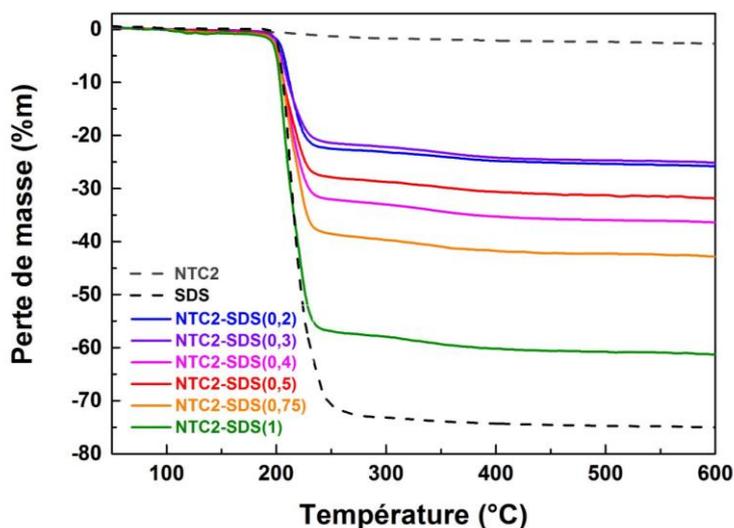


Figure 62 : Analyse thermogravimétrique des suspensions NTC2-SDS (Ar, 5°C/mn)

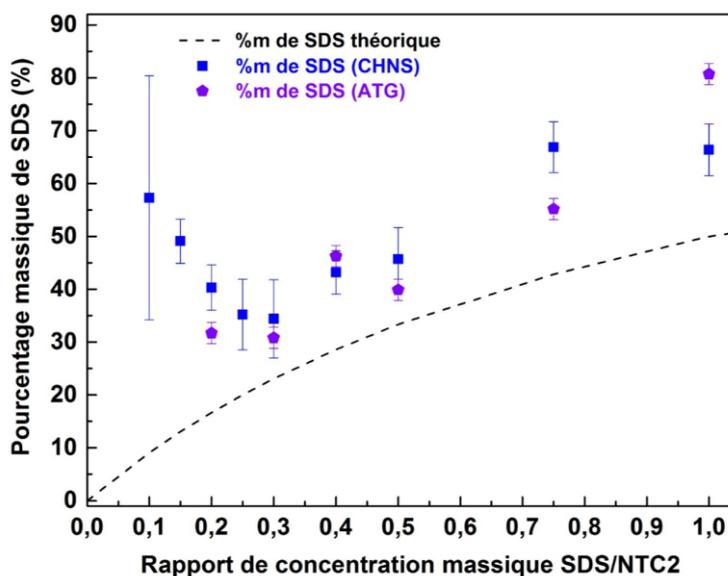


Figure 63 : Évolution de pourcentage massique de SDS en fonction du rapport initial SDS/NTC2

II.3.4. Calcul de l'évolution de la concentration en NTC dans les suspensions

Une fois la proportion relative de tensioactif et de NTC déterminée pour chaque suspension, il est possible de tracer l'évolution de la concentration en tensioactif et en NTC en fonction du rapport de concentration tensioactif/NTC initialement introduit. Pour cela, les concentrations de particules en suspension récupérées par séchage ont été multipliées par les fractions massiques, déduites par CHNS, en SDS et en NTC. Des régressions linéaires ont été réalisées pour illustrer l'évolution de ces concentrations.

II.3.4.1. Suspensions NTC-SDS

En ce qui concerne les suspensions de NTC obtenues via l'utilisation du SDS, les évolutions des concentrations en NTC et en SDS, en fonction de leur rapport initial, sont tracées sur la Figure 64 pour les lots NTC2 et NTC3. Tout d'abord, les analyses réalisées par spectroscopie UV-Vis concordent avec l'évolution de la concentration en NTC en fonction du rapport de concentration initial SDS/NTC. En effet, la concentration en NTC stables en suspension est constante à partir d'une valeur seuil égale à celle prédite par spectroscopie UV-Vis. L'évolution de la concentration en SDS est quant à elle linéaire sur toute la gamme réalisée. De plus, les concentrations maximales atteignables suivent la même hiérarchie que celle établie par spectroscopie UV-Vis. Si les concentrations maximales en NTC sont moyennées pour le lot NTC2 et NTC3, il apparaît que la concentration maximale de NTC en suspension est égale à $4,58 \pm 0,35$ pour le lot NTC2 et $7,88 \pm 0,58$ pour le lot NTC3. Le rapport entre ces deux concentrations C_{NTC2}/C_{NTC3} est égale à $1,72 \pm 0,26$ ce qui est relativement proche du rapport calculé par spectroscopie UV-Vis ($2,21 \pm 0,25$).

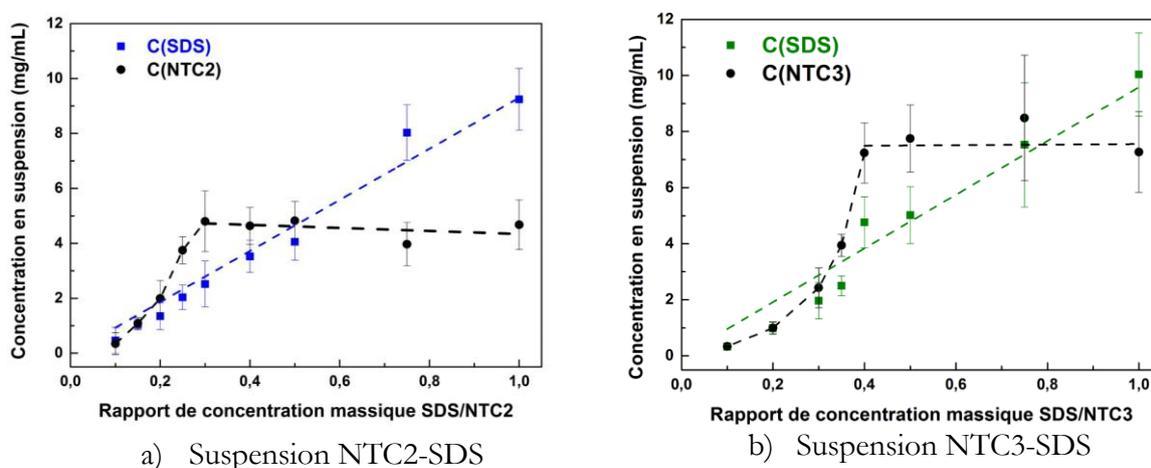


Figure 64 : Évolution de la concentration de NTC et de SDS en fonction du rapport de concentration initial SDS/NTC

En outre, il est maintenant possible de calculer des coefficients d'extinction molaire des NTC (ϵ), à partir de la loi de Beer-Lambert (Équation 4), pour ces deux lots indépendamment. L'épaisseur de la cuve de mesure étant de 10 mm et la concentration en NTC étant connue, ce coefficient d'extinction molaire à une certaine longueur d'onde peut être calculé d'après l'équation suivante :

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{l * C_{NTC}}$$

Équation 7 : Détermination du coefficient d'extinction molaire

A_{λ} : Absorbance à la longueur d'onde λ (sans unité)
 ϵ_{λ} : Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ (cm^2/mg)
 l : Longueur du trajet optique (cm)

De cette manière, à 500 nm, les coefficients d'extinction molaire (ϵ_{500}), calculés pour le lot NTC2 et NTC3, sont égaux à $50,7 \pm 9,4 \text{ cm}^2/\text{mg}$ et $64,3 \pm 6,5 \text{ cm}^2/\text{mg}$ respectivement. Aux incertitudes près, ces valeurs sont proches. Elles sont éloignées de celle utilisée par Rastogi et al. qui est égale à $28,6 \text{ cm}^2/\text{mg}$ à 500 nm [209]. Toutefois, il s'agit d'un coefficient déterminé pour des NTC mono-parois ce qui peut expliquer cette différence. Chaque lot de NTC ayant ces

caractéristiques intrinsèques, ce coefficient varie plus ou moins significativement d'un lot à l'autre. D'après ces coefficients, il est alors possible de calculer la concentration en NTC en suspension pour le lot NTC1. Selon le coefficient d'extinction molaire calculé pour le lot NTC2 ou pour le lot NTC3, la concentration maximale atteignable pour le lot NTC1 est égale à $0,60 \pm 0,17$ mg/mL ou à $0,47 \pm 0,10$ mg/mL respectivement. Ces valeurs sont proches et témoignent de la faible concentration en NTC des suspensions NTC1-SDS. Dans les prochains paragraphes, la concentration en NTC dans les suspensions NTC1-SDS sera considérée comme égale à $0,54 \pm 0,17$ mg/mL.

Même si les suspensions NTC2-SDS et NTC3-SDS sont fortement concentrées en NTC, il faut néanmoins noter que la quantité de NTC en suspension est éloignée de celle initialement introduite. Dans la littérature, le terme d'extractibilité est utilisée pour commenter cette différence [209]. L'extractibilité est définie par l'équation suivante :

$$\% \text{ extractibilité} = \frac{C_{NTC \text{ en suspension}}}{C_{NTC \text{ initial}}} * 100$$

Équation 8 : Calcul de l'extractibilité de NTC

Les extractibilités maximales pour les différents lots de NTC sont égales à $5,4 \pm 1,7$ %, $45,8 \pm 3,5$ % et $78,8 \pm 5,8$ % pour les lots NTC1, NTC2 et NTC3 respectivement. Le lot NTC3 est le lot qui présente la meilleure extractibilité. La plus faible extractibilité est attribuée au lot NTC1. Ainsi, la hiérarchie suivante a été établie vis-à-vis de la mise en suspension des trois lots de NTC : $NTC3 > NTC2 > NTC1$. Cette hiérarchie est complexe à expliquer. D'une part, les lots NTC2 et NTC3 ont des caractéristiques très semblables et ceci que ce soit au niveau des NTC désenchevêtrés ou sous forme d'agglomérats. D'autre part, le lot NTC1 est constitué de NTC plus courts et d'agglomérats moins denses. Initialement, il s'agissait du lot de NTC pour lequel des suspensions très concentrées étaient attendues. La hiérarchie établie dans ces expériences de fonctionnalisation non-covalente concorde uniquement avec la pureté et la qualité des NTC des lots initiaux. En effet le lot NTC3 est constitué des NTC les plus purs et de meilleure qualité initialement. La différence de pureté entre les lots initiaux impacterait ainsi la mise en suspension des NTC mais elle ne doit pas être la seule explication. Encore une fois, des expériences complémentaires, plus spécifiques à ce domaine, sont à réaliser pour expliquer plus en détails cette hiérarchie. Dans tous les cas, cette étude démontre l'intérêt de considérer les lots de NTC indépendamment des données des fournisseurs puisqu'elles ne permettent pas à ce jour de prédire la mise en suspension des NTC.

II.3.4.2. Suspensions NTC2-tensioactifs

La Figure 65 présente les évolutions de la concentration en tensioactif et en NTC pour les suspensions faites avec le lot de NTC n°2 et trois tensioactifs différents. Conformément à ce qui avait été observé par spectroscopie UV-Vis, la concentration en NTC n'augmente plus à partir d'un certain rapport de concentration initial tensioactif/NTC2. Une très légère diminution du rapport de concentration est cependant observée après cette concentration seuil. La concentration en tensioactif évolue de manière linéaire en fonction de la concentration initiale en tensioactif. D'après les régressions linéaires effectuées, la concentration maximale de NTC2 en suspension est égale à $4,52 \pm 0,14$ mg/mL, $4,58 \pm 0,35$ mg/mL et $3,95 \pm 0,61$ mg/mL lorsque le CTAB, le SDS ou le Triton X-100 sont utilisés respectivement. Aux incertitudes près, les mêmes concentrations

maximales de NTC sont obtenues malgré des tensioactifs différents. Les extractibilités calculées sont égales à $45,2 \pm 1,4 \%$, $45,8 \pm 3,5 \%$ et $39,5 \pm 6,1 \%$ respectivement.

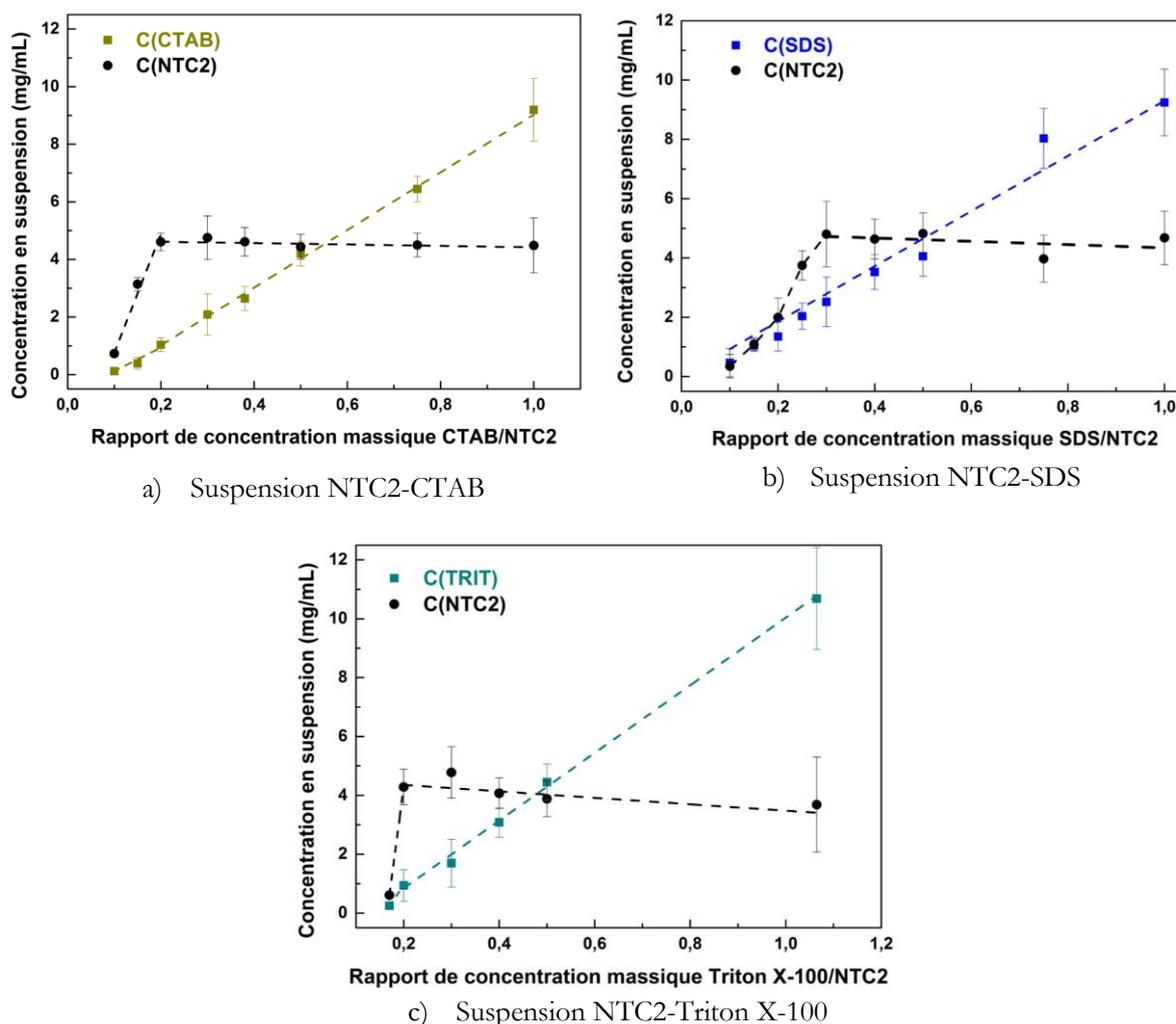


Figure 65 : Évolution de la concentration de NTC et de tensioactif en fonction du rapport de concentration initial tensioactif/NTC2

A partir d'une certaine concentration en NTC, la suspension est donc saturée en NTC. Au regard de la théorie DLVO, la distance entre deux NTC en suspension est suffisamment grande pour éviter leur agglomération. Tout ajout de NTC diminuerait la distance moyenne entre les NTC en suspension ce qui mènerait à l'agglomération de certains NTC sous l'action des forces de Van der Waals. Néanmoins cette première théorie est relativement élémentaire et des phénomènes bien plus complexes doivent être mis en jeu. L'augmentation de la concentration de tensioactif en solution doit également avoir un impact. Des expériences complémentaires doivent être menées afin d'apporter des données supplémentaires permettant de conclure.

II.4. Retour sur la mise en suspension de NTC par fonctionnalisation non-covalente

L'étude de la fonctionnalisation non-covalente des NTC a été présentée au cours de cette première partie expérimentale. Trois lots de MWNT ainsi que trois tensioactifs différents ont été étudiés. Plus particulièrement, la désagglomération des NTC et l'influence de la proportion initiale de tensioactifs et de NTC sur leur mise en suspension dans un solvant aqueux ont été prouvées par différentes techniques d'analyse comme la microscopie électronique à balayage et à transmission, la spectroscopie UV-Vis, l'analyse élémentaire CHNS et l'analyse thermogravimétrique. Le résultat final de ces expériences est le tracé de l'évolution de la concentration des NTC en suspension en fonction de la proportion de tensioactif et de NTC initialement introduite. Les différentes expériences menées permettent d'avoir un contrôle fin de la composition des suspensions et ceci via l'utilisation de caractérisations accessibles au niveau d'un laboratoire ou d'une entreprise.

L'étude menée a abouti aux faits marquants suivants. Premièrement, un rapport seuil tensioactif/NTC existe au-dessus de laquelle la concentration de NTC en suspension reste constante. Deuxièmement, cette concentration dépend fortement de la nature des NTC initiaux. Des différences significatives ont été constatées en fonction de la longueur et le diamètre initiaux des NTC mais également en fonction du fournisseur des NTC. Des différences majeures ont été constatées entre le lot n°2 et le n°3 alors qu'ils présentent des caractéristiques initiales semblables. Troisièmement, ce maximum de concentration ne dépend pas ou peu de la nature du tensioactif utilisé. Par conséquent, la nature des NTC est le paramètre le plus significatif.

Grâce aux séries d'expériences et de caractérisations réalisées, des suspensions les plus concentrées possibles en NTC et les moins possibles en tensioactif ont été obtenues pour chaque couple tensioactif/NTC testé. Toutefois, la puissance et le temps du traitement sous ultrasons ainsi que la concentration initiale en NTC sont certains paramètres qu'il serait également intéressant d'optimiser. Le paragraphe suivant présente une autre méthode de fonctionnalisation menant à la mise en suspension des NTC.

III. Étude de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation covalente

Après avoir étudié la mise en suspension de NTC fonctionnalisés par l'intermédiaire d'un tensioactif, une deuxième série d'expérience s'est concentrée sur la fonctionnalisation covalente des NTC par traitement acide et sur leur mise en suspension dans un solvant aqueux. Contrairement à la partie précédente, la fonctionnalisation covalente des NTC et leur mise en suspension constituent deux étapes bien distinctes.

III.1. Protocole expérimental

III.1.1. Protocole de l'étape de fonctionnalisation covalente

Dans le cadre de cette thèse, la fonctionnalisation covalente des NTC est réalisée par l'utilisation d'un oxydant liquide et d'un montage à reflux. Également qualifié d'oxydation de surface, il s'agit d'un protocole de fonctionnalisation couramment utilisé dans la littérature. Les NTC utilisés sont les mêmes que ceux de la partie précédente.

Tout d'abord, une masse égale à 500 mg de MWNT est introduite dans un ballon monocol contenant 50 mL d'acide. L'agent oxydant utilisé est l'acide nitrique HNO_3 pur (Honeywell Fluka®, 65 %m.). Le mélange ainsi réalisé est porté à 100 °C par un bain marie d'huile. Il s'agit d'un montage à reflux où un réfrigérant à boules permet de condenser les vapeurs (cf. Figure 66). Une fois la température de consigne atteinte, le mélange est laissé sous agitation magnétique (500 rpm) pendant 4, 14 ou 24 heures. Une fois ce temps écoulé, les NTC sont centrifugés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Les NTC sont finalement séchés à 60 °C toute une nuit. Les paramètres ainsi étudiés sont le temps de fonctionnalisation ainsi que la nature des NTC (cf. Tableau 5).

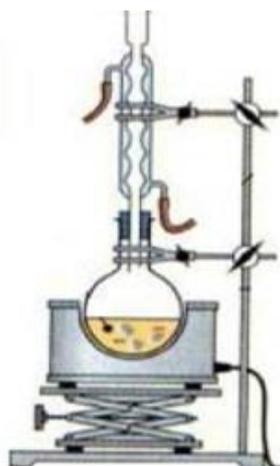


Figure 66 : Montage à reflux

Agent oxydant	HNO_3		
V_{acide}	50 mL		
m_{MWCNT}	500 mg		
Temps	4 h	14 h	24 h
Température	100 °C		

Tableau 5 : Conditions expérimentales des expériences de fonctionnalisation covalente

III.1.2. Protocole de la mise en suspension

La mise en suspension des NTC fonctionnalisés se fait de la même façon que la partie précédente au détail près que seulement 500 mg de NTC sont introduits dans 50 mL d'eau distillée. La concentration initiale en NTC reste égale à 10 mg/mL. En ce qui concerne l'application des ultrasons, les paramètres demeurent les mêmes à savoir des impulsions de 0,1 s, des pauses de 0,9 s, une amplitude fixée à 50 % et 1h de traitement. La suspension obtenue est également centrifugée pendant cinq minutes à 2680 G avant que le surnageant soit récupéré et analysé.

III.1.3. Méthodes de caractérisation

Afin d'étudier la fonctionnalisation covalente, deux techniques de spectroscopie ont été utilisées : la spectroscopie Raman et la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). La spectroscopie Raman a été brièvement présentée au début de ce chapitre. Les paragraphes suivants seront dédiés à la spectroscopie XPS.

La spectroscopie XPS a été utilisée afin d'étudier, de manière qualitative et semi-quantitative, l'apparition de groupements à la surface des NTC en fonction du temps de traitement. D'une part, cette technique de spectroscopie est dite qualitative puisqu'elle permet d'avoir accès aux environnements chimiques des atomes de surface. D'autre part, les pourcentages atomiques de chaque élément peuvent être calculés à partir de l'aire des pics de chaque élément détecté. Ces calculs dépendent de la position de la ligne de base, c'est pourquoi cette analyse est qualifiée de semi-quantitative.

Cette analyse de surface s'est faite grâce à un spectromètre ThermoFischer Scientific K-Alpha® avec une source monochromatique Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) et des diamètres d'analyse de 200 μm (l'épaisseur d'analyse est de l'ordre de quelques monocouches). La pression dans la chambre de mesure est égale à 10^{-7} Pa. Le traitement des données, dont la décomposition spectrale, s'est fait via le logiciel AVANTAGE fourni par ThermoFisher Scientific®. Les spectres haute résolution acquis sont les spectres des pics C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}, S_{2p} et Cl_{2p}. Les décompositions spectrales du pic C_{1s} et O_{1s} permettront de confirmer la nature des groupements introduits qui, d'après la littérature abondante sur ce sujet, seraient majoritairement des groupements de types carboxyliques (-COOH), carbonyles (-C=O) ou hydroxyles (-OH). De telles décompositions spectrales ont déjà été présentées dans la littérature [210][211]. Dans le cadre de cette thèse, huit signaux élémentaires ont été pris en compte afin de considérer les différents environnements chimiques (« chemical shift ») possibles du carbone (cf. Tableau 6).

La Figure 67 présente le spectre haute résolution XPS du pic C_{1s} du lot NTC2. Par spectroscopie XPS, aucune différence significative n'a été constatée entre les trois lots de NTC. Ainsi, les trois lots de NTC possèderaient initialement une quantité similaire de groupement à leur surface.

Signaux élémentaires (position du pic)	Description de l'environnement chimique du pic
A ($\approx 284,5$ eV)	C sp ² et sp ³ ayant des atomes de C comme voisins proches
B ($\approx 285,4$ eV)	C voisin d'un C lié à un O (C*-C-O)
C à F (de 286,4 à 289,4 eV par incrément de 1 eV)	C ayant de plus en plus d'oxygène en tant que voisin proche comme des environnements C*-OH, C*=O, O=C*-C-O et HO-C*=O par exemple.
G et H ($\approx 291,2$ eV et $\approx 294,4$ eV)	Structures satellites dues aux électrons délocalisés dans les NTC

Tableau 6 : Description des couples énergie de liaison-environnement chimique utilisés pour la décomposition spectrale du spectre haute résolution XPS du pic C_{1s}

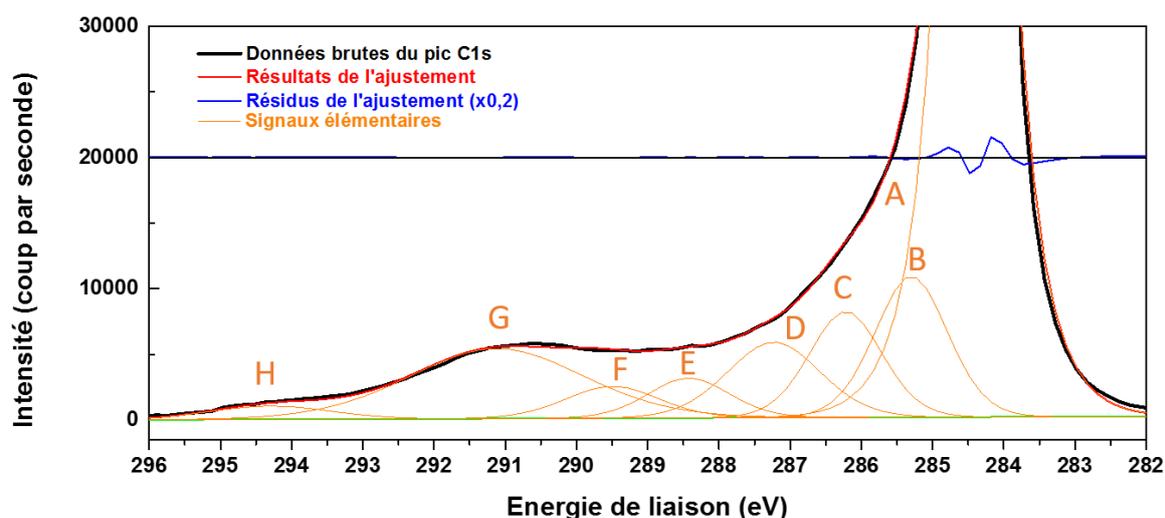


Figure 67 : Spectre haute résolution XPS du pic C_{1s} du lot NTC2 sans traitement

III.2. Étude de la fonctionnalisation covalente des NTC

III.2.1. Analyse semi-quantitative de la fonctionnalisation covalente

Comme énoncé auparavant, les expériences de fonctionnalisation covalente ont étudié l'influence du temps de traitement et du lot de NTC. Il faut noter que la présence de N, S et Cl détectée par spectroscopie XPS est négligeable et ne sera donc pas commentée. La Figure 68 représente les évolutions des rapports I_D/I_G déterminés par spectroscopie Raman ainsi que les évolutions de la quantité d'oxygène quantifiées par spectroscopie XPS en fonction du temps de traitement pour les trois lots de NTC. Au minimum quatre différentes zones ont été caractérisées par échantillon. Plusieurs remarques peuvent être faites.

Tout d'abord, il est montré que le traitement de fonctionnalisation, par l'application d'un oxydant liquide tel que l'acide nitrique, modifie significativement la nature chimique de surface des NTC. En effet, il y a non seulement une augmentation de la quantité d'oxygène détectée par spectroscopie XPS à la surface des NTC mais également une augmentation des défauts structuraux en fonction du temps de traitement (spectroscopie Raman). Pour les trois lots de NTC, une forte augmentation du taux d'oxygène est visible dès 4 h de traitement. Même si la quantification par

spectroscopie XPS présente une certaine incertitude, une hiérarchie entre les lots de NTC se dégage au regard de la quantité d'oxygène présente à leur surface. Après 4 h de traitement, la quantité d'oxygène est plus importante pour les NTC1 que pour les NTC2 et les NTC3 successivement. Il s'agit de la même hiérarchie établie par spectroscopie Raman vis-à-vis de la présence de défauts structuraux présents sur les lots de NTC sans traitement (cf. p60). Effectivement, avant la fonctionnalisation, le lot NTC1 présente plus de défauts que le lot NTC2 ayant lui-même plus de défauts que le lot NTC3. Or, ce type de fonctionnalisation covalente se base sur la réactivité accrue des défauts de structure des NTC. Par conséquent, plus il y a de défauts initialement sur les NTC, plus de groupements carbonés sont introduits à leur surface. Cette hypothèse expliquerait la quantité d'oxygène mesurée pour les trois lots de NTC après 4 h de traitement.

Pour des temps de traitement plus longs, l'évolution de la quantité d'oxygène est bien moins marquée. Aux incertitudes près, il peut même être dit qu'elle est globalement constante entre 4 h et 24 h de traitement. Il n'y a pas d'explication logique pour la légère baisse de la quantité d'oxygène détectée pour le lot NTC1 entre 4 h et 24 h de traitement. D'autant plus qu'il y a une légère hausse de cette quantité pour le lot NTC3. Autrement, il faut constater qu'il y a une augmentation progressive du rapport I_D/I_G au bout de 4 h, de 14 h et de 24 h de traitement pour les lots NTC2 et NTC3. Cette augmentation est, aux incertitudes près, linéaire. En conclusion, Plus le temps de traitement est long, plus de défauts sont introduits à la surface des NTC. Ce type de fonctionnalisation covalente est en effet connu pour être très agressif et pour induire la formation de défauts dans la structure des NTC. Pour le lot NTC1, le rapport I_D/I_G reste globalement constant et élevé.

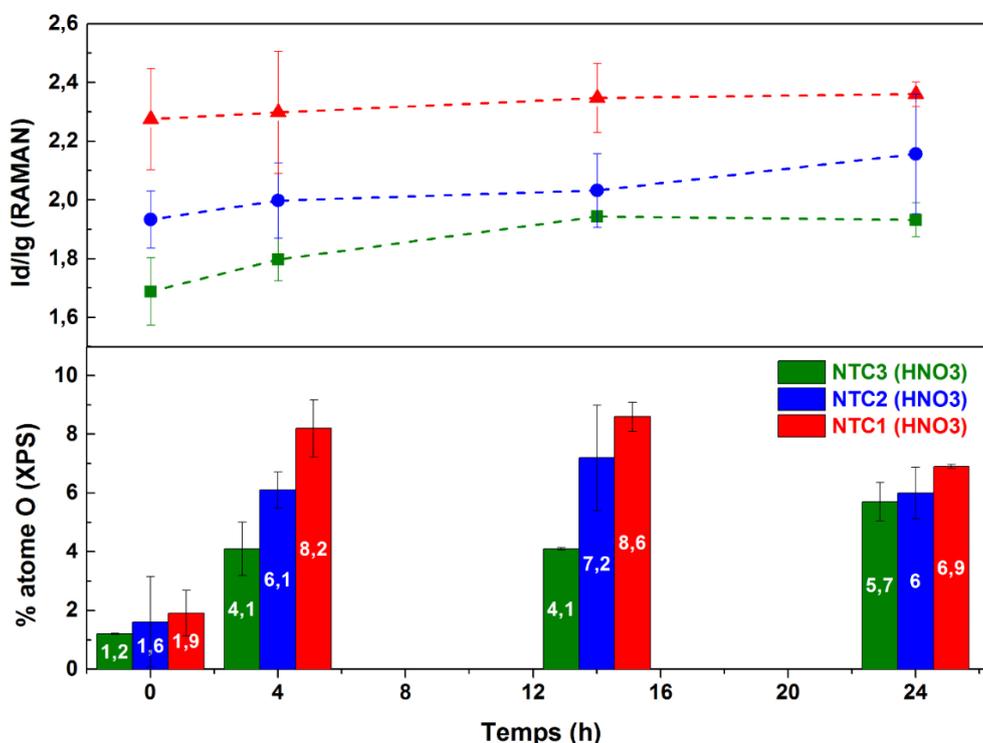


Figure 68 : Évolution du rapport I_D/I_G (Raman) et de la quantité d'oxygène (XPS) des NTC fonctionnalisés de manière covalente

III.2.2. Analyse qualitative de la fonctionnalisation covalente

Dans un deuxième temps, une analyse qualitative a été réalisée. Cette dernière consiste à déterminer la nature des groupements introduits à la surface des NTC lors de la fonctionnalisation covalente. Cette analyse se base sur la décomposition spectrale des pics C_{1s} et O_{1s} obtenus lors des spectres haute résolution XPS. Les mêmes observations ont été faites sur les trois lots de NTC c'est pourquoi seules les décompositions spectrales des pics C_{1s} et O_{1s} du lot NTC2 seront présentées.

III.2.2.1. Décomposition spectrale du pic C_{1s}

Comme précédemment expliqué, la décomposition spectrale du pic C_{1s} s'est faite en utilisant 8 signaux élémentaires représentant différents environnements chimiques des atomes de carbone. Les figures suivantes représentent les spectres haute résolution du pic C_{1s} pour le lot NTC2 sans traitement ainsi qu'après 4 h et 24 h de traitement (cf. Figure 69, Figure 70 et Figure 71). Dès 4 h de fonctionnalisation, il est clair que le signal élémentaire à 288,4 eV augmente significativement avant et après fonctionnalisation. Ce décalage en énergie par rapport au pic le plus intense (C sp^2 et C sp^3) est attribué à des atomes de C ayant deux atomes d'oxygène dans leur environnement chimique proche. Ainsi les groupements induits par la fonctionnalisation ont tendance à comprendre deux atomes d'oxygène. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature puisque la formation privilégiée de groupements, comme -COOH, lors de ce type de fonctionnalisation est communément admise. Toutefois, les autres signaux élémentaires sont également présents. Par exemple, le signal élémentaire à 286,4 eV (type C-OH) augmente aussi significativement. Par conséquent, il ne peut pas être avancé qu'il existe uniquement un type de groupement introduit à la surface des NTC par la fonctionnalisation covalente. Des analyses complémentaires, comme de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), pourraient être menées pour étudier plus finement la nature de ces groupements.

Enfin, il n'y a pas de changement significatif de l'enveloppe spectrale entre 4 h, 14 h et 24 h de traitement. Ceci est en accord avec la quantification de l'oxygène présentée dans le paragraphe précédent dans le sens où il ne semble pas y avoir de changement majeur lorsque le temps de fonctionnalisation est supérieur à 4 h.

III.2.2.2. Décomposition spectrale du pic O_{1s}

La décomposition spectrale des pics O_{1s} s'est faite en utilisant deux signaux élémentaires, à savoir un premier à $\approx 531,3$ eV pour des O ayant une liaison simple avec un C (O-C) et un deuxième à $\approx 533,1$ eV pour des O liés doublement à un C (O=C). Dans un premier temps, l'augmentation de la quantité d'oxygène quantifiée par spectroscopie XPS pour des durées de traitement supérieures à 4 h peut être visualisée sur la Figure 70. En ce qui concerne la décomposition spectrale de l'enveloppe spectrale, il faut noter qu'il existe un quasi-équilibre entre les liaisons O-C et O=C ce qui pourrait démontrer la présence de groupements -COOH puisque ces derniers sont constitués de ces deux types de liaisons. Sur l'ensemble des mesures effectuées, la proportion relative de ces deux signaux élémentaires n'évolue pas de manière caractéristique entre 4 h et 24 h de traitements. Pour les lots NTC1 et NTC3, il faut préciser que la proportion des deux signaux élémentaires O-C et O=C n'est initialement pas tout fait égale. En pourcentage atomique, elle est d'environ 30/70 (O-C/O=C) pour les deux lots de NTC. Cette proportion atteint 50/50 dès les premières heures de traitement et n'évolue plus par la suite. Cette évolution pourrait être le marqueur de l'insertion

de nouveaux groupements ayant autant de groupements O-C et O=C, comme des groupements carboxyliques -COOH. Ces derniers constitueraient la majorité des groupements à la surface des NTC et ferait tendre la proportion vers 50/50. De plus cette hypothèse serait en accord avec l'augmentation du signal élémentaire à 288,4 eV du pic C_{1s} (de types carboxyliques -COOH).

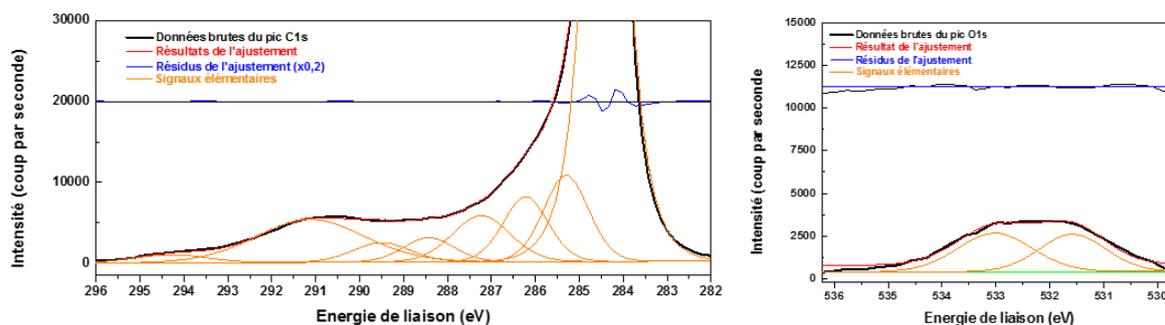


Figure 69 : Spectres haute résolution des pics C_{1s} (gauche) et O_{1s} (droite) du lot NTC2 sans traitement

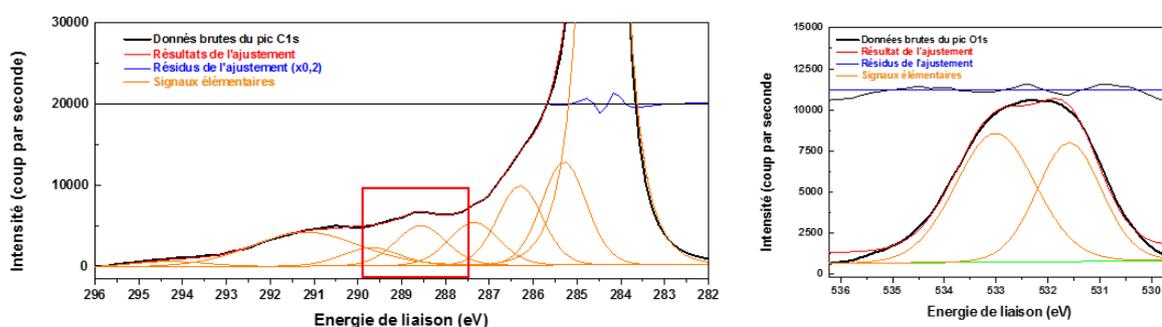


Figure 70 : Spectres haute résolution des pics C_{1s} (gauche) et O_{1s} (droite) du lot NTC2 après 4 h de fonctionnalisation

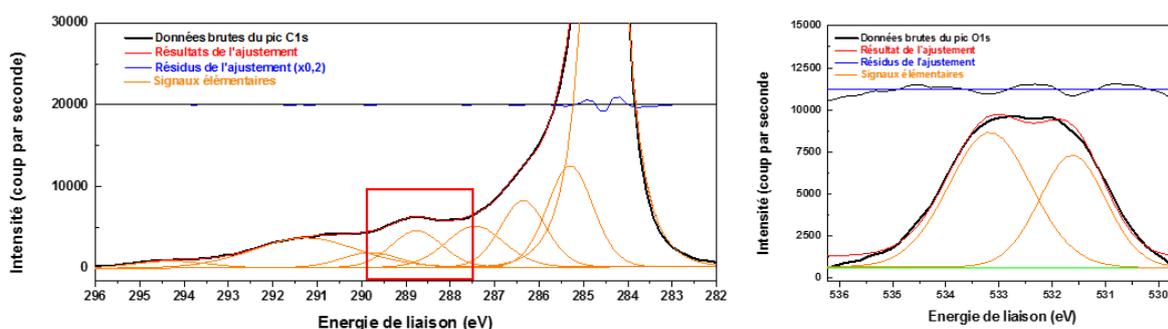


Figure 71 : Spectres haute résolution des pics C_{1s} (gauche) et O_{1s} (droite) du lot NTC2 après 24 h de fonctionnalisation

L'étude de la fonctionnalisation covalente des NTC par traitement acide a permis de mettre en évidence la présence de groupes fonctionnels à base d'oxygène à la surface des NTC. Des temps de traitement supérieurs à 4 h ne permettent pas d'augmenter la quantité de ces groupes fonctionnels à la surface des NTC mais induisent l'introduction de défauts supplémentaires à la surface des NTC. La nature des groupements ainsi introduits a été étudiée par spectroscopie XPS. De façon similaire aux articles de la littérature, les groupements de type -COOH sont préférentiellement introduits même si des autres groupements oxygénés (C-OH, C=O, C-O-C) peuvent également exister. Des expériences avec des temps plus courts de traitement ainsi que de

plus amples caractérisations (FTIR, dosage acido-basique [212], ...) pourraient être réalisées pour compléter cette étude.

III.2.3. Mise en suspension des NTC fonctionnalisés

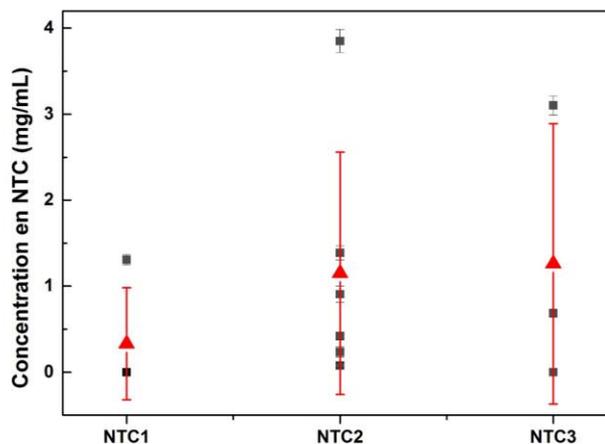
Les groupes fonctionnels présents à la surface des NTC modifient les propriétés de surface des NTC. Entre autres, ces groupes hydrophiles permettent à la surface des NTC d'acquérir à son tour un caractère plus hydrophile. Lorsque les NTC sont immergés dans un solvant aqueux, ces derniers acquièrent une charge de surface grâce à la déprotonation de ces groupements de surface. Selon la théorie DLVO, et en fonction de l'ampleur de cette charge de surface, les NTC pourraient être ainsi stables en suspension de la même manière que lors de la fonctionnalisation non-covalente. Les paragraphes suivants permettent d'évaluer cette hypothèse. Le protocole de mise en suspension est détaillé au début de la troisième partie de ce chapitre. Les suspensions ont été réalisées pour les trois lots de NTC ayant été fonctionnalisés pendant 24 h.

La première observation expérimentale a été de constater la faible reproductibilité de la mise en suspension des NTC fonctionnalisés de manière covalente. Pour un même lot de NTC ayant subi un même traitement, certaines suspensions sont stables et d'autres non. Autrement dit, après l'application des ultrasons et l'étape de centrifugation, certaines suspensions contiennent des NTC alors que, pour d'autres, tous les NTC sédimentent au fond du tube de centrifugation (cf. Figure 72). Ce manque de reproductibilité peut être dû à des paramètres expérimentaux non parfaitement contrôlés d'une expérience à l'autre : profondeur d'immersion de la sonotrode dans la solution, fixation du bécher, ... De plus, la qualité de l'eau distillée peut également avoir une influence sur la mise en suspension des NTC fonctionnalisés de manière covalente. Par exemple, une variation de pH impacte la déprotonation des groupements de surface introduits et, donc, la charge de surface des NTC qui permet la stabilisation des NTC en suspension. De plus amples expériences doivent être menées pour déterminer l'origine de ce manque de reproductibilité.

En ce qui concerne les suspensions stables après centrifugation, la détermination de la concentration de NTC en suspension est faite de façon similaire aux expériences de fonctionnalisation non-covalente, c'est-à-dire en faisant sécher un volume précis de la suspension dans une capsule d'évaporation. Dans ce cas, la concentration déduite est égale à la concentration de NTC stables en suspension puisqu'aucune autre espèce n'a été ajoutée. Les résultats sont présentés Figure 73. Encore une fois, une grande variabilité expérimentale peut être constatée comme, par exemple, pour le lot NTC2 pour lequel de nombreuses expériences ont été réalisées. De plus, il faut constater que les concentrations de NTC en suspension obtenues sont plus faibles que celles obtenues dans la partie précédente. Ainsi, il est possible que la quantité de groupes fonctionnels introduits par fonctionnalisation covalente à la surface des NTC ne soit pas suffisante pour permettre l'obtention d'une suspension fortement concentrée en NTC dans un solvant aqueux. D'autres commentaires seront faits dans la partie suivante pour comparer les suspensions de NTC obtenues par fonctionnalisation covalente et non-covalente.



Figure 72 : Deux tubes après centrifugation du lot NTC3 fonctionnalisés pendant 24 h et mis en suspension. Une suspension est stable (gauche) tandis que l'autre ne l'est pas (droite)



Lot des NTC fonctionnalisés pendant 24h (HNO_3 , reflux)

Figure 73 : Concentration des NTC en suspension dans le cas de NTC fonctionnalisés pendant 24h : en gris toutes les mesures, en rouge la moyenne et l'écart type de chaque lot

Toutefois, il faut reconnaître que des modifications du protocole expérimental pourraient être imaginées afin d'améliorer la fonctionnalisation covalente et la mise en suspension des NTC. Tout d'abord, il pourrait être judicieux d'ajouter un traitement sous ultrasons lors de la fonctionnalisation. L'application d'ultrasons permettrait de désagglomérer temporairement les NTC en solution avec l'agent oxydant. La surface de NTC en contact avec l'agent oxydant augmenterait ainsi. De plus, d'autres agents oxydants pourraient être testés comme un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, le permanganate de potassium ou d'autres agents mentionnés dans la littérature. Enfin, il faudrait évaluer l'influence du rapport entre la quantité de NTC et le volume de l'agent oxydant afin d'estimer la quantité maximale de NTC qui peut être fonctionnalisée dans un certain volume d'agent oxydant.

IV. Retour sur la mise en suspension des NTC

Dans ce deuxième chapitre, la mise en suspension des NTC dans un solvant aqueux a été étudiée. Pour la future élaboration de matériaux composites Ag/NTC, l'objectif de ce chapitre a été de déterminer le meilleur protocole pour désagglomérer les NTC et obtenir une suspension de NTC la plus concentrée possible. Dans cette optique, deux types de fonctionnalisation ont été exploitées afin de modifier les propriétés de surface des NTC et de permettre l'obtention d'une suspension stable a fortiori. La fonctionnalisation dite « non-covalente » se base sur l'adsorption d'un tensioactif à la surface des NTC tandis que la fonctionnalisation dite « covalente » repose sur l'introduction de groupes fonctionnels à la surface des NTC. Les deux études ont été, pour le moment, commentées indépendamment. Les paragraphes suivants tacheront de comparer les résultats obtenus.

IV.1. Comparaison de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation covalente et non-covalente

Le tableau ci-dessous résume les différents avantages et inconvénients de la fonctionnalisation covalente (FC) et non-covalente (FNC) vis-à-vis de la mise en suspension des NTC (cf. Tableau 7).

Tout d'abord, comme mentionné auparavant, les suspensions obtenues par FC souffrent d'un manque de reproductibilité important. En effet, les concentrations en NTC varient très significativement d'une expérience à l'autre et sont généralement plus faibles que celles obtenues par FNC. Par conséquent, il semble que la FNC soit le type de fonctionnalisation à privilégier pour l'obtention de suspensions les plus concentrées possibles en NTC et de manière reproductible. Un autre avantage de la FNC par rapport à la FC concerne la rapidité du procédé. Effectivement la mise en suspension des NTC par FNC se fait en une unique étape d'une heure tandis qu'elle se réalise en deux étapes pour la FC dont la première peut durer plusieurs heures. L'utilisation de produits dangereux, comme l'acide nitrique, ainsi que des étapes de lavage et séchage sont également nécessaires pour la FC. Ainsi, la reproductibilité, le gain de temps et l'utilisation de produits non-dangereux plaident en faveur de la FNC pour une possible utilisation industrielle.

Enfin, il a été montré par spectroscopie Raman que la FC engendrait l'apparition de défauts dans la structure des NTC. Des études complémentaires de spectroscopie Raman ont été réalisées sur des NTC mis en suspension fonctionnalisés de manière covalente ou non-covalente (cf. Tableau 8). Les rapports I_D/I_G sont ainsi calculés puis comparés entre eux et aux valeurs initiales des lots de NTC. Tandis que la mise en suspension directe des NTC par FNC semble conserver leur structure, l'augmentation significative du rapport I_D/I_G pour les NTC mis en suspension suite à la FC témoigne des défauts introduits à la surface des NTC par ce type de procédé. L'apparition de ces nouveaux défauts peuvent nuire aux propriétés intrinsèques des NTC et, a fortiori, aux propriétés des matériaux composites Ag/NTC.

Toutefois, la FC présente quelques avantages par rapport à la FNC. Tout d'abord, l'utilisation d'un tensioactif pour la mise en suspension par FNC introduit une impureté organique qui n'est pas présente pour la FC. Cette pollution organique devra être enlevée par la suite dans les matériaux composites Ag/NTC d'autant plus qu'elle se situe à la surface des NTC et donc, une fois les matériaux composites densifiés, à l'interface entre la matrice et le renfort. D'autre part, la

Chapitre 2 : Étude de la mise en suspension des NTC par fonctionnalisation

FNC ne modifie pas la surface, intrinsèquement très inerte, des NTC. Cette inertie chimique des NTC pourrait être préjudiciable aux transferts de propriétés entre la matrice et le renfort dans les futurs matériaux composites Ag/NTC. Toutefois, la FC endommageant significativement la structure des NTC, elle n'est pas préférable si les propriétés des NTC sont trop dégradées comme discuté juste au-dessus.

	Points positifs	Points négatifs
Fonctionnalisation non-covalente (FNC)	<ul style="list-style-type: none"> • Suspensions concentrées et reproductibles • Mise en suspension en une étape • NTC moins endommagés 	<ul style="list-style-type: none"> • Pollution organique à traiter • Inertie chimique des NTC conservée
Fonctionnalisation covalente (FC)	<ul style="list-style-type: none"> • Insertions de groupements à la surface des NTC • Pas de pollution organique 	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôle difficile de la C_{NTC} (mauvaise reproductibilité) • Suspension peu concentrée • Processus long et produit dangereux (HNO_3) • Dommages plus importants des NTC

Tableau 7: Avantages et inconvénients de la fonctionnalisation non-covalente et de la fonctionnalisation covalente

Rapport I_D/I_G	NTC pur	NTC-SDS (1 h US)	NTC-fonctionnalisé 24h (1 h US)
NTC1	$2,28 \pm 0,17$	$2,40 \pm 0,09$	$2,28 \pm 0,05$
NTC2	$1,93 \pm 0,10$	$2,03 \pm 0,18$	$2,26 \pm 0,04$
NTC3	$1,69 \pm 0,12$	$1,67 \pm 0,05$	$2,17 \pm 0,23$

Tableau 8 : Comparaison des rapport I_D/I_G (spectroscopie Raman) des NTC mis en suspension par fonctionnalisation non-covalente ou par fonctionnalisation covalente

IV.2. Composition des suspensions choisies

Par conséquent, ce sont les suspensions réalisées par FNC qui seront exploitées pour toutes les raisons expliquées ci-dessus. En effet, il est nécessaire de travailler avec des suspensions de NTC dans lesquelles les NTC sont désenchevêtrés et dont leur concentration est maîtrisée d'une expérience à l'autre. Le contrôle de cette concentration de NTC en suspension permettra d'avoir un contrôle de la quantité de NTC dans les futurs matériaux composites Ag/NTC.

Dans la suite de cette thèse, seulement certaines suspensions, issues de la FNC, seront utilisées. Commun à tous les lots de NTC mis en suspension par FNC, le SDS est le tensioactif choisi. Les suspensions, dites « optimisées », sont celles présentant une concentration de NTC élevée et une concentration de SDS la plus faible possible. Ainsi, la suspension NTC2-SDS choisie sera une suspension avec un rapport initial SDS/NTC2 égal à 0,4 et celle avec le lot NTC3 avec un rapport SDS/NTC3 égale à 0,5. Les détails relatifs à ces suspensions sont présentés ci-dessous (cf. Tableau 9). Les suspensions NTC1-SDS n'ont pas été retenues puisqu'elles sont faiblement concentrées et que la quantité de SDS semble très importante.

Lot NTC	Rapport massique SDS/NTC	Concentration en NTC estimée (g/L)	Concentration en SDS estimée (g/L)
NTC2	0,4	4,63 ± 0,67	3,53 ± 0,59
NTC3	0,5	7,88 ± 0,58	5,02 ± 1,02

Tableau 9 : Caractéristiques des suspensions de NTC choisies pour la suite de la thèse

Chapitre 3 :

Étude du mélange d'une poudre commerciale d'Ag avec une suspension de NTC

Ce deuxième chapitre expérimental se focalise sur la mise en place d'une technique de mélange permettant de disperser les NTC à la surface d'une poudre d'Ag commerciale. Exploitant directement les suspensions réalisées dans le chapitre précédent, cette première technique de mélange se base sur le mélange direct de la suspension avec la poudre d'Ag. La finalité de cette technique est d'obtenir une poudre d'Ag recouverte de NTC désenchevêtrés.

I. Étude préliminaire du mélange d'une suspension de NTC avec une poudre métallique

Avant de présenter en détails le protocole de mélange, il est nécessaire de présenter les recherches bibliographiques ainsi que les expériences réalisées en amont. Ces expériences ont permis de se familiariser aux problématiques relatives à ce type de mélange et d'établir le protocole expérimental qui sera suivi par la suite.

I.1. Mélange d'une suspension de NTC et d'une poudre métallique dans la littérature

Dans la partie bibliographique, plusieurs techniques de mélange des NTC avec une poudre métallique (Al, Cu, Ag), ont été présentées (cf. p42). Les techniques « voie liquide » se basent sur le mélange d'une suspension de NTC avec une autre suspension de particules métalliques. L'objectif est que les NTC, désagglomérés en suspension, s'adsorbent de manière homogène à la surface des particules métalliques. Certains des procédés trouvés dans la littérature sont commentés ici.

Tout d'abord, il est nécessaire de clarifier la notion d'adsorption. Par définition, le terme d'adsorption désigne le phénomène de surface par lequel des molécules, ions ou atomes (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant). En fonction de la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, l'adsorption est qualifiée soit de physique (physisorption) soit de chimique (chimisorption). La physisorption est réversible et implique essentiellement des interactions faibles de type Van der Waals. La chimisorption est, quant à elle, généralement irréversible et met en jeu la formation de liaisons chimiques fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant. A titre d'exemple, dans le chapitre précédent, l'adsorption des tensioactifs à la surface des NTC est couramment qualifiée de physisorption puisqu'elle se fait grâce à des forces de type Van der Waals. Plus généralement, l'étude de l'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant doit se faire en prenant en compte un certain nombre de paramètres comme, par exemples, le volume spécifique et la morphologie de l'adsorbant. L'analyse des formes des isothermes d'adsorption permet de recueillir de nombreuses informations sur les types d'interactions mis en jeu [213].

En ce qui concerne l'adsorption des NTC à la surface de particules métalliques, deux protocoles seront évoqués ici. Le premier, appelé « wet mixing process », concerne le mélange d'une suspension de NTC fonctionnalisés de manière covalente avec une poudre de Cu maintenue en suspension [156][160]–[162]. Le mélange se fait par simple agitation magnétique pendant 30 min dans de l'eau ou de l'éthanol. Les mélanges sont ensuite récupérés par évaporation du solvant. L'analyse des mélanges obtenus permet de mettre en évidence la dispersion des NTC à la surface des particules métalliques. Même si la dispersion des NTC n'est pas homogène, aucun agglomérat de NTC n'est effectivement présent hors de la surface des particules. Il faut noter que dans l'article de Yang et al. [156] le terme d'absorption est injustement utilisé. En effet, pour le phénomène dit

d'adsorption, les molécules pénètrent dans le volume de l'absorbant. Excepté cette erreur de vocabulaire, l'adsorption des NTC à la surface des particules de Cu est réalisée sans traitement ultérieur de ces dernières.

Ceci n'est pas le cas pour le deuxième protocole, qualifié de « slurry based process » [214]. Mis en place par Jiang et al., il se base sur l'adsorption en amont d'une couche d'alcool polyvinylique (PVA) à la surface de la poudre d'Al. Cette couche de PVA permet, dans un deuxième temps, l'adsorption des NTC à la surface des particules d'Al lors de l'ajout goutte à goutte de la suspension de NTC obtenue par fonctionnalisation non-covalente. Une fois le surnageant transparent, la poudre obtenue est alors filtrée, rincée et séchée avant d'être finalement traitée thermiquement pour enlever le PVA. Les micrographies ci-dessous démontrent la nécessité de l'adsorption d'une couche de PVA pour obtenir une distribution homogène des NTC à la surface de la poudre d'Al (cf. Figure 74). Contrairement aux mélanges avec les particules de Cu, des agglomérats de NTC non adsorbés ont été observés lorsque la surface des particules d'Al n'est pas modifiée.

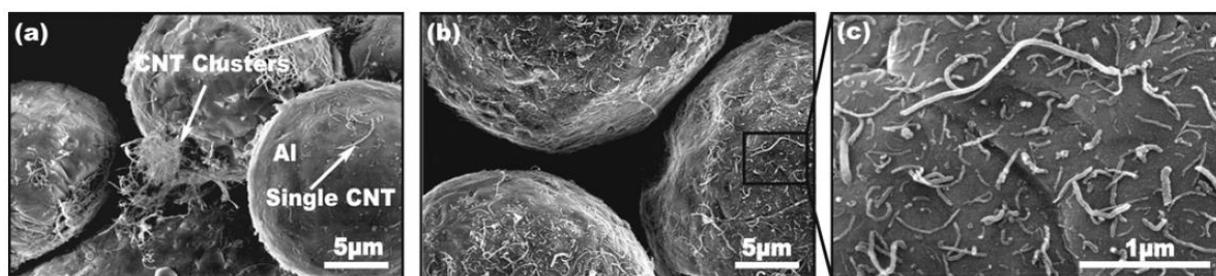


Figure 74 : Micrographies des poudres composites Al-NTC obtenue par Jiang et al. (a) sans et (b)-(c) avec une étape de prétraitement de la poudre d'Al avec du PVA [214]

Les différentes adsorptions se font via la formation de liaisons hydrogènes comme décrit sur la figure ci-dessous (cf. Figure 75). L'augmentation des groupements hydroxyles (-OH) à la surface de la poudre d'Al, grâce à l'adsorption du PVA, serait à l'origine de l'adsorption des NTC. Jiang et al. ont émis l'hypothèse que les groupements -OH, nécessaires à la formation des liaisons hydrogènes, ne seraient pas assez nombreux dans la fine couche d'alumine recouvrant les particules d'Al pour permettre l'adsorption des NTC à la surface de la poudre métallique. Il faut noter que l'adsorption de la couche de PVA a été vérifiée par spectroscopie infrarouge. Toutefois, la présence du tensioactif (SDBS) adsorbée à la surface des NTC n'est pas pris en compte dans les différentes explications. De plus, Jiang et al. ont également mis en avant l'influence des caractéristiques morphologiques de la poudre d'Al pour l'adsorption des NTC. En effet, il doit y avoir une compatibilité géométrique entre les NTC et la particule métallique. Dans le cas d'une poudre sphérique, les particules doivent être assez grandes de manière à ce que les NTC puissent se déposer de toute leur longueur à la surface des particules. Néanmoins il est préférable que la poudre d'Al ait une surface spécifique assez élevée, et donc qu'elle ne soit pas trop grande, afin que le plus de NTC possible s'adsorbent à sa surface. Il semble que la forme de plaquettes soit optimale pour adsorber le maximum de NTC.

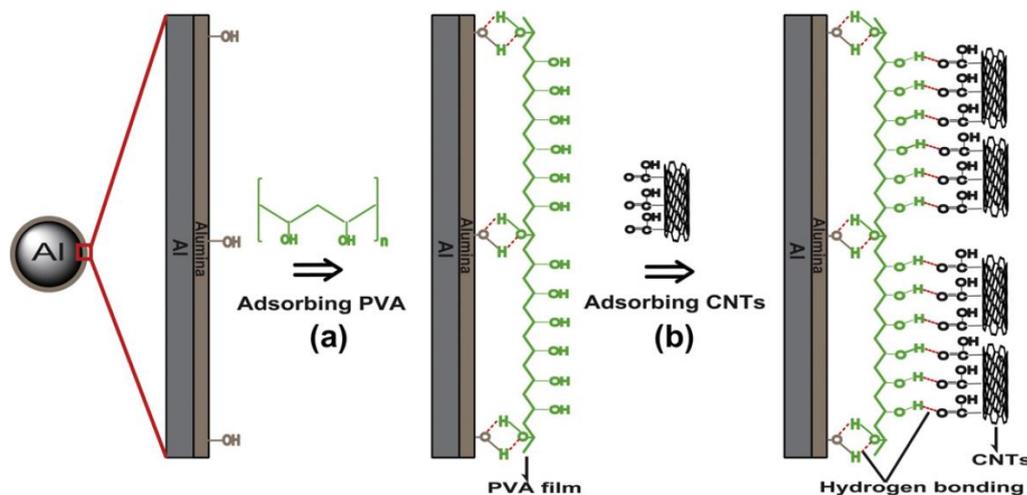


Figure 75 : Mécanisme de l'adsorption (a) du PVA et (b) des NTC à la surface d'une particule d'Al [214]

En conclusion, ces techniques de mélange en voie liquide d'une suspension de NTC avec des particules métalliques doivent être conçues en prenant en compte la compatibilité chimique et géométrique des NTC avec les particules métalliques.

I.2. Expériences préliminaires de mélange de la suspension de NTC

Prenant en compte les différents travaux discutés ci-dessus, des expériences préliminaires ont été réalisées afin d'évaluer la faisabilité d'une telle technique de mélange dans le cas de l'Ag. Ces expériences utilisent les suspensions optimisées du chapitre précédent ainsi qu'une poudre d'Ag fournie par l'entreprise METALOR®.

I.2.1. Présentation de la poudre commerciale d'Ag (METALOR®)

Dans le cadre de cette thèse CIFRE, une poudre d'Ag fournie par l'entreprise METALOR® est utilisée. Cette poudre a été choisie afin de réaliser les mélanges par voie liquide puisqu'elle présente des caractéristiques compatibles avec des procédés industrialisables comme la coulabilité. Le tableau ci-dessous résume les différentes données fournies par METALOR sur cette poudre (cf. Tableau 10).

Mode d'obtention	Granulométrie	Surface spécifique (BET)	Densité apparente (aérée)	Impuretés
Atomisation à l'eau	$d_{0,1} = 14,6 \mu\text{m}$ $d_{0,5} = 44,5 \mu\text{m}$ $d_{0,9} = 93,4 \mu\text{m}$	$0,086 \pm 0,001 \text{ m}^2/\text{g}$	$3,64 \pm 0,06$	300-600 ppm Cu $\approx 700 \text{ ppm O}$

Tableau 10 : Caractéristiques de la poudre commerciale d'Ag

En ce qui concerne la morphologie de ces poudres, plusieurs micrographies MEB sont présentées ci-dessous (cf. Figure 76). De manière générale, l'atomisation à l'eau est une technique d'atomisation peu coûteuse mais qui induit la formation de poudres ayant des formes irrégulières.

C'est le cas pour la poudre utilisée ici. Il faudra prendre en compte cette morphologie particulière pour l'adsorption des NTC à la surface de cette dernière.

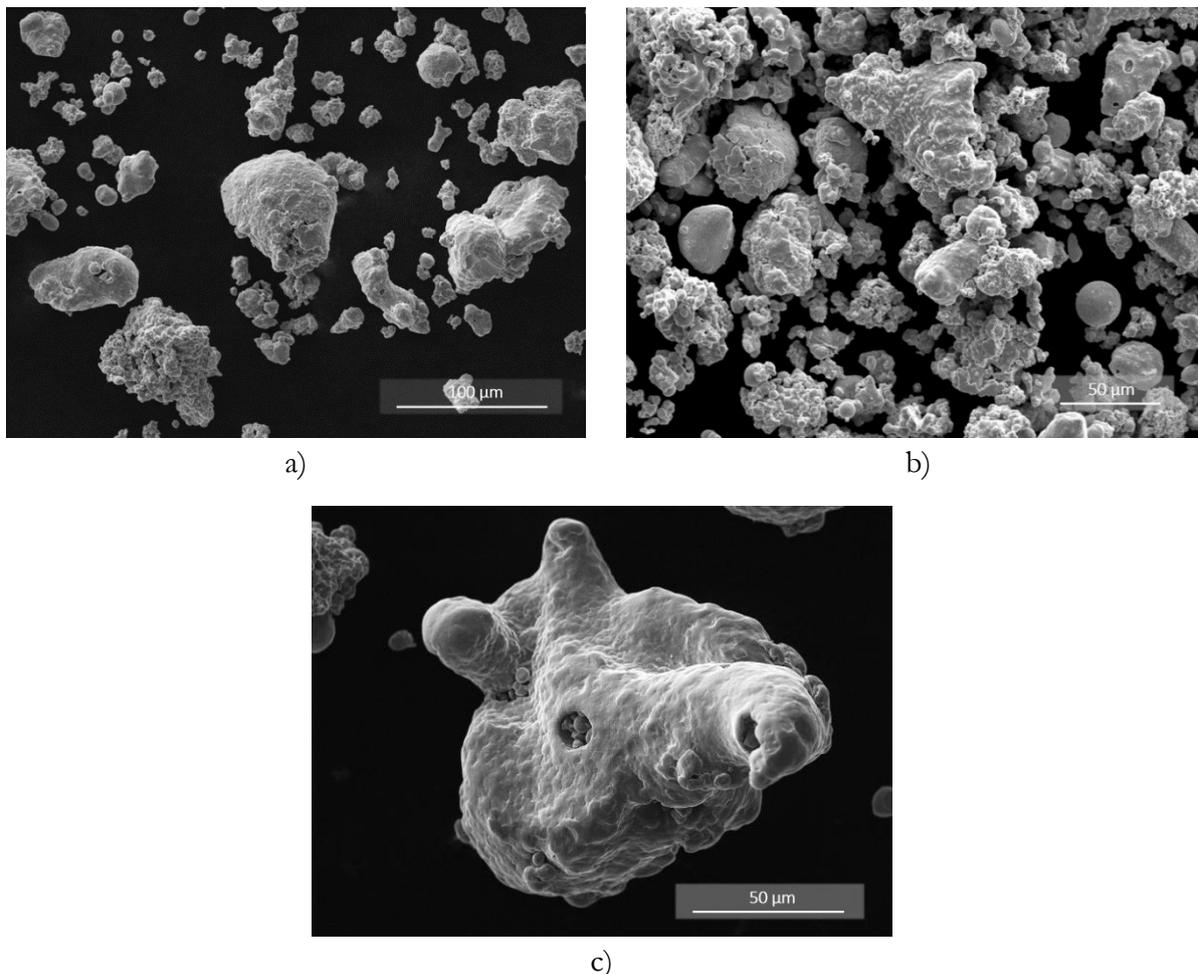


Figure 76 : Micrographies de la poudre d'Ag fournie par METALOR®

I.2.2. Test de mouillabilité de la suspension de NTC

Afin de recueillir des informations sur l'interaction entre les suspensions de NTC et les particules d'Ag, les angles de contact des suspensions de NTC avec un substrat en Ag ont été mesurés grâce un goniomètre à angle de contact. Toutes les suspensions du chapitre précédent faites avec le SDS ont été testées pour des températures comprises entre 22 °C et 23 °C. Le substrat choisi est un matériau massif d'Ag fait à partir de la poudre commerciale qui a été poli miroir afin d'inhiber au maximum les effets dus à la rugosité. Pour chaque suspension, dix mesures ont été effectuées en déposant une goutte de 2 µL de la suspension. La mesure de l'angle de contact se fait par l'intermédiaire d'une caméra haute résolution et via un logiciel d'analyse d'image dédié. Les images ci-dessous (cf. Figure 77) illustrent la mesure de l'angle de contact d'une goutte de différentes suspensions NTC2SDS. La réflexion de la goutte sur le substrat est due au polissage miroir de ce dernier.

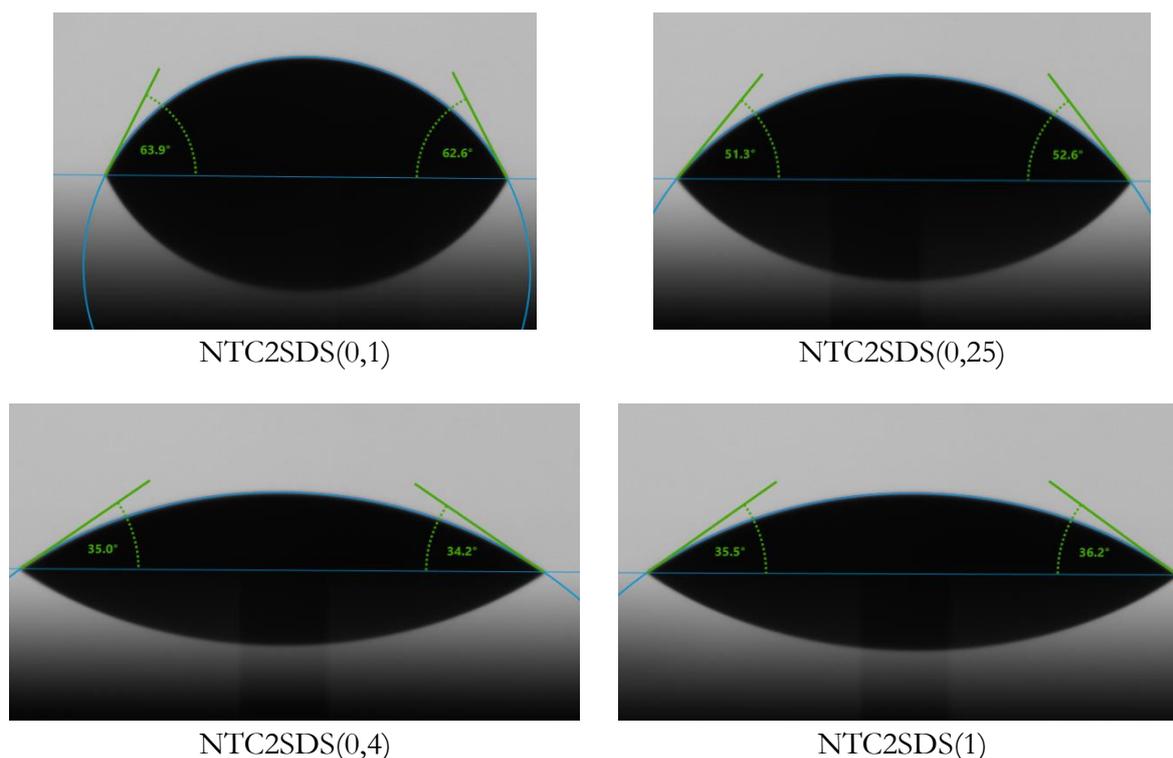


Figure 77 : Mesures de l'angle de contact des suspensions NTC2SDS sur un substrat Ag

Des mesures ont également été réalisées pour des solutions aqueuses plus ou moins concentrées en SDS. En effet, les tensioactifs sont connus pour influencer la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface donnée. A ce titre, le graphique ci-dessous représente l'évolution de l'angle de contact des différentes suspensions en fonction de leur concentration en SDS (cf. Figure 78). Ces concentrations ont été déterminées dans le chapitre précédent. La zone grise représente les mesures faites pour des solutions aqueuses concentrées en SDS. D'après cette dernière, l'angle de contact décroît significativement pour une concentration en SDS entre 0 et 3 mg/mL puis n'évolue plus significativement pour des concentrations plus élevées. Cette évolution peut s'expliquer par le fait que la concentration micellaire critique (CMC) du SDS est comprise, à 25 °C, entre 7 mM et 10 mM ce qui équivaut à une concentration massique comprise entre 2,02 mg/mL et 2,89 mg/mL respectivement. La CMC représente la concentration de tensioactif au-dessus de laquelle la surface du liquide est saturée en tensioactif. En effet au-delà de la CMC, la tension de surface ne diminue plus significativement. Ceci expliquerait que l'angle de contact des solutions aqueuses concentrées en SDS n'évolue également plus à partir d'une concentration en SDS proche de celle de la CMC. Il faut également noter que le mouillage n'est que partiel pour toutes les solutions aqueuses de SDS puisque l'angle de contact entre les solutions aqueuses n'est pas proche de zéro. Pour des concentrations supérieures à la CMC, la valeur de l'angle de contact est environ égale 38° ce qui prouve tout de même une forte affinité chimique entre le substrat et les solutions aqueuses de SDS. Un essai avec de l'éthanol montre que l'éthanol s'étale complètement sur l'Ag. Toutefois, les suspensions avec l'éthanol, qui ne sont pas stables, ne seront pas utilisées lors de cette étude.

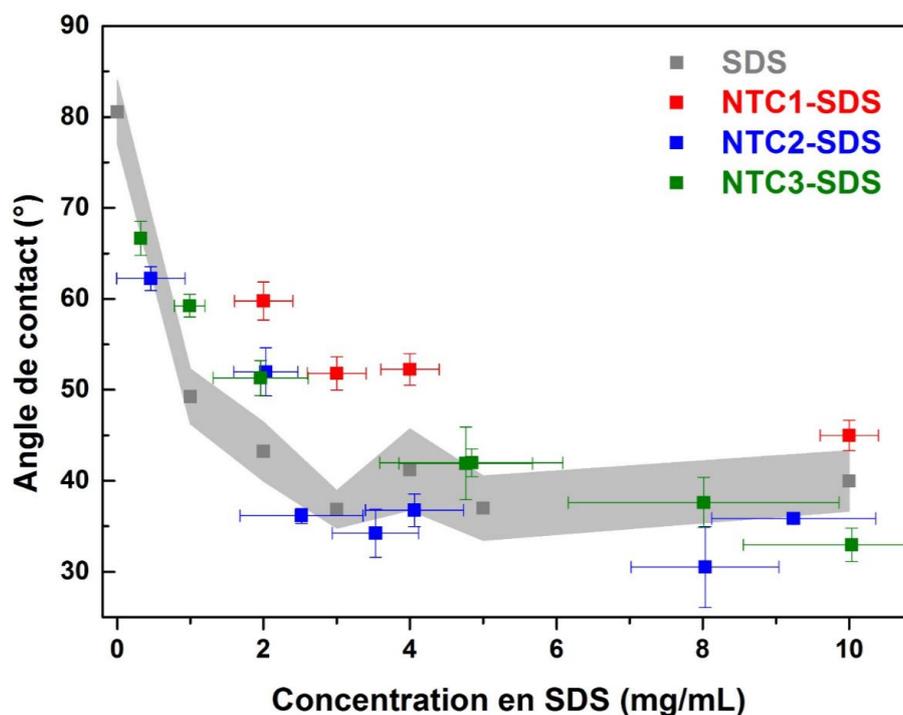


Figure 78 : Évolution de l'angle de contact des différentes suspensions NTC-SDS en fonction de la concentration en SDS

En ce qui concerne les suspensions NTC-SDS, une évolution similaire de l'angle de contact est observable. Même si les écart types sont plus prononcés, l'angle de contact diminue dans un premier temps avant d'être stable dans un deuxième temps. Les valeurs relevées pour les suspensions NTC-SDS sont proches de celles des solutions aqueuses de SDS. De plus, il n'y a pas de différences significatives entre les différents lots de NTC alors que les concentrations de NTC en suspension sont différentes d'un lot à l'autre. Par conséquent, cela signifierait que l'évolution de l'angle de contact est principalement régie par la concentration en SDS et non par la concentration en NTC dans la suspension. Il faut également remarquer que, de façon similaire aux solutions aqueuses de SDS, le mouillage des suspensions n'est pas complet. D'ailleurs, une étude pourrait être faite sur l'ajout d'éthanol lors de la mise en suspension de NTC afin d'obtenir des suspensions stables et ayant un angle de mouillage inférieur à l'angle sans éthanol. Enfin, le fait que les angles de contact soient minimum pour les suspensions NTC2SDS(0,4) et NTC3SDS(0,5) conforte leur choix pour les futurs mélanges. Ce sont ces deux suspensions qui seront utilisées pour réaliser des premiers essais de mélange par voie liquide.

I.2.3. Test d'adsorption des NTC sur Ag

Afin d'évaluer la capacité des NTC à s'adsorber à la surface de la poudre d'Ag, des premières expériences ont été réalisées. Il s'agit d'adapter le protocole de Yang et al. [161] en utilisant la poudre d'Ag présentée ci-dessus ainsi que les suspensions optimisées de NTC. Ces expériences se sont déroulées de la façon suivante. Tout d'abord, les suspensions NTC2SDS(0,4) et NTC3SDS(0,5) ont été diluées d'un facteur 10 dans de l'eau. Ensuite 20 g de la poudre d'Ag ont été immergés dans 50 mL de ces suspensions diluées (cf. Figure 79). Le mélange est gardé sous agitation magnétique à 350 tours par minute toute une nuit. Initialement, il avait été envisagé de

Chapitre 3 : Étude de la pulvérisation de NTC sur une poudre métallique

recueillir le surnageant suite à ce mélange et de mesurer son absorbance par spectroscopie UV-Vis afin d'évaluer la quantité de NTC adsorbée à la surface de la poudre d'Ag. Néanmoins, les surnageants récupérés sont transparents dans les deux cas ce qui indiquerait une adsorption totale des NTC à la surface de la poudre d'Ag (cf. Figure 79). Toutefois, après avoir ôté le surnageant et mis les mélanges à l'étuve, il semble que des agglomérats de NTC soient visibles à l'œil nu (cf. Figure 80). De plus, ces agglomérats ne se situent pas partout mais au-dessus de la poudre d'Ag au fond du bécher.

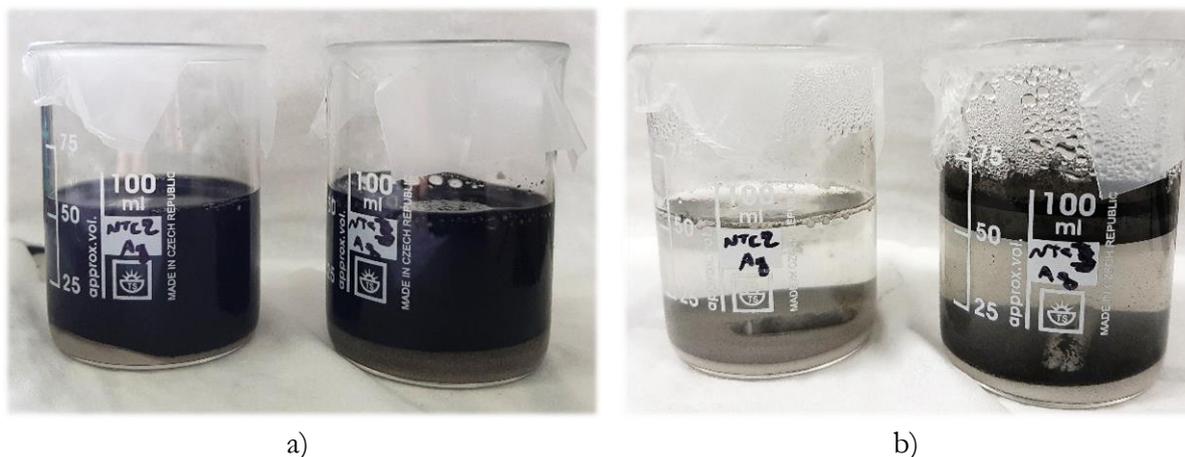


Figure 79 : Mélanges des suspensions NTC2SDS (gauche) et NTC3SDS (droite) avec la poudre d'Ag a) à l'état initial et b) après 12 h d'agitation magnétique



Figure 80 : Vue du dessus des mélanges de la poudre d'Ag avec les suspensions a) NTC2SDS et b) NTC3SDS après séchage à l'étuve

Ces différentes observations démontrent que ce protocole n'est pas adapté pour disperser les NTC à la surface de la poudre d'Ag. Si la quantité de NTC est calculée avec les concentrations connues de NTC pour les suspensions NTC2SDS(0,4) et NTC3SDS(0,5), il faut noter que la quantité de NTC n'est pas trop importante. En effet, les mélanges Ag-NTC devaient seulement contenir 0,1 %m. de NTC2 et 0,2 %m. de NTC3. Une explication serait que la suspension de NTC est déstabilisée par les particules métalliques en suspension. Des agglomérats de NTC se formeraient ainsi et sédimenteraient au fond du bécher avec la poudre d'Ag dès l'arrêt de l'agitation. Par conséquent, cette technique de mélange n'est pas concluante.

I.2.4. Adsorption de PVP à la surface des particules d'Ag

De façon similaire à l'article de Jiang et al., il a été envisagé de modifier la surface des particules d'Ag avec un polymère connu pour s'adsorber à la surface des particules d'Ag : le polyvinylpyrrolidone (PVP). Il s'agit d'un polymère notamment utilisé dans la production de fils nanométriques d'Ag [215][216]. Dans ce contexte, l'adsorption du PVP à la surface des particules d'Ag a été étudiée suivant un protocole similaire à celui de Jiang et al. Une masse égale à 10 g d'Ag a été immergée dans 50 mL d'une solution aqueuse 3 %m. de PVP. Le mélange a été gardé sous agitation à 350 rpm pendant 12 h avant d'être filtré et rincé de nombreuses fois. La caractérisation chimique de la surface des particules d'Ag est faite par spectroscopie XPS. L'analyse qualitative des spectres de survol ainsi que l'analyse qualitative des spectres à haute résolution des pics C_{1s} et N_{1s} des particules avant et après traitement ont mis en avant certaines différences (cf. Figure 81 et Figure 82). Tout d'abord, la signature du pic C_{1s} est significativement modifiée. Même si la quantité de C détectée par spectroscopie XPS reste similaire, les environnements chimiques des atomes de surface de carbone sont très différents. L'apparition d'une composante à environ 290 eV indique la présence d'atomes de C ayant des atomes très électronégatifs comme voisins proches. Au regard de la formule chimique du PVP (cf. Figure 83), ce signal élémentaire est attribué aux atomes de C du PVP ayant à la fois un atome O et un atome N comme premier voisin. De plus, la détection d'atome N à la surface des particules d'Ag traitées va également dans ce sens. Par conséquent, du PVP est bien adsorbé à la surface des particules d'Ag.

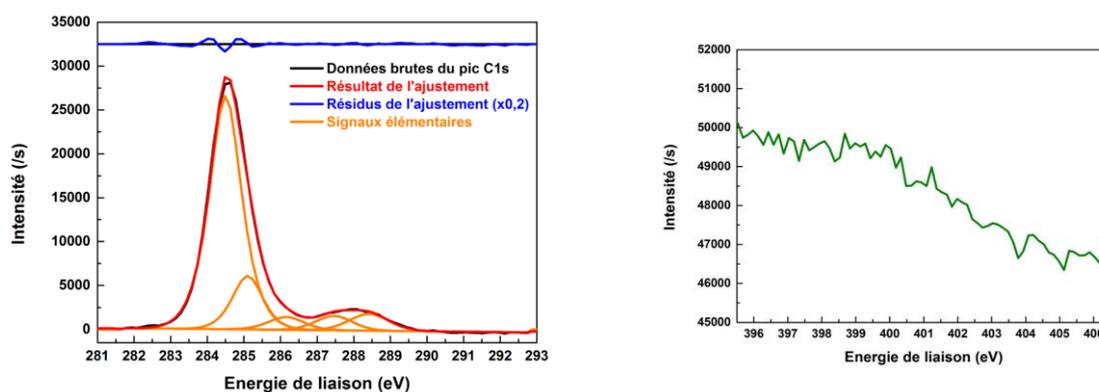


Figure 81 : Spectres haute résolution des pics C_{1s} (gauche) et N_{1s} (droite) de la poudre commerciale d'Ag

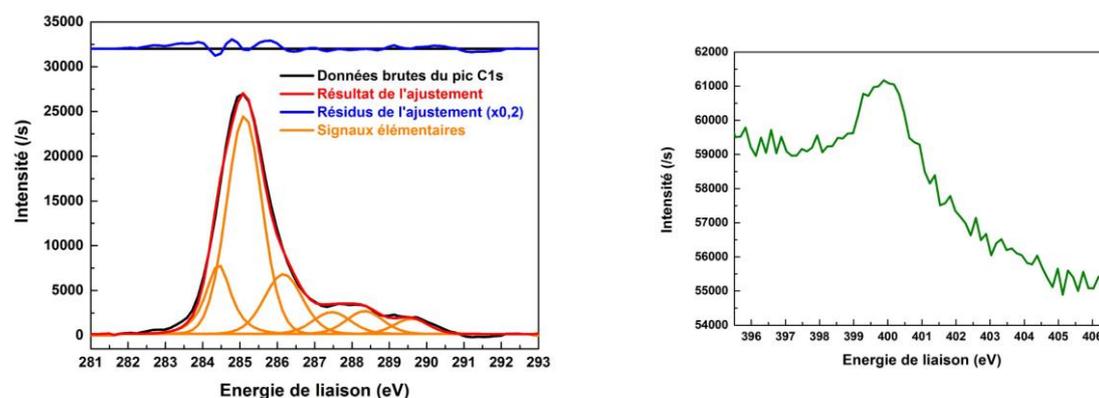


Figure 82 : Spectres haute résolution des pics C_{1s} (gauche) et N_{1s} (droite) de la poudre commerciale d'Ag traitée avec du PVP

L'adsorption des NTC, sur la poudre d'Ag traitée avec du PVP, a été reproduite en conservant les conditions expérimentales décrites dans le paragraphe I.2.3. Suite au mélange de la poudre avec la suspension, des observations similaires à celles faites avec la poudre d'Ag non traitée ont été faites (cf. Figure 84). Des agglomérats de NTC sont présents et le mélange est visuellement hétérogène. Ainsi, l'adsorption d'une couche de PVP à la surface des particules d'Ag ne permet pas l'adsorption des NTC.

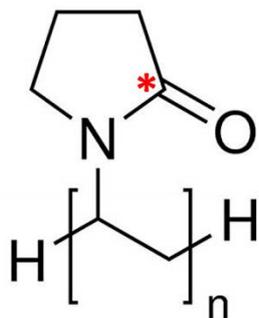


Figure 83 : Formule chimique du PVP



Figure 84 : Vue du dessus du mélange de la poudre d'Ag modifiée avec du PVP avec la suspension NTC3SDS après séchage à l'étuve

Par conséquent, les expériences préliminaires exposées ci-dessus ont permis de montrer dans quelle mesure les protocoles de la littérature ne sont pas adaptés aux suspensions de NTC et à la poudre d'Ag commerciale. D'une part, le mélange direct de la suspension de NTC avec la poudre d'Ag n'est pas concluant. Les NTC ne s'adsorbent pas à la surface des particules d'Ag, traitées et non traitées, et s'agglomèrent en solution. Dans le cadre de cette thèse, une nouvelle technique de mélange a alors dû être mise au point. Le paragraphe suivant décrit le principe de cette technique.

II. Mise en place d'une technique innovante de mélange

Fort des enseignements tirés des expériences présentées ci-dessus, une nouvelle technique permettant de mélanger une suspension de NTC avec une poudre d'Ag a été imaginée. Cette dernière a été conçue afin de minimiser les volumes de mélange et le nombre d'étapes tout en ayant un contrôle précis de la quantité de NTC ajoutée à la surface des particules d'Ag. Ce protocole prend également en compte les différents dispositifs présents à l'ICMCB et à METALOR®.

II.1. Mise en place de la technique de mélange

II.1.1. Principe général de la technique

Le principe de cette technique consiste à ajouter une quantité contrôlée de suspension à une poudre métallique et ceci sans que le volume de la suspension soit supérieur au volume que la poudre puisse adsorber. De cette manière, une pâte est obtenue dans laquelle les particules d'Ag et la suspension de NTC sont intimement en contact. Le séchage de cette pâte, c'est-à-dire

Chapitre 3 : Étude de la pulvérisation de NTC sur une poudre métallique

l'évaporation du solvant, permettrait de déposer les NTC désenchevêtrés à la surface des particules d'Ag. Le principe de cette technique est résumé par la figure ci-dessous (cf. Figure 85). Ainsi, le mélange des NTC avec la poudre d'Ag, se réaliserait en trois étapes peu coûteuses : la mise en suspension des NTC, le mélange de la suspension avec la poudre métallique et le séchage de la pâte. Contrairement aux techniques testées dans les paragraphes précédents, le dépôt des NTC est forcé par la formation de la pâte et le séchage de celle-ci. Toutefois, il faut rappeler que la dispersion des NTC ne se déroule qu'à la surface des particules d'Ag et non au cœur de ces dernières. De cette façon, dans les matériaux composites Ag/NTC densifiés, les NTC ne se situeront qu'à l'intersection entre les particules. Cette méthode ne permet pas d'obtenir une dispersion homogène dans les matériaux composites Ag/NTC densifiés. Cela est le cas de toutes les techniques utilisant des poudres métalliques comme matériaux de départ. Néanmoins, la distribution des NTC obtenue par ces techniques peut être satisfaisante pour augmenter les propriétés des matériaux de contact fabriqués par la société METALOR®.

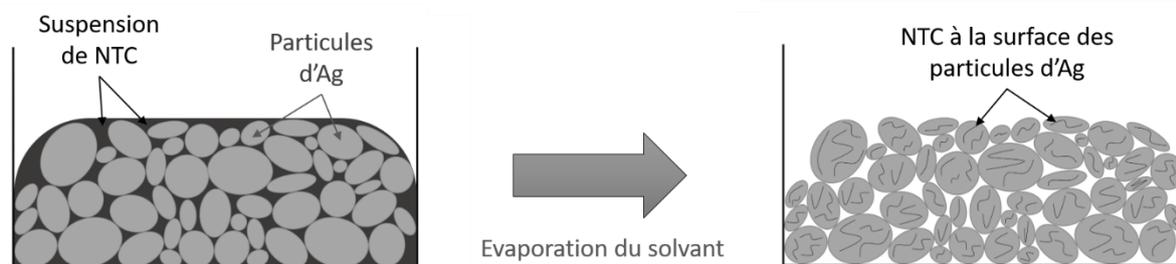


Figure 85 : Schéma du principe de la technique de mélange par élaboration de pâte Ag-NTCSDS

Ce procédé ne peut pas être nommé comme ceux présentées en introduction de ce chapitre puisque la quantité de liquide est beaucoup plus faible. Parmi les différents termes envisagés, il semble que celui de « pâte » soit le plus adapté pour décrire ce type de mélange puisqu'il définit, de manière générale, la combinaison de particules solides avec une substance liquide. Dans le cas présent, la poudre d'Ag serait qualifiée de « charge » et la suspension de NTC de « liant ». Une pâte peut être vue comme un fluide très visqueux au sein duquel les particules solides sont liées entre elles par des molécules d'eau. Comme mentionné précédemment, la quantité de liant ne doit pas être excessive mais elle doit également être suffisante pour hydrater toutes les particules d'Ag. Les photographies ci-dessous (cf. Figure 86) montrent l'évolution visuelle de 100 g de poudre d'Ag à laquelle une quantité de plus en plus importante de suspension NTC3SDS(0,5) est ajoutée. Le mélange est fait manuellement. D'après les photographies prises, une pâte « homogène », qui sera notée Ag-NTC3SDS, peut être obtenue pour une quantité de suspension comprise entre 9 et 11 mL. Pour des volumes supérieurs, la poudre d'Ag n'absorbe plus de liquide et un surnageant est visible. Rapporté à un gramme de la poudre d'Ag utilisée, le volume de suspension, qui peut être ajouté, est considéré égal à $0,10 \pm 0,01$ mL/g. En d'autres termes, pour une expérience donnée, le volume maximum pouvant être ajouté est égal à la masse d'Ag multiplié par 0,10. Bien entendu, ce facteur dépend des caractéristiques morphologiques de la poudre d'Ag. Afin d'évaluer la quantité de NTC pouvant être ainsi introduite à la surface des particules solides d'Ag, des calculs théoriques doivent être réalisés.



Figure 86 : Mélanges Ag-NTC3SDS en fonction du volume de suspension NTC3SDS ajouté

II.1.2. Calculs théoriques relatifs à la technique de mélange

Cette technique de mélange permet, entre autres, de tirer parti du contrôle de la concentration en NTC des différentes suspensions réalisées au chapitre précédent. En effet, en fonction de la fraction massique de NTC souhaitée, il est possible de calculer avec précision le volume de suspension à ajouter pour une certaine masse de poudre métallique. Les paramètres du calcul théorique sont les suivants :

- La masse de la poudre d'Ag [mg] : m_{Ag}
- Le volume de la suspension de NTC [mL] : V_{susp}
- La concentration en NTC dans la suspension [mg/mL] : C_{NTC}
- La concentration en SDS dans la suspension [mg/mL] : C_{SDS}
- Le pourcentage massique de NTC dans le mélange [%] : $\%_{mNTC}$

L'expression mathématique, qui permet de calculer l'évolution de la fraction massique de NTC en fonction du volume de suspension ajouté, est présentée ci-dessous (cf. Équation 9) :

$$\%_m NTC = \frac{V_{susp} * C_{NTC}}{m_{Ag} + V_{susp} * (C_{NTC} + C_{SDS})} * 100 \quad \text{Équation 9}$$

De manière générale, la masse d'Ag mise en jeu sera très supérieure à la masse de NTC et de SDS : $m_{Ag} \gg V_{susp} * (C_{NTC} + C_{SDS})$. Ainsi l'équation ci-dessous (cf. Équation 10) est simplifiée telle que :

$$\%_m NTC = \frac{V_{susp} * C_{NTC}}{m_{Ag}} * 100 \quad \text{Équation 10}$$

Une incertitude non négligeable existe sur la concentration des NTC en suspension, c'est pourquoi les incertitudes sont prises en compte également. Le calcul de l'incertitude est alors le suivant (cf. Équation 11) :

$$\Delta \%_m NTC = \left[\left| \frac{C_{NTC}}{m_{Ag}} * \Delta V_{susp} \right| + \left| \frac{V_{susp}}{m_{Ag}} * \Delta C_{NTC} \right| + \left| \frac{V_{susp} * C_{NTC}}{m_{Ag}^2} * \Delta m_{Ag} \right| \right] * 100 \quad \text{Équation 11}$$

Par conséquent, en considérant le volume maximal de suspension qui peut être ajouté, la fraction massique maximale en NTC atteignable dans les mélanges Ag-NTCSDS peut être calculée telle que :

- Pour la suspension NTC2SDS : $\%_m NTC2_{max} = \frac{0,1 * 10^{-3} * m_{Ag} * 4,6}{m_{Ag}} * 100 = 0,046\%$
- Pour la suspension NTC3SDS : $\%_m NTC3_{max} = \frac{0,1 * 10^{-3} * m_{Ag} * 7,9}{m_{Ag}} * 100 = 0,079\%$

En fraction volumique, cela représente 0,23 %vol. et 0,40 %vol. dans le cas des suspensions NTC2SDS et NTC3SDS respectivement. Ces fractions volumiques correspondent à des fractions volumiques couramment présentées dans la littérature. Afin d'obtenir des fractions volumiques supérieures à ces valeurs, il est nécessaire de réaliser plusieurs cycles de mélange et de séchage. Chaque cycle de mélange et de séchage permet ainsi d'augmenter la fraction massique de NTC du pourcentage calculé ci-dessus. La partie suivante décrit comment ces différents cycles ont été réalisés expérimentalement ainsi que le protocole de mélange de manière plus générale.

II.2. Protocole de mélange de l'Ag avec la suspension de NTC

Maintenant que la faisabilité de cette technique de mélange a été démontrée par le calcul, le dispositif expérimental utilisé se doit d'être présenté. Ce dernier est schématisé ci-dessous (cf. Figure 87). D'un côté, une masse égale à 200 g de poudre d'Ag est introduite dans un bécher. De l'autre côté, la suspension de NTC, dont les concentrations en NTC et en SDS sont connues, est stockée verticalement. Par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique, cette suspension est acheminée dans un tube en PTFE, ayant un diamètre intérieur égal à 2 mm. La pompe péristaltique a été calibrée en amont pour avoir un débit constant égal à 2 mL/min. La suspension est ainsi ajoutée goutte à goutte dans la poudre d'Ag qui est continuellement mélangée manuellement sous hotte. En fonction de la fraction massique de NTC souhaité, le volume à introduire est calculé en amont. Le séchage de la poudre est effectué sous étuve à 80 °C. La poudre est considérée sèche si elle n'accroche pas aux parois du récipient.

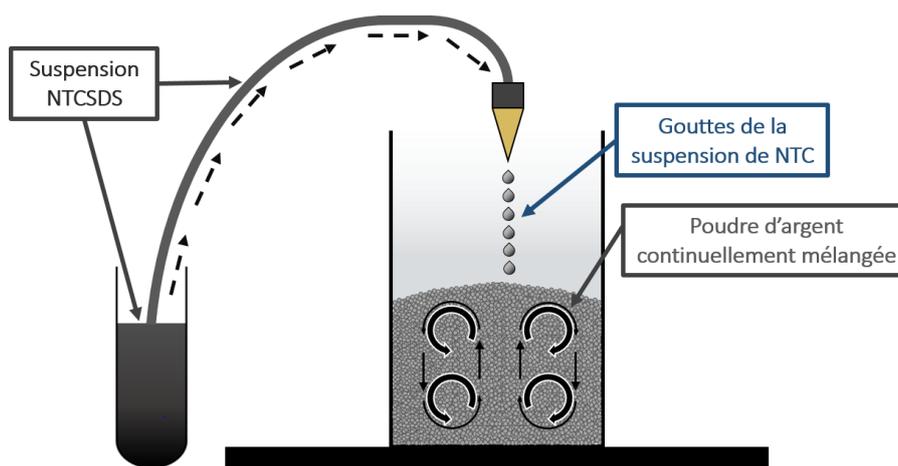


Figure 87 : Dispositif expérimental de mélange par voie liquide

Or, pour 200 g de la poudre d'Ag, le volume maximal qui peut être ajouté en une fois est considéré égal à 20 mL. Pour une certaine fraction massique visée, si le volume nécessaire est supérieur à ce volume maximal, plusieurs étapes de mélange et de séchage sont nécessaires. Par la suite, cette succession des étapes de mélange et de séchage sera appelée « cycle mélange-séchage ». Les calculs théoriques, qui montrent l'évolution de la fraction massique de NTC en fonction du volume de suspension NTC2SDS(0,4) et NTC3SDS(0,5), sont présentées ci-dessous (cf. Figure 88 et Figure 89). Le nombre de cycle à réaliser peut-être lu directement sur ces graphiques. Par exemple, pour les mélanges Ag-NTC3SDS (cf. Figure 89), 50 mL de suspensions NTC3SDS(0,5) doivent être ajoutés afin d'obtenir, après séchage de la poudre, une fraction massique de NTC égale à 0,2 %m. D'après le graphique, cette expérience se trouve dans la troisième zone colorée ce qui signifie que trois cycles de mélange-séchage sont nécessaires. De cette manière, une large gamme de mélange a été réalisée. Le paragraphe suivant détaille les différentes études qui ont été réalisées pour valider, ou non, ce protocole de mélange.

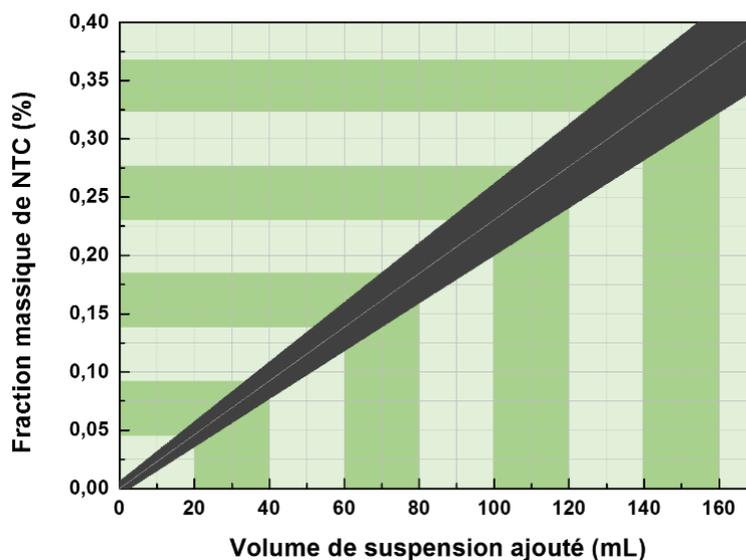


Figure 88 : Évolution de la fraction massique de NTC en fonction du volume de suspension NTC2SDS(0,4) ajouté et détermination du nombre de cycle de mélange et de séchage à effectuer

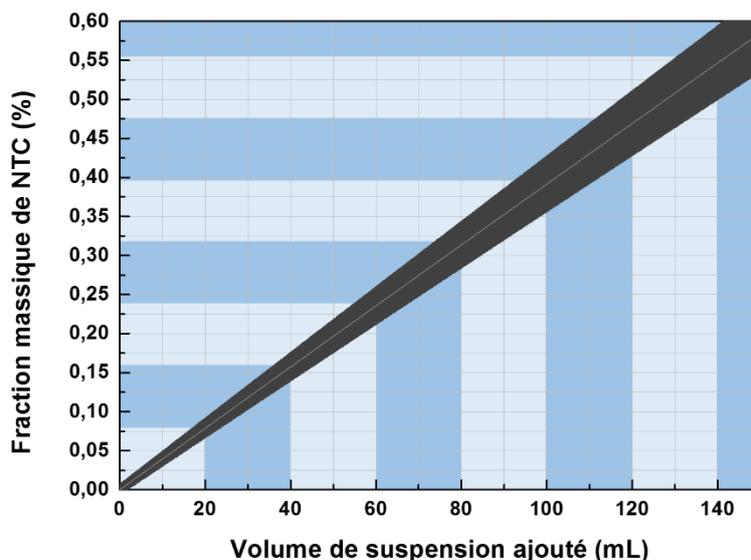


Figure 89 : Évolution de la fraction massique de NTC en fonction du volume de suspension NTC3SDS(0,5) ajouté et détermination du nombre de cycle de mélange et de séchage à effectuer

II.3. Présentation du plan d'expérience

Bien entendu, de nombreuses pistes d'étude sont à explorer afin de vérifier le protocole mis en place. Dans le cadre de cette thèse, il a été choisi d'étudier certains paramètres qui sont détaillés ci-dessous.

Tout d'abord, même si un calcul théorique prédit l'évolution de la fraction massique de NTC en fonction du volume de suspension ajouté, il est nécessaire de vérifier expérimentalement ce calcul théorique et ceci pour les deux suspensions NTC2SDS et NTC3SDS. Dans un premier temps, l'évolution de la fraction massique en C a été étudiée en fonction du volume de suspension ajouté. L'évolution de la fraction massique en SDS a également été vérifiée. A partir de ces différents mélanges, de nombreuses analyses micrographiques ont été réalisées afin d'évaluer la qualité de la dispersion des NTC à la surface de la poudre d'Ag. Ces micrographies ont permis de déterminer dans quelle mesure la multiplication des cycles « mélange-séchage » affecte la dispersion des NTC à la surface des particules.

Ensuite, la dispersion des NTC à la surface des particules pourrait être impactée par la taille de la poudre, par sa morphologie et, plus généralement, par sa surface spécifique. Dans le cadre de cette étude, la morphologie de la poudre commerciale d'Ag est fixée. Il s'agit alors d'évaluer l'effet de la taille des particules sur le mélange, et donc de la surface spécifique, sur la dispersion des NTC.

Enfin, des expériences ont été menées afin d'introduire une étape supplémentaire au procédé permettant d'éliminer le tensioactif dans les mélanges. En effet, le tensioactif est une pollution organique qu'il faut pouvoir enlever. Une rapide étude a permis de mettre en place un protocole efficace à cet égard.

III. Caractérisations des mélanges réalisées

Comme détaillé à la fin de la partie précédente, de nombreuses expériences ont été entreprises afin de vérifier la dispersion des NTC à la surface des particules métalliques par cette méthode de mélange. Dans un premier temps, le calcul théorique détaillant l'évolution de la fraction massique de NTC sera comparé aux valeurs expérimentales. Dans un deuxième temps, les différentes micrographies, qui présentent la dispersion des NTC, seront analysées.

III.1. Vérification du calcul théorique pour les suspensions NTC2SDS et NTC3SDS

III.1.1. Description des expériences réalisées

Afin de vérifier le calcul théorique présenté dans la partie précédente, des mélanges ont été réalisés à partir de 200 g de la poudre commerciale d'Ag et à partir des deux suspensions de NTC appelées NTC2SDS(0,4) et NTC3SDS(0,5). Les mélanges sont appelés Ag-NTC2SDS et Ag-NTC3SDS en référence aux deux suspensions utilisées respectivement. Le tableau ci-dessous (cf. Tableau 11) résume les différentes fractions massiques de NTC souhaitées ainsi que les volumes de suspensions ajoutés.

Ag-NTC2SDS		Ag-NTC3SDS	
Fraction massique théorique [%]	Volume de suspension ajouté [mL] (nombre de cycles)	Fraction massique théorique [%]	Volume de suspension ajouté [mL] (nombre de cycles)
0,02	8,7 (1)	0,05	12,7 (1)
0,06	26 (2)	0,1	25,4 (2)
0,1	43,2 (3)	0,2	50,9 (3)
0,2	86,4 (5)	0,3	76,5 (4)
0,3	129,6 (7)	0,4	102,2 (5)
0,4	172,8 (9)		

Tableau 11 : Présentation des différents mélanges effectués

Une fois le dernier cycle mélange-séchage accompli, les pourcentages massiques de carbone et de sodium ont été mesurés par un analyseur C (ELTRA®, Carbon analyzer CS-2000) et par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP). La détermination de la fraction massique de carbone par l'analyseur C se fait via la combustion de l'échantillon dans un four sous oxygène et en présence de tungstène et de fer. Les gaz issus de la combustion (CO, CO₂) sont alors filtrés puis analysés par des cellules infrarouges. Avant chaque série de mesure, l'appareil est calibré avec un acier contenant 0,109 %m. de C. Au minimum trois mesures sont réalisées par échantillon avec environ 250 mg d'échantillon pour chaque mesure. La mesure de la fraction massique de sodium est effectuée afin de remonter à la fraction massique de SDS dans les mélanges.

III.1.2. Calculs théoriques du pourcentage massique de C et de Na en fonction du volume de suspension

Avant de présenter les différentes valeurs mesurées, il faut noter que la mesure du pourcentage massique de C ne correspond pas directement à la fraction massique de NTC. D'une part, il faut prendre en compte la fraction massique de C potentiellement présente dans la poudre commerciale d'Ag. D'autre part, il faut considérer le fait que le tensioactif utilisé est lui-même composé à 49,98 %m. de C. Ainsi, l'évolution de la fraction massique de C dépend non seulement de l'évolution de la fraction massique de NTC mais également de l'évolution de la fraction massique de SDS. Sans cela, la fraction massique de NTC serait significativement surestimée. De nouveau, des calculs théoriques prédisant l'évolution de la fraction massique de C et de Na en fonction du volume de suspension ajouté ont été réalisés. Les paramètres de ces calculs théoriques sont les suivants :

- La masse de la poudre d'Ag [mg]: m_{Ag}
- Le volume de la suspension de NTC [mL] : V_{susp}
- La concentration en NTC dans la suspension [mg/mL] : C_{NTC}
- La concentration en SDS dans la suspension [mg/mL] : C_{SDS}
- La fraction massique de C dans le tensioactif (SDS) : $x_{mC,SDS} = 0,4998$
- La fraction massique de Na dans le tensioactif (SDS) : $x_{mNa,SDS} = 0,0797$
- Le pourcentage massique de C dans le mélange Ag-NTCSDS [%] : $\%_m C$
- Le pourcentage massique de C dans la poudre d'Ag commerciale [%] : $\%_m C_0$
- Le pourcentage massique de Na dans le mélange Ag-NTCSDS [%] : $\%_m Na$
- Le pourcentage massique de Na dans la poudre d'Ag commerciale [%] : $\%_m Na_0$

Les équations ainsi établies sont présentées ci-dessous :

$$\%_m C = \%_m C_0 + \frac{V_{susp} * (C_{NTC} + x_{mC,SDS} * C_{SDS})}{V_{susp} * (C_{NTC} + C_{SDS}) + m_{Ag}} * 100$$

Équation 12 : Évolution du $\%_m C$ dans les poudres issues du mélange

$$\%_m Na = \%_m Na_0 + \frac{V_{susp} * C_{NTC} * x_{mNa,SDS}}{V_{susp} * (C_{NTC} + C_{SDS}) + m_{Ag}} * 100$$

Équation 13 : Évolution du $\%_m Na$ dans les poudres issues du mélange

Comme précédemment, la masse d'Ag est considérée très supérieure à la masse de NTC et de SDS : $m_{Ag} \gg V_{susp} * (C_{NTC} + C_{SDS})$. Ainsi les équations ci-dessous peuvent être simplifiées telles que :

$$\%_m C = \%_m C_0 + \frac{V_{susp} * (C_{NTC} + x_{mC,SDS} * C_{SDS})}{m_{Ag}} * 100$$

Équation 14 : Évolution du $\%_m C$ dans les poudres issues du mélange

$$\%_mNa = \%_mNa_0 + \frac{V_{susp} * C_{SDS} * x_{mNa,SDS}}{m_{Ag}} * 100$$

Équation 15 : Évolution du $\%_mNa$ dans les poudres issues du mélange

Les incertitudes des différents paramètres du calcul ont été également prises en compte afin de faire un calcul d'incertitudes absolues. Les incertitudes des différents paramètres sont les suivantes :

Incertitudes des paramètres du calcul théorique	
- $\Delta m_{Ag} = 100 \text{ mg}$	- $\Delta V_{susp} = 0,2 \text{ mL}$
- $\Delta \%_mC_0 = 0,002 \%$	- $\Delta \%_mNa_0 = 0,002 \%$
- $\Delta C_{NTC2} = 0,67 \text{ mg/mL}$	- $\Delta C_{NTC3} = 0,58 \text{ mg/mL}$
- $\Delta C_{SDS \text{ dans } NTC2SDS(0,4)} = 0,59 \text{ mg/mL}$	- $\Delta C_{SDS \text{ dans } NTC3SDS(0,5)} = 1,02 \text{ mg/mL}$

Tableau 12 : Incertitudes expérimentales des différents paramètres pour les calculs théoriques

III.1.3. Comparaison des calculs théoriques avec les mesures expérimentales

Les figures ci-dessous comparent les évolutions des fractions massiques de C et de Na déterminées expérimentalement avec les évolutions théoriques (cf. Figure 90 et Figure 91). Tout d'abord, il faut constater que la fraction massique initiale de C et de Na dans la poudre commerciale est proche de zéro. La fraction massique de C est égale à $0,0085 \pm 0,0018 \%$, tandis que celle de Na est considérée nulle. En ce qui concerne l'évolution de la fraction massique de C, il faut remarquer que les valeurs expérimentales se trouvent dans la limite basse de l'incertitude du calcul théorique. Concernant la fraction massique de Na, il semble que le calcul théorique sous-estime sa valeur pour les mélanges Ag-NTC2SDS et Ag-NTC3SDS. Néanmoins les valeurs respectent essentiellement les valeurs attendues.

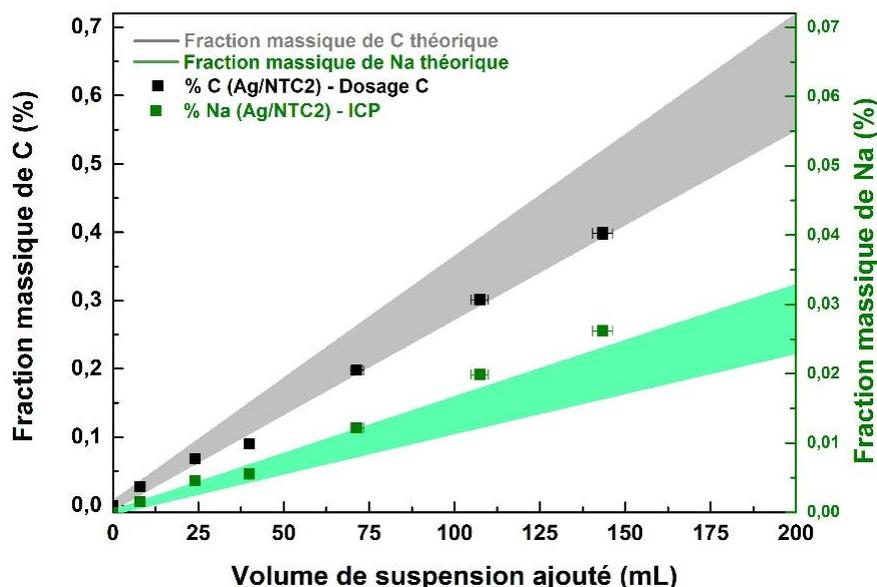


Figure 90 : Comparaison de l'évolution théorique du pourcentage massique de C et Na des poudres Ag-NTC2SDS en fonction du volume de suspension introduit

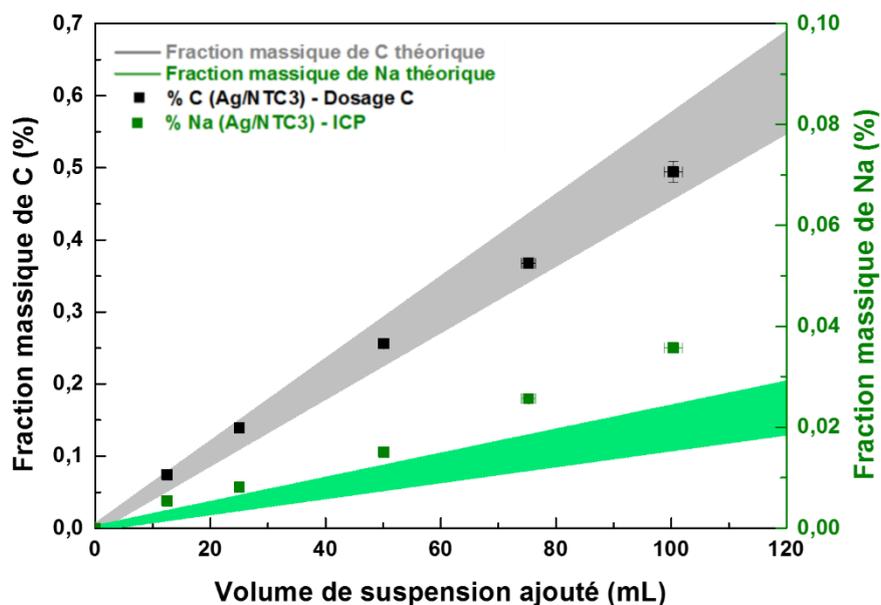


Figure 91 : Comparaison de l'évolution théorique du pourcentage massique de C et Na des poudres Ag-NTC3SDS en fonction du volume de suspension introduit

Des régressions linéaires des évolutions des fractions massiques de Na et de C ont été réalisées afin de recalculer la concentration en SDS puis en NTC. Pour les différentes régressions linéaires de l'évolution de la fraction massique de C et de Na, les ordonnées à l'origine ont été fixées égales aux valeurs mesurées sur la poudre commerciale d'Ag. Les ordonnées à l'origine et les pentes de ces régressions sont résumées dans le tableau ci-dessous (cf. Tableau 13). A partir de ces paramètres, les concentrations en SDS puis en NTC ont été calculées grâce au système d'équation détaillé ci-dessous également.

	Évolution de la fraction massique de C			Évolution de la fraction massique de Na		
	Ordonnée à l'origine (10^{-3})	Pente (10^{-3})	R^2	Ordonnée à l'origine	Pente (10^{-3})	R^2
Ag-NTC2SDS	$8,49 \pm 1,75$	$2,31 \pm 0,18$	$> 0,97$	0	$0,180 \pm 0,004$	$> 0,99$
	$\Rightarrow C_{\text{NTC2, calcul}} = 3,93 \pm 0,44 \text{ mg/mL}$			$\Rightarrow C_{\text{SDS, calcul}} = 4,52 \pm 0,11 \text{ mg/mL}$		
Ag-NTC3SDS	$8,49 \pm 1,75$	$4,76 \pm 0,07$	$> 0,99$	0	$0,344 \pm 0,010$	$> 0,99$
	$\Rightarrow C_{\text{NTC3, calcul}} = 6,48 \pm 0,6 \text{ mg/mL}$			$\Rightarrow C_{\text{SDS, calcul}} = 8,63 \pm 0,25 \text{ mg/mL}$		

Tableau 13 : Résultats des régressions linéaires de l'évolution de la fraction massique en C et en Na des mélanges Ag-NTCSDS

Soit, le système d'équation suivant avec a, b, c et d les différents paramètres de l'ajustement linéaire :

$$\begin{cases} \%mC_0 + \frac{V_{susp} * (C_{NTC} + x_{mC,SDS} * C_{SDS})}{m_{Ag}} * 100 = a * V_{susp} + b \\ \%mNa_0 + \frac{V_{susp} * C_{SDS} * x_{mNa,SDS}}{m_{Ag}} * 100 = c * V_{susp} + d \end{cases}$$

Or, les ordonnées à l'origine ont été fixées comme égales lors du paramétrage de l'ajustement, d'où :

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{(C_{NTC} + x_{mC,SDS} * C_{SDS})}{m_{Ag}} * 100 = a \\ \frac{C_{SDS} * x_{mNa,SDS}}{m_{Ag}} * 100 = c \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_{NTC} = \left(a - \frac{x_{mC,SDS} * C_{SDS} * 100}{m_{Ag}} \right) * \frac{m_{Ag}}{100} \\ C_{SDS} = c * \frac{m_{Ag}}{100 * x_{mNa,SDS}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} C_{NTC} = \left(a - \frac{x_{mC,SDS} * c}{x_{mNa,SDS}} \right) * \frac{m_{Ag}}{100} \\ C_{SDS} = c * \frac{m_{Ag}}{100 * x_{mNa,SDS}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_{NTC} = \left(a - \frac{0,4998 * c}{0,0797} \right) * 2000 \\ C_{SDS} = c * \frac{2000}{0,0797} \end{cases}$$

Même si, pour les deux suspensions, les concentrations en NTC et en SDS sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans le chapitre 2, une différence significative doit être néanmoins notée. Les concentrations en NTC des suspensions NTC2SDS(0,4) et NTC3SDS(0,5) sont estimées égales à 3,93 mg/mL et 6,48 mg/mL respectivement alors qu'elles avaient été mesurées à 4,6 mg/mL et 7,88 mg/mL respectivement. Expérimentalement, il a été observé que les tuyaux de la pompe péristaltique étaient noirs après les expériences. Ces derniers doivent être lavés abondamment avec de l'eau distillée après les expériences. Il semble donc que, lorsque la suspension circule dans les tuyaux, une partie des NTC se dépose sur les parois intérieures des tuyaux. Cela expliquerait que les fractions massiques en NTC dans les mélanges Ag-NTCSDS soient inférieures à celles prévues. L'influence du pompage sur les suspensions de NTC sera discutée plus tard dans ce chapitre. En ce qui concerne la concentration calculée de SDS, cette dernière est anormalement élevée. En effet, il est difficilement concevable que la concentration en SDS soit supérieure à 8 mg/mL dans le cas de la suspension NTC3SDS(0,5) puisque la concentration initiale de SDS avant la mise en suspension des NTC est égale à 5 mg/mL. La présence de Na n'a pas été détectée dans l'eau distillée utilisée pour la mise en suspension des NTC. Une telle différence soulève un doute sur les régressions linéaires réalisées. Toutefois, les coefficients de détermination (R^2) sont très proches de 1. Dans tous les cas, la présence de SDS est non négligeable puisqu'il s'agit d'une pollution qu'il sera nécessaire de traiter avant la mise en forme de matériaux composites Ag/NTC. Avant de considérer cette problématique, il est nécessaire d'évaluer la dispersion des NTC obtenue via ce protocole de mélange.

III.2. Évaluation de la dispersion des NTC à la surface des particules d'Ag

III.2.1. Analyses microscopiques de la dispersion des NTC

La dispersion des NTC dans les différents mélanges Ag-NTC3SDS a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces analyses microscopiques se sont focalisées sur les échantillons Ag-NTC2SDS et Ag-NTC3SDS présentés ci-dessus. Tout d'abord, certaines photographies de mélanges Ag-NTC2SDS et Ag-NTC3SDS ont été prises après séchage (cf. Figure 92). Contrairement aux expériences préliminaires (cf. p100), les mélanges semblent plus homogènes puisqu'il n'y a pas de différences visuelles entre la poudre à la surface et celle au fond du bécher. De plus, il semble que la poudre se noircisse de plus en plus en fonction de la concentration en NTC.



Figure 92 : Photographies des poudres Ag-NTC3SDS après séchage

Les figures 93 à 97 montrent les micrographies MEB des différentes poudres Ag-NTC obtenues. D'après les premières observations faites (cf. Figure 93), il a été constaté que la distribution des NTC à la surface des poudres d'Ag n'est pas parfaitement homogène. L'utilisation des électrons rétrodiffusés (BSE) a en effet permis de mettre en évidence la présence de zones fortement concentrées en NTC à la surface des poudres d'Ag. De plus, il semble que toutes les particules ne sont pas recouvertes avec une même quantité de NTC puisque les plus petites particules présentent moins de zones fortement concentrées en NTC. Toutefois, il est très important de noter également qu'aucune particule uniquement composée de NTC n'a été observée. En d'autres termes, tous les NTC présents se situent à la surface des particules d'Ag. La première impression est donc assez contrastée : les NTC sont bien dispersés à la surface des particules d'Ag mais pas de façon homogène.

D'après les analyses faites, il ne semble pas qu'il y ait de différences significatives au niveau de la dispersion des NTC pour des mélanges ayant subi un nombre de cycles mélange-séchage différents. Les micrographies ci-dessous (cf. Figure 94) ont été prises en électrons secondaires (SE) sur une poudre Ag-NTC3SDS ayant subi un seul cycle de mélange-séchage. De façon similaire aux deux micrographies précédentes, des zones fortement concentrées en NTC sont observables.

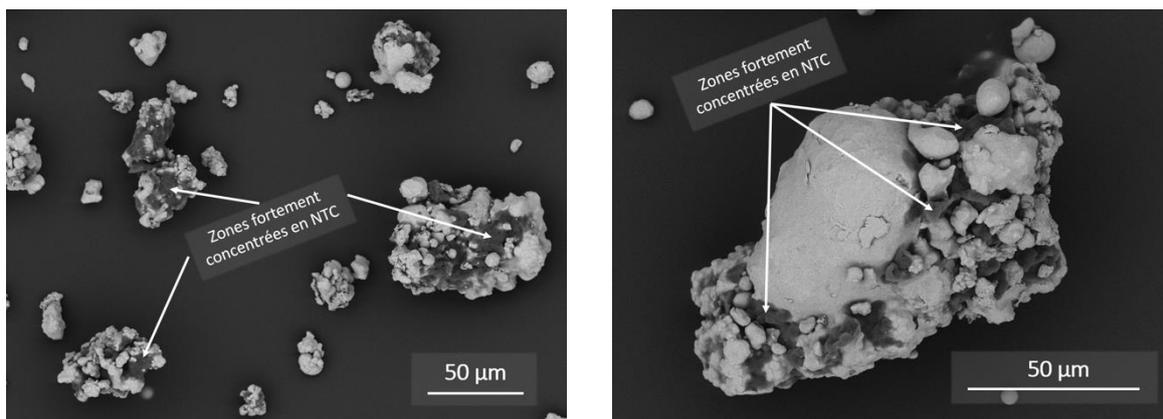


Figure 93 : Micrographie d'une poudre Ag-NTC3SDS avec un pourcentage massique de NTC égale à 0,4 %m. (gauche) et égale à 0,2 %m. (droite)

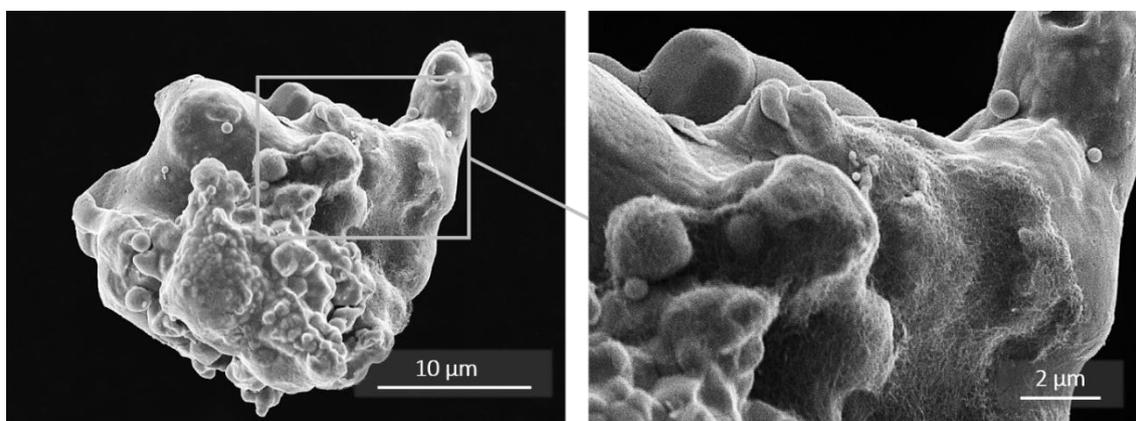


Figure 94 : Micrographies d'une poudre Ag-NTC3SDS avec une fraction massique de NTC égale à 0,05 %m.

Une origine possible des zones fortement concentrées en NTC serait l'acheminement de la suspension de NTC dans des tuyaux par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. En effet, lorsque les suspensions sont mises en mouvement, les particules en suspension se déplacent et peuvent rentrer en collision. En fonction de certains paramètres comme la vitesse de pompage, la viscosité de la suspension et les caractéristiques des tuyaux utilisés, des écoulements laminaires et turbulents peuvent avoir lieu et engendrer l'agglomération des particules en suspension. Tout ceci est relatif au domaine de la mécanique des fluides. Il faudrait qu'une étude approfondie soit menée autour de cette thématique pour établir les conditions de pompage adéquates pour les deux suspensions de NTC. Une solution serait de modifier le protocole expérimental. Par exemple, la suspension pourrait être ajoutée manuellement à la poudre d'Ag en une seule fois, le tout serait alors mélangé pour former la pâte Ag-NTC3SDS qui serait séchée par la suite.

Toutefois, il faut également remarquer que, dans les zones fortement concentrées, les NTC déposés épousent généralement la forme des particules d'Ag (cf. Figure 95). Cela signifierait que les NTC se déposent individuellement à la surface des particules d'Ag lors du séchage de la pâte

Ag-NTCSDS. Par conséquent, ce ne seraient pas des agglomérats des NTC qui se déposent à la surface des particules. Toutefois, quelques exceptions ont été observées pour lesquelles il semble que des petits agglomérats de NTC se soient déposés à la surface des particules d'Ag (cf. Figure 96). Dans ces cas, les NTC n'épousent pas la morphologie de la particule. Toutefois, ce type d'observation est assez rare et les agglomérats observés sont bien inférieurs en taille à ceux présents dans la poudre de NTC initiale.

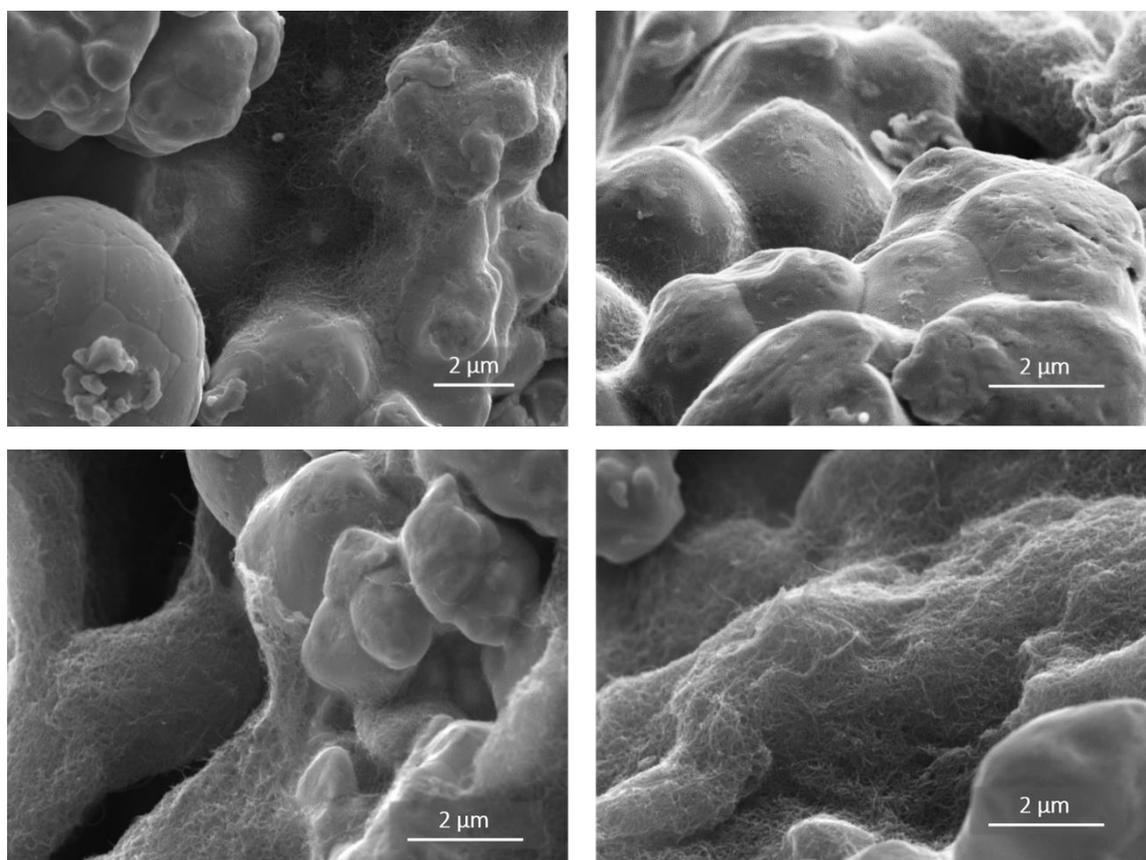


Figure 95 : Micrographies d'une poudre Ag-NTC3SDS ayant une fraction massique de NTC égale à 0,4 %m.

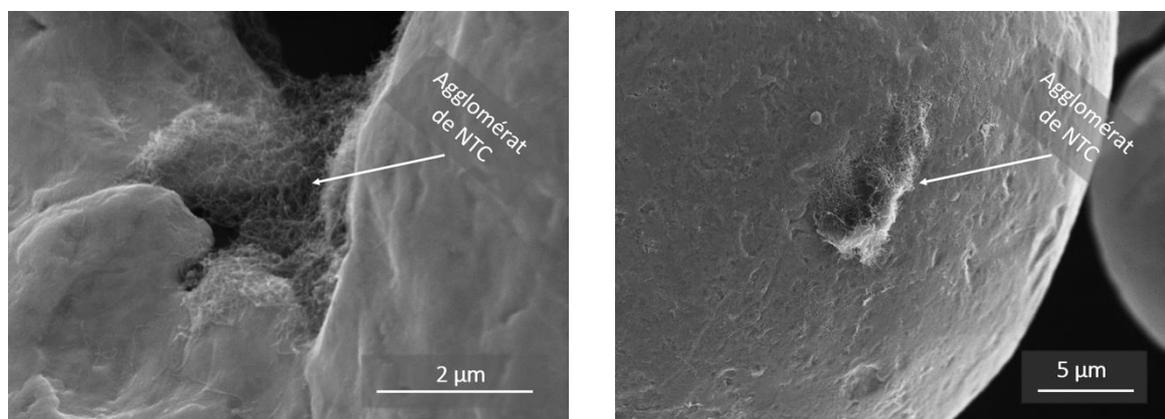


Figure 96 : Micrographies de poudres Ag-NTCSDS après séchage

Que ce soit dans les zones fortement concentrées en NTC ou non, les NTC ont tendance à se trouver dans les reliefs des particules d'Ag (cf. Figure 97). Ce phénomène peut être dû au fait que, lorsque la pâte Ag-NTCSDS est formée, les particules d'Ag sont amenées à être en contact les unes des autres par les forces capillaires liées à la présence de liquide entre les différentes particules. En prenant en compte la morphologie de la surface des particules, la suspension se trouverait en plus grande quantité dans les creux de surface des particules. Cela expliquerait que la quantité de NTC dans les cavités est supérieure à celle dans les sommets des rugosités de surface des particules d'Ag. La morphologie de la surface de la poudre commerciale utilisée aurait ainsi un effet majeur sur la distribution des NTC. Bien entendu, cela est une hypothèse et le schéma illustrant cette explication (cf. Figure 98) est très simplifié.

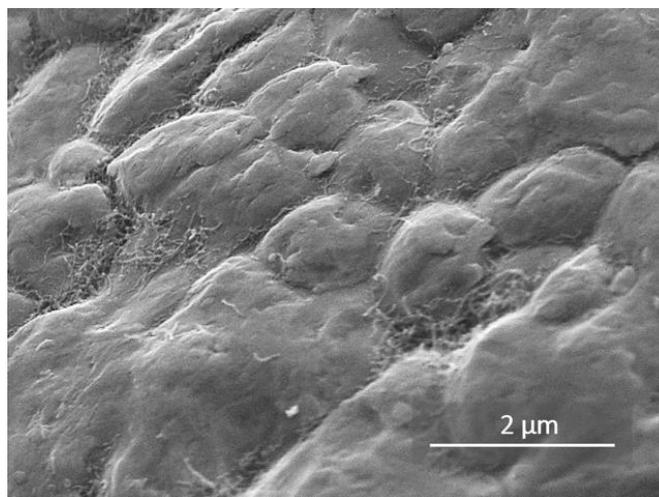


Figure 97 : Micrographie d'une poudre Ag-NTC2SDS ayant une fraction massique de NTC égale à 0,2 %m.

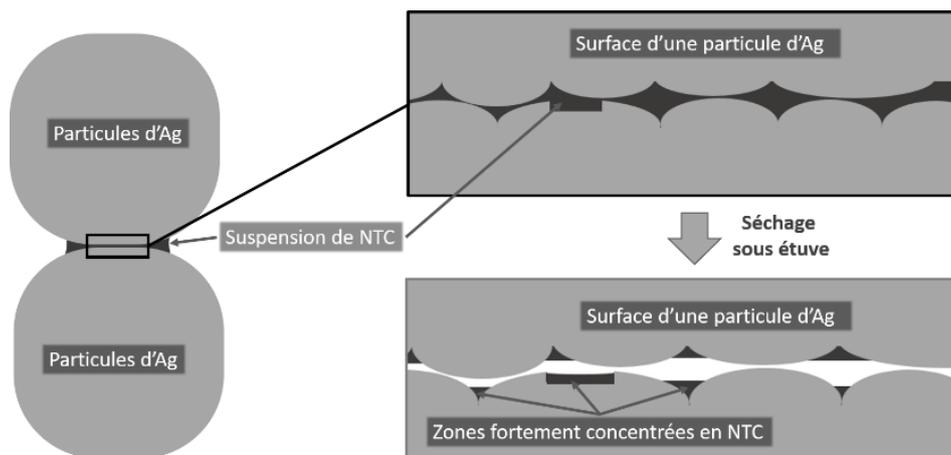


Figure 98 : Illustration du séchage de la suspension sur une surface non régulière

Toutes ces explications quant à l'origine de la distribution des NTC restent des hypothèses. Il faudrait trouver une méthode afin d'observer la répartition de la suspension dans la pâte Ag-NTCSDS ainsi que son évolution lors du séchage afin d'expliquer la présence des zones fortement

concentrées en NTC à la surface des particules d'Ag. La répartition de la suspension autour des particules d'Ag est à l'origine de la distribution des NTC à la surface des particules. Dans tous les cas, il reste clair que la dispersion des NTC n'est pas aussi homogène qu'espérée. Toutefois, ces résultats sont encourageants compte tenu de la morphologie très spécifique de la poudre commerciale d'Ag.

III.2.2. Études complémentaires

III.2.2.1. Effet de la taille des particules d'Ag

Afin d'étudier l'influence de la taille des particules d'Ag, des mélanges ont été réalisés à partir de la poudre commerciale et de la suspension NTC3SDS(0,5). En amont, la poudre d'Ag a été tamisée avec des grilles de tamisage de 25, 50 et 100 μm . De cette manière, huit cycles de mélange-séchage ont été réalisés avec, d'une part, des particules d'Ag inférieures à 25 μm et, d'autre part, avec des particules d'Ag comprises entre 50 et 100 μm . Ces deux mélanges sont appelés Ag(<25)-NTC3SDS et Ag(50-100)-NTC3SDS respectivement. La morphologie de surface des poudres est toujours largement aléatoire et irrégulière et des zones fortement concentrées en NTC sont observables. Toutefois les deux micrographies ci-dessous peuvent être commentées. La première présente une particule sphérique ayant un diamètre de l'ordre du micromètre recouverte de NTC (cf. Figure 99). La dispersion des NTC n'est pas parfaitement homogène et certains NTC ne sont pas en contact tout du long avec la particule. La deuxième micrographie expose la surface d'une particule plus grande sur laquelle des nombreux NTC y sont déposés (cf. Figure 100). Ces observations pourraient aller dans le même sens que les travaux de Jiang et al. [214]. Des particules de trop petites tailles ne seraient en effet pas adéquates pour le dépôt de NTC. En effet, il faudrait que la poudre présente une surface suffisante afin que les NTC puissent épouser la forme de la particule sur toute sa longueur. Des études plus approfondies, utilisant des poudres de taille et de morphologie plus précises, devraient permettre de recueillir des informations complémentaires sur ce type de mélange. A titre d'exemple, une morphologie « plaquette » de la poudre d'Al avait montré des résultats intéressants dans les travaux de Jiang et al. Quoiqu'il en soit, il est clair que l'utilisation d'une poudre de taille inférieure au micron n'est pas souhaitable pour cette technique de mélange.

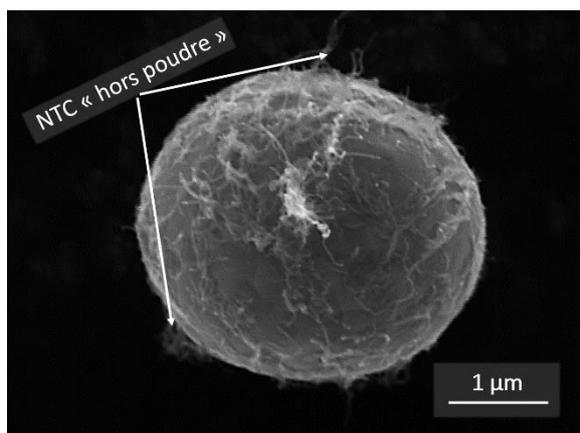


Figure 99 : Micrographie de la poudre Ag(<25)-NTC3SDS

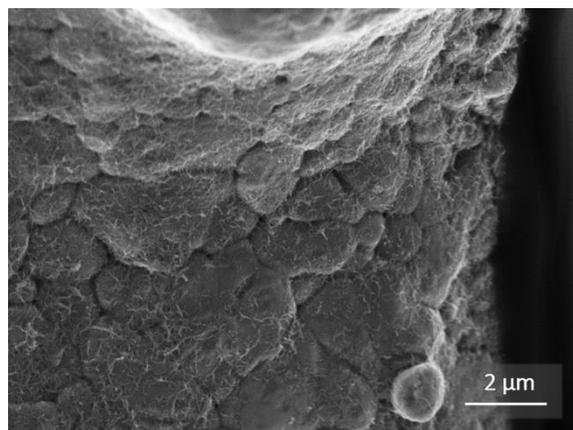


Figure 100 : Micrographie de la poudre Ag(50-100)-NTC3SDS

III.2.2.2. Adhésion des NTC à la surface des particules métalliques

Des analyses micrographiques ont montré les NTC dispersés à la surface des particules d'Ag. Aucune particule uniquement composée de NTC n'a été observée sur les mélanges une fois séchée. Cependant il est nécessaire d'évaluer l'adhésion des NTC à la surface des particules métalliques. En effet, les zones fortement concentrées en NTC pourraient se détacher au fur et à mesure de la manipulation des poudres Ag-NTCSDS après séchage. Entre autres, Grbavcic et al. ont publié un article dans lequel ils étudient le séchage d'une suspension à la surface des particules inertes en mouvement dans un lit fluidisé [217]. Au final, le détachement des particules déposées à la surface des particules inertes a été attribué aux frottements entre les particules une fois le solvant évaporé. Cependant une étude complémentaire a révélé que, en fonction des propriétés hydrophiles ou hydrophobes des particules inertes, le détachement des particules issues de la suspension peut ne pas avoir lieu systématiquement [218].

Dans ce contexte, un essai a été réalisé au cours duquel une poudre Ag-NTC3SDS, ayant une fraction massique de 0,4 %m., a été mélangée dans le mélangeur acoustique LAB RAM II (RESODYN®). Il s'agit du mélangeur qui permet de se mettre dans des conditions de mélanges où la fréquence et l'intensité des chocs entre particules est grande (cf. Figure 101). La poudre a été mélangée à la puissance maximale (100 G) pendant 2 min avant d'être analysée (cf. Figure 102).

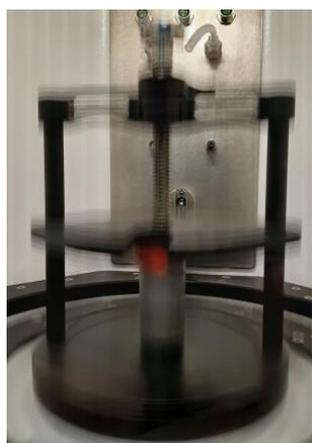


Figure 101 : Dispositif de mélange LAB RAM II en fonctionnement avec la poudre Ag-NTC3SDS à l'intérieur

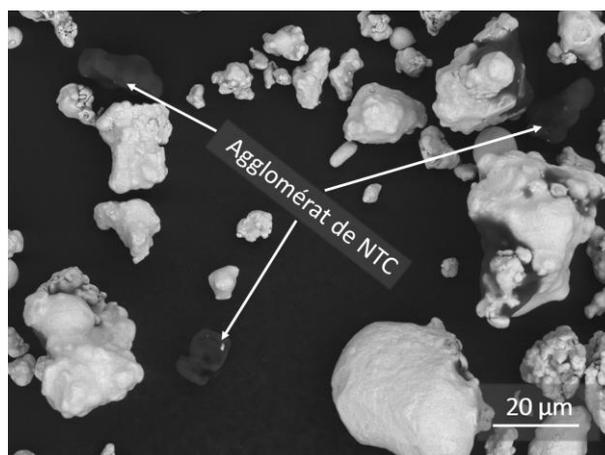


Figure 102 : Micrographie de la poudre Ag-NTC3SDS après avoir été mélangée dans le mélangeur LAB RAM II

La présence d'agglomérats dans la poudre après mélange témoigne de la faible adhésion des NTC à la surface des particules métalliques. Lors du mélange, les impacts entre les particules ont été suffisamment énergétiques pour détacher les NTC de la surface des particules métalliques. Cette faible adhésion des NTC sur les particules d'Ag après séchage est problématique et doit être prise en compte lors de la manipulation de la poudre Ag-NTCSDS. Une solution serait de réaliser la dernière étape de séchage directement dans le moule où la densification aura lieu.

Avant de conclure sur cette technique de mélange, un dernier point a été traité. Il s'agit de l'élimination des espèces organiques indésirables de la surface des particules d'argent.

III.3. Étape de déliantage des poudres Ag-NTCSDS

III.3.1. Mise en place du protocole de déliantage

Pour tous les mélanges présentés jusqu'ici, une quantité non négligeable de SDS a été détectée. Si cette dernière n'influence pas, à priori, la dispersion de NTC à la surface des particules d'Ag, elle constitue une pollution organique qu'il est nécessaire d'enlever. En effet, la décomposition de cette pollution durant la densification des matériaux composites pourrait engendrer la formation de porosité en plus de constituer une pollution importante à l'interface entre les NTC et l'Ag. Dans de nombreux procédés comme le gel casting ou le moulage de pièces métalliques par injection de poudres, l'étape menant à l'élimination d'espèces organiques en amont du frittage se nomme « étape de déliantage ». Les paragraphes suivants traitent de la mise en place d'une étape de déliantage permettant d'éliminer le SDS tout en conservant la distribution des NTC à la surface des particules d'Ag.

III.3.1.1. Par traitement thermique

De manière générale, les composés organiques sont enlevés lors d'un traitement thermique avant que les matériaux ne soient densifiés. Jiang et al. [214] montrent que, par l'intermédiaire d'un traitement thermique, le PVA qui est adsorbé à la surface des particules d'Al peut être décomposé. Par conséquent, des analyses thermogravimétriques ont été menées sous argon et sous air sur du SDS afin d'évaluer la faisabilité d'un tel traitement pour les mélanges Ag-NTCSDS (cf. Figure 103).

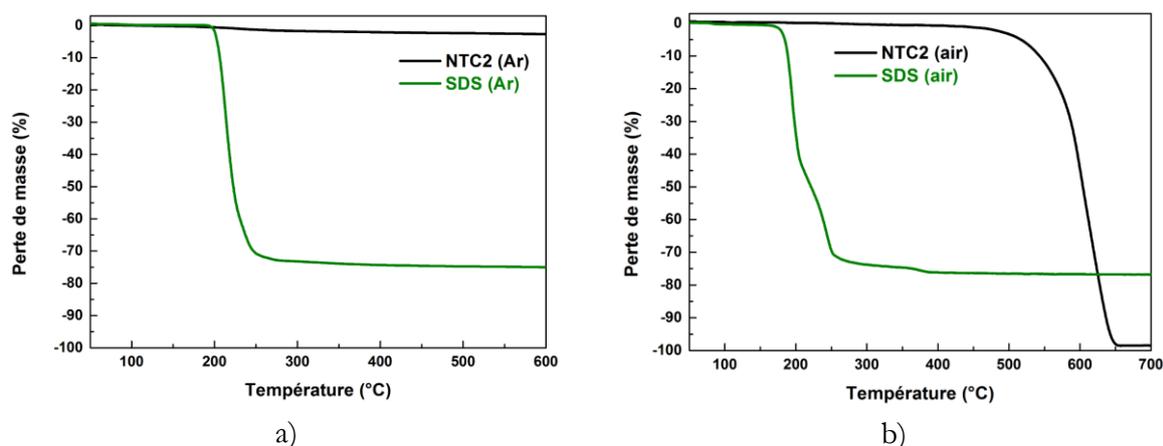


Figure 103 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min) du SDS et des NTC
a) sous argon b) sous air

Que ce soit sous argon ou sous air, le SDS se décompose majoritairement entre 200 et 270 °C tandis que les NTC se calcinent uniquement sous air entre 500 et 650 °C. Par conséquent, un traitement thermique des mélanges Ag-NTCSDS pourrait être envisagé sous argon ou sous oxygène à 350 °C par exemple. Toutefois il faut remarquer que le SDS ne se décompose pas totalement puisqu'environ 25 % de la masse initiale est toujours présente. Des mesures par dosage C et des analyses par diffraction aux rayons (DRX) ont été effectuées sur des résidus du SDS ayant subi un traitement thermique d'une heure à 350 °C sous argon. Ces résidus sont, entre autres, composés d'une phase cristalline Na_2SO_4 (cf. Figure 104) et de carbone amorphe dont la fraction massique est voisine de 3 %m.

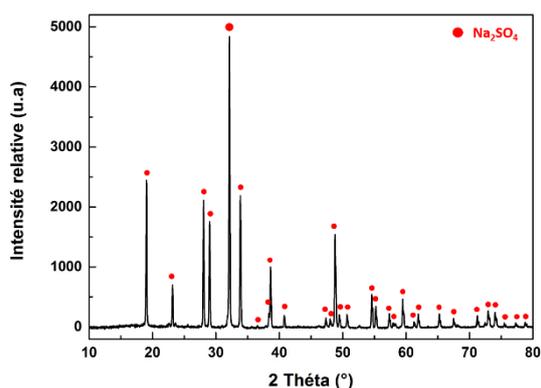


Figure 104 : Diffractogramme des résidus de SDS après un traitement thermique sous argon (350 °C, 1 h)

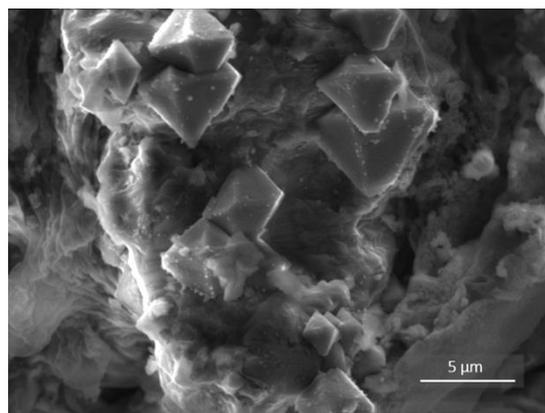


Figure 105 : Micrographie des résidus de SDS après un traitement thermique sous argon (350 °C, 1 h)

Ainsi, même si un traitement thermique pouvait permettre d'ôter une certaine partie du SDS, une pollution résiduelle serait toujours présente. Il est nécessaire de trouver une autre méthode permettant d'éliminer la quasi-totalité du résidu SDS organique.

III.3.1.2. Par dissolution du SDS dans de l'éthanol

Lors des premières expériences de mise en suspension de NTC, il avait été envisagé d'utiliser l'eau ou l'éthanol comme solvant puisque le SDS peut se dissoudre dans ces deux solvants. Toutefois seulement les suspensions dans l'eau étaient stables. Il s'agit maintenant de voir si le SDS des mélanges Ag-NTCSDS peut être désorbé en le dissolvant dans de l'éthanol et ceci sans décrocher les NTC de la surface des particules d'Ag.

Les photographies ci-dessous illustrent des expériences où 10 g d'une poudre Ag-NTC2SDS, de fraction massique en NTC égale à 0,1 %m., ont été immergés dans de l'eau et de l'éthanol. Sans remuer la poudre qui a sédimenté au fond du bécher, le liquide surnageant a été mélangé avec un mélangeur à hélices pendant 30 min (cf. Figure 106). Les observations expérimentales montrent que l'utilisation de l'eau comme solvant n'est pas appropriée (cf. Figure 107). En effet, le surnageant se noircit ce qui signifie qu'une partie ou la totalité des NTC se détache de la surface des particules d'Ag et sont de nouveau en suspension. Cela n'est pas le cas lorsque l'éthanol est utilisé puisque le surnageant demeure transparent. Après avoir enlevé l'éthanol et fait sécher la poudre à l'étuve, elle a été immergée dans de l'eau (cf. Figure 108). Cette fois, le surnageant ne se noircit pas. Cette observation montre que la totalité du SDS a bien été dissout dans l'éthanol lors de la première immersion de la poudre.

Les mêmes observations ont été faites en immergeant directement les particules solides d'une suspension NTC2SDS(0,4) séchée à l'étuve, dans l'eau ou dans de l'éthanol (cf. Figure 109). Dans l'eau, les NTC peuvent être remis en partie en suspension tandis que ce n'est pas le cas pour les NTC immergés dans l'éthanol. Après avoir enlevé l'éthanol et séché les particules, des analyses complémentaires ont été faites sur ces particules, appelées NTC2SDS(0,4)-lav, afin de voir si du SDS pouvait encore être détecté. Tout d'abord, une analyse thermogravimétrique sous argon a montré que la perte de masse normalement associée à la décomposition du SDS n'est plus présente après le passage dans l'éthanol (cf. Figure 110). Ensuite, une analyse élémentaire (CHNS) a montré que la fraction massique d'H détectée passe de $3,98 \pm 0,02$ %m. H à $0,62 \pm 0,01$ %m. H avant et

après le passage des particules de NTC2SDS(0,4) dans l'éthanol. D'après les calculs effectués au chapitre 2 cela équivaut environ à une baisse de la fraction massique de SDS de $43,2 \pm 4,1$ %m. à $3,9 \pm 4,8$ %m. Enfin, des analyses spectroscopie XPS ont permis de montrer une diminution drastique de la quantité de Na et de S à la surface des particules solides qui sont représentatives du SDS (cf. Figure 111 et Figure 112).

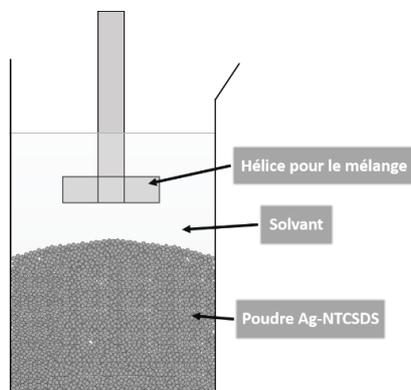


Figure 106 : Dispositif expérimental pour l'étape de déliantage de la poudre d'Ag-NTCSDS par l'action d'un solvant



Figure 107 : Immersion d'une poudre Ag-NTC2SDS dans de l'eau (gauche) ou dans de l'éthanol (droite)



Figure 108 : Immersion d'une poudre Ag-NTC2SDS dans de l'eau après avoir été mise dans de l'éthanol précédemment



Figure 109 : Immersion des particules séchées de NTC2SDS(0,4) dans de l'éthanol (gauche) ou dans de l'eau (droite)

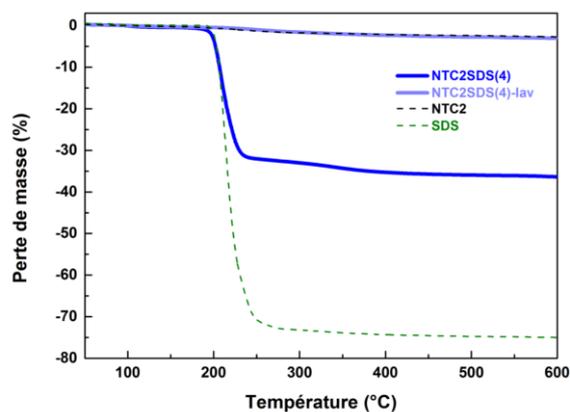


Figure 110 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min, sous argon) de la suspension NTC2SDS(0,4) lavée dans l'éthanol

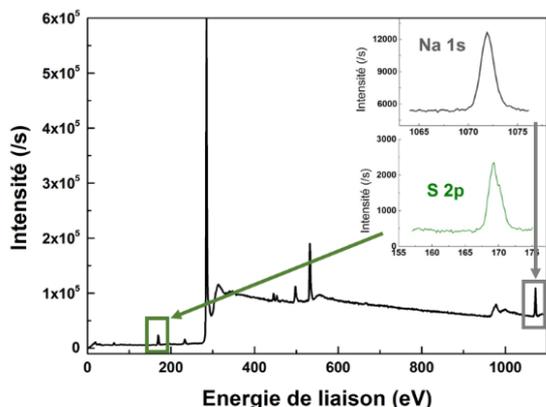


Figure 111 : Spectre de survol et spectres hautes résolutions des pics Na_{1s} et S_{2p} des particules NTC2SDS(0,4)

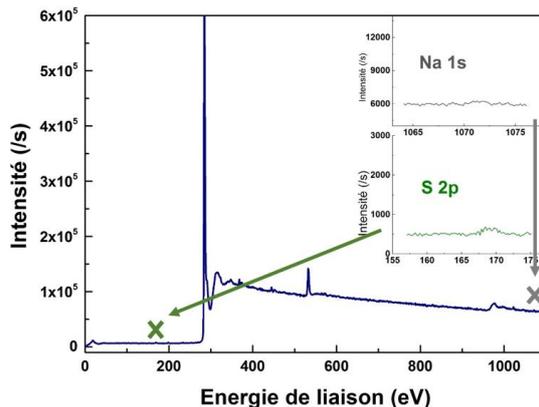


Figure 112 : Spectre de survol et spectres hautes résolutions des pics Na_{1s} et S_{2p} des particules NTC2SDS(0,4) après immersion dans l'éthanol

Par conséquent, l'immersion de la poudre dans de l'éthanol est une technique efficace pour désorber totalement le SDS contrairement à des traitements thermiques. Elle constitue l'étape de déliantage à réaliser en amont de l'étape de densification des matériaux composites Ag/NTC. Il faut néanmoins savoir si cette étape a une influence sur la répartition des NTC à la surface des poudres.

III.3.2. Application de l'étape de déliantage aux poudres Ag-NTCSDS

Les différentes poudres Ag-NTC2SDS(0,4) et Ag-NTC3SDS(0,5) ont été immergées dans 200 mL d'éthanol suivant la technique mise en place ci-dessus. Après avoir mélangé l'éthanol surnageant pendant 30 min, le surnageant est enlevé. Pour les poudres les plus concentrées en SDS, jusqu'à 6 immersions successives ont été réalisées avant de sécher la poudre à l'étuve. Des analyses microscopiques ont été menées afin d'évaluer dans quelle mesure l'étape de déliantage peut influencer la distribution des NTC dans les mélanges Ag-NTCSDS.

III.3.2.1. Analyses microscopiques des poudres Ag-NTCSDS lavées

Tout d'abord, il faut noter que cette étape de déliantage a spécifiquement été mise au point afin de limiter les contacts entre les particules métalliques recouvertes de NTC. La dissolution du SDS dans l'éthanol se fait effectivement sans remuer directement la poudre Ag-NTCSDS. Les différentes analyses micrographiques MEB en BSE n'ont pas permis d'observer d'agglomérats de NTC hors des particules d'Ag (cf. Figure 113). Toutefois, il faut noter que la dispersion des NTC à la surface des particules d'Ag est hétérogène comme déjà observé sur les poudres non lavées. Par conséquent, l'immersion de la poudre Ag-NTCSDS dans l'éthanol n'impacte pas significativement la dispersion des NTC à la surface des particules d'Ag. Il reste maintenant à déterminer dans quelle mesure la pollution organique a été enlevée pour les poudres Ag-NTCSDS.

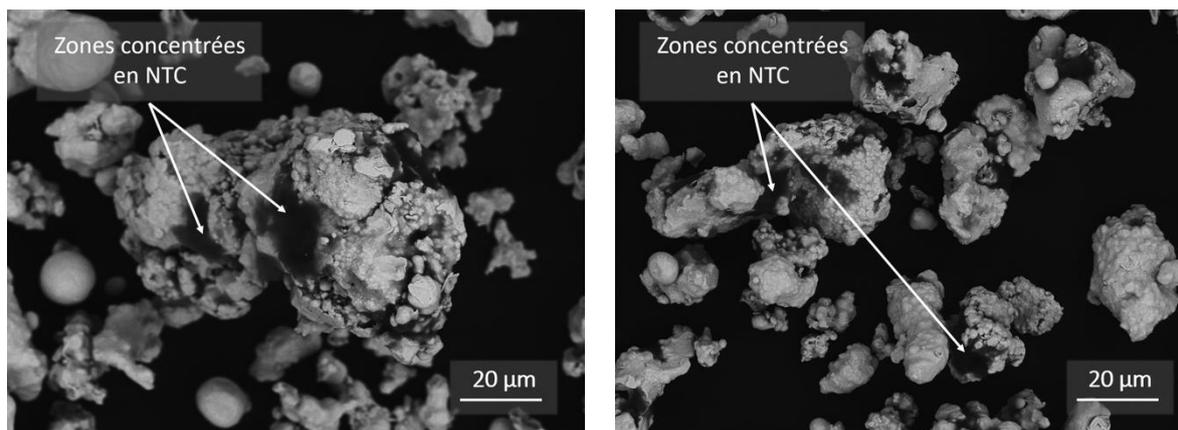


Figure 113 : Micrographies de la poudre Ag-NTC3SDS ayant une fraction massique de NTC égale à 0,4 %m. après l'étape de lavage

III.3.2.2. Détermination de la fraction massique de NTC dans les poudres Ag-NTCSDS

De manière similaire à la partie précédente, les fractions massiques de Na et de C des poudres Ag-NTCSDS lavées ont été déterminées par spectroscopie ICP et par dosage C respectivement afin d'évaluer quantitativement l'élimination du SDS par l'étape de déliantage. Les graphiques suivants représentent l'évolution des fractions massiques de Na et C en fonction du volume de suspension ajouté lors des mélanges (cf. Figure 114 et Figure 115). Dans les deux cas, une baisse très significative de la fraction massique de Na est analysée et est proche de zéro quel que soit le volume de suspension ajouté. Expérimentalement, l'absence de SDS est visible par le fait qu'aucune bulle ne se forme lors de la dissolution des poudres lavées Ag-NTCSDS lors de la préparation des mesures par spectroscopie ICP. Par conséquent, la quasi-totalité du SDS est éliminé de la surface des poudres d'Ag après traitement à l'éthanol. En considérant que la fraction massique de SDS restante, après traitement, est égale à zéro, la fraction massique de C est alors égale à la fraction massique de NTC dans les mélanges Ag-NTCSDS. Il faut remarquer que l'évolution de la fraction massique de C correspond effectivement à l'évolution théorique de la fraction massique de NTC calculée en fonction du volume de suspension aux incertitudes près (cf. Figure 114 et Figure 115). Ainsi, cette technique de mélange permet de parfaitement contrôler la quantité de NTC dispersée à la surface des particules et ceci en fonction du volume de suspension ajouté. Naturellement, cette technique doit être améliorée afin d'obtenir une dispersion plus homogène des NTC à la surface des particules d'Ag. Les différentes pistes d'amélioration sont discutées dans la dernière partie de ce chapitre.

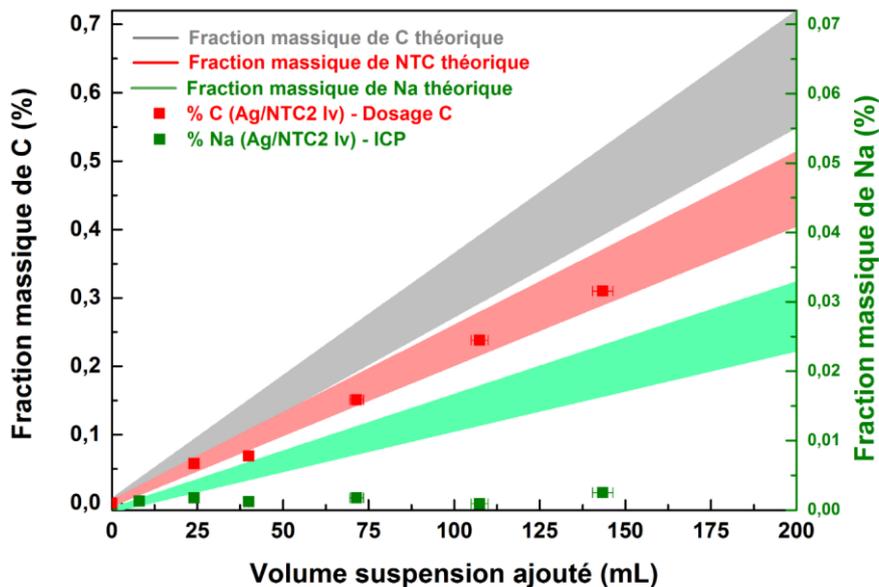


Figure 114 : Comparaison de l'évolution théorique du pourcentage massique de C et Na des poudres lavée Ag-NTC2SDS en fonction du volume de suspension introduit

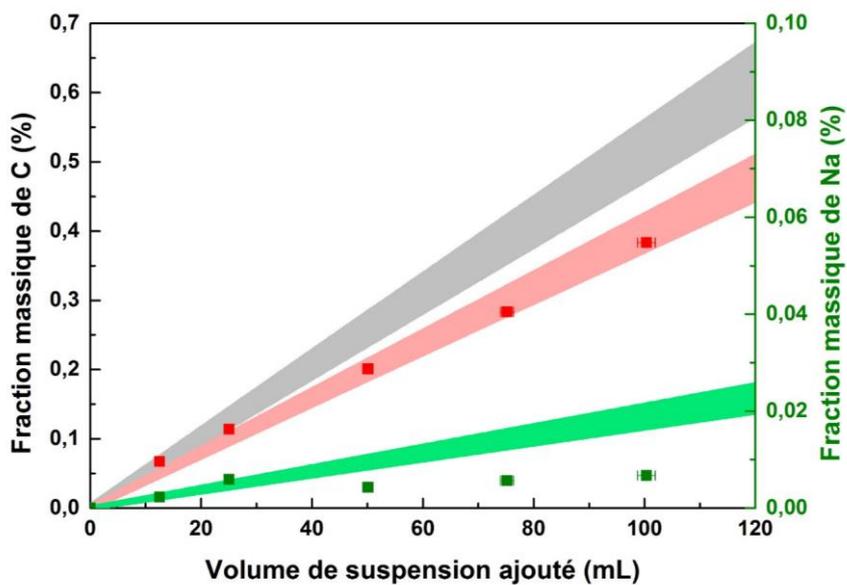


Figure 115 : Comparaison de l'évolution théorique du pourcentage massique de C et Na des poudres lavée Ag-NTC3SDS en fonction du volume de suspension introduit

IV. Retour sur le mélange d'une poudre commerciale d'Ag avec une suspension de NTC

IV.1. Retour sur la technique de mélange

Utilisant les suspensions de NTC obtenues au chapitre précédent, une technique de mélange a été mise en place afin de disperser des NTC à la surface de particules métalliques de la façon la plus homogène possible. Cette technique de mélange se base sur l'ajout d'une quantité contrôlée d'une suspension de NTC à une poudre métallique d'Ag de telle sorte qu'une pâte Ag-NTCSDS soit obtenue. Une fois séchée, la poudre recueillie peut être lavée dans de l'éthanol afin d'enlever les polluants organiques tout en conservant la dispersion des NTC à la surface des particules métalliques. L'observation des poudres issues de ce mélange a montré que les NTC sont effectivement dispersés à la surface des particules métalliques. Aucune particule uniquement composée de NTC n'a été effectivement observée dans les poudres Ag-NTCSDS. De plus, les différents dosages réalisés, avant et après l'étape de lavage, ont permis de démontrer la précision de cette technique vis-à-vis de la quantité de NTC ajoutée. Toutefois, la dispersion des NTC n'est pas homogène à la surface des particules d'Ag. Des zones fortement concentrées en NTC sont présentes sur les particules métalliques. Plusieurs explications ont été proposées. L'observation in-situ de l'arrangement de la suspension autour des particules métalliques au cours du séchage est nécessaire afin de confirmer les différentes explications. Le paragraphe suivant énumère les dispositions à prendre pour appliquer cette technique ainsi que d'autres études complémentaires à faire.

Tout d'abord, il faut rappeler qu'il est nécessaire d'utiliser une suspension de NTC stable afin d'appliquer cette technique de mélange. En effet, il faut s'assurer que les NTC soient individualisés lorsqu'ils sont mélangés avec les particules métalliques. A ce titre, l'utilisation d'une pompe pour acheminer la suspension a été remise en cause. Elle pourrait induire l'agglomération des NTC de manière plus ou moins conséquente dans les tuyaux. Quoiqu'il en soit, une étude plus approfondie sur la stabilité des suspensions lorsqu'elles sont entraînées par une quelconque pompe doit être menée.

Les expériences réalisées montrent que les caractéristiques morphologiques de la poudre métallique influencent la dispersion des NTC à leur surface. Il faut en effet qu'une compatibilité géométrique existe entre les NTC et la surface des particules afin que les NTC puissent se déposer sur toute leur longueur. De plus, la surface spécifique doit être la plus élevée possible afin que la surface des particules ne soit pas totalement recouverte de NTC pour de faibles proportions de NTC. Par conséquent, de plus amples études doivent être menées afin de trouver le meilleur compromis possible entre une poudre ayant une granulométrie la plus petite possible mais avec une morphologie adéquate. A ce titre, l'utilisation d'une poudre d'Ag en forme de plaquettes serait à conseiller. De manière plus générale, l'utilisation d'une poudre métallique avec une morphologie plus régulière serait un point de départ intéressant pour de plus amples études. Ensuite, une fonctionnalisation chimique de la surface des particules d'Ag pourrait améliorer l'affinité chimique entre les NTC et l'Ag et, ainsi, permettre une dispersion plus homogène des NTC. Quelques essais ont d'ores et déjà été présentés en début de ce chapitre avec le PVP. Davantage d'espèces organiques peuvent être testées. De plus, il est possible que l'utilisation de suspensions faites à partir d'autres tensioactifs et d'autres solvants soient plus adaptées à la poudre d'Ag considérée.

Pour résumer, les résultats des mélanges d'une poudre d'Ag avec une suspension de NTC sont contrastés dans le sens où les NTC sont dispersés à la surface des particules d'Ag mais pas de façon homogène. Le fort potentiel de cette technique, vis-à-vis du contrôle de la quantité de NTC dispersés à la surface des particules, a également été démontré. Cependant, des travaux complémentaires doivent être menés afin de comprendre l'évolution de la pâte Ag-NTCSDS au cours du séchage. Entre autres, les futures études pourront permettre de vérifier la stabilité des suspensions lorsqu'elles sont entraînées par une pompe, d'optimiser la morphologie et la taille de la poudre utilisée ainsi que d'améliorer l'affinité chimique entre la surface des particules métalliques et les NTC.

IV.2. Perspectives de la technique de mélange

Dans le cadre de la thèse en collaboration avec l'entreprise METALOR®, des mélanges impliquant des masses bien plus importantes de poudres d'Ag doivent être réalisables. Dans cette optique, certaines modifications peuvent être apportées au dispositif de mélange. Certains points sont évoqués dans les paragraphes suivants.

Tout d'abord, lorsque des quantités de poudre plus importantes sont mises en jeu, un mélange manuel n'est pas concevable. Il faut alors automatiser le mélange via l'utilisation de mélangeurs adaptés. Ces derniers doivent être capables de mélanger une large quantité de poudre d'Ag et ceci lorsqu'elle est sèche, humidifiée ou pâteuse. De plus, il faudrait que l'ajout de la suspension soit possible en cours de mélange. A ce titre, un mélangeur présent à METALOR® et répondant à ces critères a été identifié.

Concernant l'ajout de la suspension de NTC, le débit de 2 mL/min utilisé dans les expériences précédentes est trop faible. En effet, pour un cycle de mélange mettant en jeu 10 kg d'Ag, environ 1 L de suspension peut être ajouté au maximum. Par conséquent, il faudrait que le débit soit compris entre 50 et 100 mL/min pour que le temps d'ajout soit compris entre 10 et 20 min. Afin de faciliter le mélange de la suspension de NTC avec la poudre, l'utilisation d'un atomiseur a été également envisagée. Ce dernier permettrait de créer un aérosol de la suspension de NTC suspension afin que la suspension soit dispersée sur une surface plus large. Cela faciliterait ainsi le mélange. Quelques essais ont été réalisés avec une buse de pulvérisation ultrasons de 80 kHz. En prenant en compte les paramètres, tels que la viscosité de la suspension, le débit ainsi que la puissance des ultrasons, la qualité de l'aérosol peut être significativement modifiée (cf. Figure 116 et Figure 117). La présence de gouttes macroscopiques dans le deuxième cas témoigne d'un débit trop élevé de la suspension dans la buse de pulvérisation. Ainsi, le débit de la suspension est fixé de telle sorte que la formation d'un aérosol soit possible. Toutefois une étude sur la déstabilisation de la suspension par l'utilisation d'une pompe à débit élevée doit être menée.

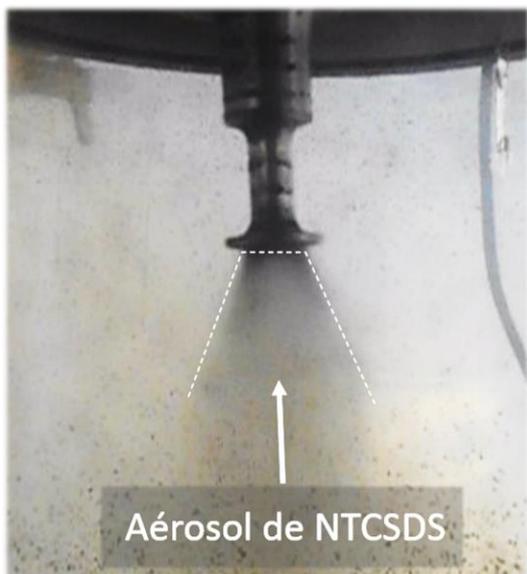


Figure 116 : Aérosol correct de la suspension NTC2SDS(0,4)

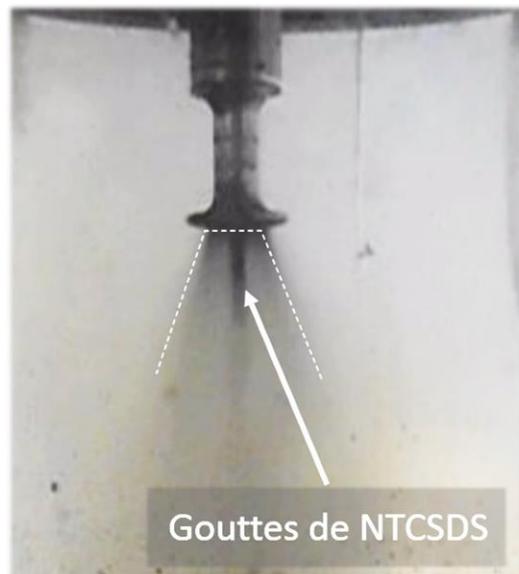


Figure 117 : Mauvais aérosol de la suspension NTC2SDS(0,4) avec un débit trop élevé

Une dernière amélioration consisterait à évaporer le solvant au maximum en cours de mélange ceci afin d'augmenter le volume de suspension utilisable au cours d'un même cycle. En augmentant la température de la poudre métallique ainsi qu'en utilisant un système d'aspiration et/ou d'injection d'air sec, il serait possible d'évaporer un volume non négligeable du solvant pendant l'ajout de la suspension. Cela permettrait d'augmenter le volume de suspension de NTC pouvant être introduit au cours d'un même cycle. Le gain de temps serait, à l'échelle industrielle, non négligeable puisque c'est l'étape de séchage qui prend le plus de temps. La figure ci-dessous schématise le nouveau dispositif prenant en compte les différentes améliorations évoquées (cf. Figure 118).

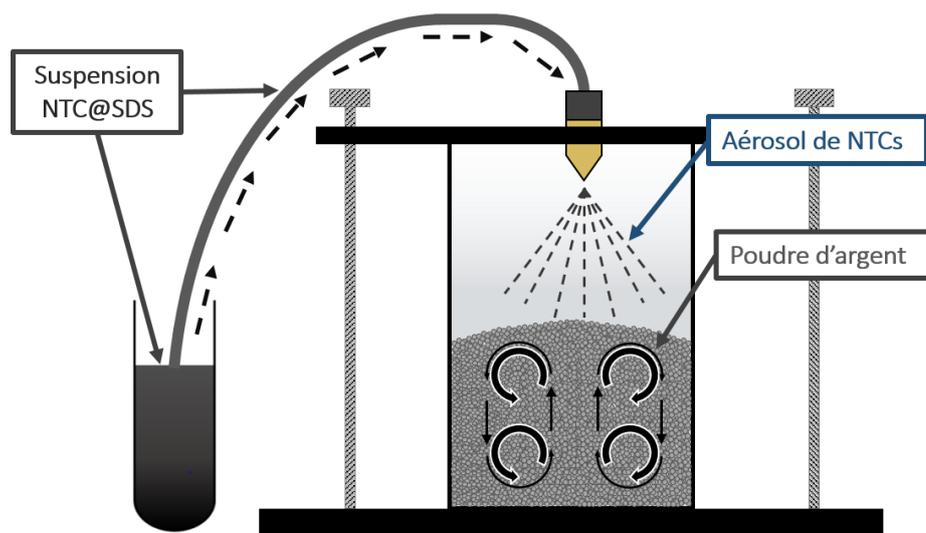


Figure 118 : Schéma du dispositif de mélange amélioré

Chapitre 4 :

Synthèse de poudres composites
Ag/NTC par réduction d'un sel
métallique d'argent

Au cours de ce chapitre, la synthèse d'une poudre composite Ag/NTC a été étudiée. Cette synthèse se base sur la réduction en solution d'ions métalliques d'Ag à la surface des NTC préalablement mis en suspension. Identifiant les forces et les faiblesses des protocoles issus de la littérature, un nouveau protocole est proposé. L'objectif est ainsi de faire croître de façon contrôlée une poudre d'Ag au sein de laquelle les NTC y sont dispersés de façon homogène.

I. Contexte de la synthèse d'une poudre composite Ag/NTC

Dans le chapitre précédent, la poudre commerciale d'Ag était le point de départ du mélange Ag+NTC. C'était autour de cette poudre d'Ag que la technique de mélange a été mise en place. Toutefois, l'utilisation d'une poudre commerciale d'Ag micrométrique a un inconvénient majeur : les NTC ne sont distribués qu'à la surface de ces particules métalliques. Par conséquent, la distribution des NTC n'est pas homogène si tout le volume de la particule est considéré. Dans ce contexte, un changement de perspective a été opéré. Afin d'obtenir une dispersion la plus homogène possible des NTC dans un volume donné, le point de départ doit être le NTC. C'est à partir de ce NTC que doivent germer et croître les particules d'Ag. De cette façon, les NTC peuvent être présents à la surface et à l'intérieur des particules d'Ag et plus seulement à leur surface. Ces particules seront appelées « poudres composites Ag/NTC » puisqu'elles contiennent à la fois l'Ag et les NTC. La synthèse de cette poudre composite est l'objet de ce chapitre. Cette première partie passe en revue les travaux liés à la croissance de particules d'Ag dans une suspension de NTC.

Parmi les méthodes de synthèse de poudres composites Ag/NTC les plus prometteuses, c'est la méthode appelée « molecular level mixing » (MLM) qui a été retenue. Déjà présentée dans la partie bibliographique (cf. p48), cette méthode repose, dans le cas de l'Ag, sur la réduction en solution de précurseurs métalliques à la surface des NTC. Elle permet ainsi l'obtention de poudres composites Ag/NTC dans lesquelles les particules d'Ag sont dispersées de manière homogène à la surface des NTC. De plus, aucune pollution n'est introduite au cours de ce procédé contrairement à la méthode de dépôt de type electroless pour laquelle des étapes de sensibilisation/activation des NTC, à base de bain d'étain et de palladium, sont nécessaires. Toutefois, l'étude bibliographique a permis de mettre en évidence certains défauts des protocoles suivis dans la littérature. Par exemple, l'utilisation d'éthanol pour la mise en suspension des NTC ou bien le mélange du sel métallique avec la suspension de NTC sont des étapes du protocole qui ont été remises en question. Fort des connaissances acquises au cours du chapitre 2 sur la mise en suspension des NTC, la partie suivante va se concentrer sur la mise en place du protocole expérimental pour la synthèse de poudres composites Ag/NTC selon la méthode dite « MLM ».

II. Mise en place du protocole expérimental « MLM »

Afin de comprendre l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la synthèse d'une poudre composite Ag/NTC, les travaux se répartissent en deux parties. Dans un premier temps, une étude portera sur l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques morphologiques des particules produites par réduction d'un sel métallique d'Ag en solution aqueuse. Dans un deuxième temps, l'ajout de la suspension de NTC au protocole sera étudié et une attention particulière sera portée sur sa stabilité en fonction des conditions expérimentales.

II.1. Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie de la poudre d'Ag

La production de poudre d'Ag, par réduction d'un sel ionique en solution, a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années pour, par exemple, l'élaboration d'encre conductrices [219] ou d'électrodes transparentes [215]. Les paramètres expérimentaux sont optimisés afin d'obtenir une poudre d'Ag ayant une morphologie précise et une taille contrôlée.

Dans le cas présent, la réduction du nitrate d'argent (AgNO_3) par l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), ou AA, en solution aqueuse est étudiée. Parmi les différents agents réducteurs existant, l'AA est un agent réducteur dont le potentiel standard d'oxydo-réduction est considéré comme moyen ($E^\circ = + 0,08 \text{ V}$ [220]) par rapport à des espèces comme l'hydrazine ($E^\circ = - 0,33 \text{ V}$) ou le formaldéhyde ($E^\circ = - 0,48 \text{ V}$). Toutefois, l'AA reste adapté à la réduction des ions Ag^+ ($E^\circ = + 0,80 \text{ V}$). L'équation bilan de la réduction des ions Ag^+ par l'AA, est :



Dans cette étude, l'AA a été choisi puisqu'il permet, sans l'ajout d'additif, l'obtention d'une poudre monodisperse en taille contrairement aux agents réducteurs trop puissants qui conduisent à des poudres fines mais polydisperses en taille [220]. La réduction des ions Ag^+ est connue pour être rapide et pour présenter des rendements proches de 100 %. De nombreux paramètres rentrent en jeu lors de la réduction des ions Ag^+ . Les paragraphes suivants passent en revue les différents paramètres significatifs liés à cette réaction de réduction.

II.1.1. Complexation des ions Ag^+ par ajout d'ammoniac

Tout d'abord, l'ajout de certaines espèces dans le milieu réactionnel peut avoir une influence significative sur la morphologie des particules d'Ag produites. D'après les travaux de Gu et al. [221], l'ajout d'un agent complexant permet en effet de produire une poudre d'Ag sphérique et de plus petite taille (cf. Figure 119). Cette modification de la morphologie des particules d'Ag est attribuée à la formation d'un complexe diammineargent (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ obtenu grâce à l'ajout d'une solution basique d'ammoniac NH_3 . En chimie inorganique, la formation de complexes métalliques est utilisée en catalyse pour abaisser l'énergie d'activation de certaines réactions.

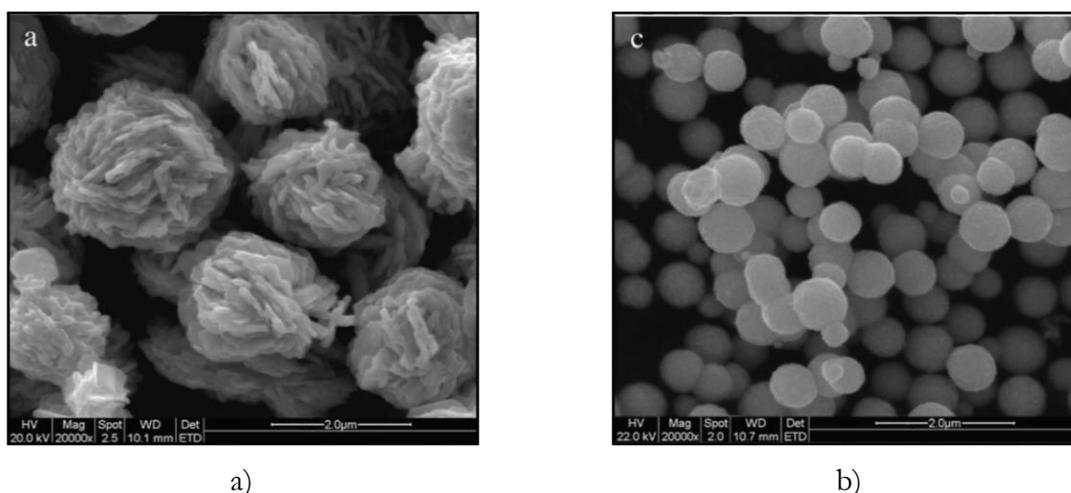


Figure 119 : Micrographies de particules d'Ag obtenues a) sans ou b) avec ajout de NH_3 [221]

Dans le cadre de la synthèse d'une poudre composite Ag/NTC, il a donc été choisi d'étudier l'influence de la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Par conséquent, une première expérience s'est concentrée sur la formation de ce complexe. Une solution de NH_3 (28 %m.), diluée d'un facteur 10, a été progressivement ajoutée à une solution pour laquelle 1 g d' AgNO_3 a été dissous dans 100 mL d' H_2O (cf. Figure 120). Dès les premières gouttes, l'augmentation de la concentration des ions OH^- en solution est à l'origine de la formation d'hydroxyde d'argent (AgOH) qui se décompose ensuite en oxyde d'argent (Ag_2O) sous la forme d'un précipité noir ou marron foncé. Pour un volume de NH_3 supérieur à 9,5 mL, la concentration élevée en NH_3 induit la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ qui se traduit par la formation d'une solution transparente.

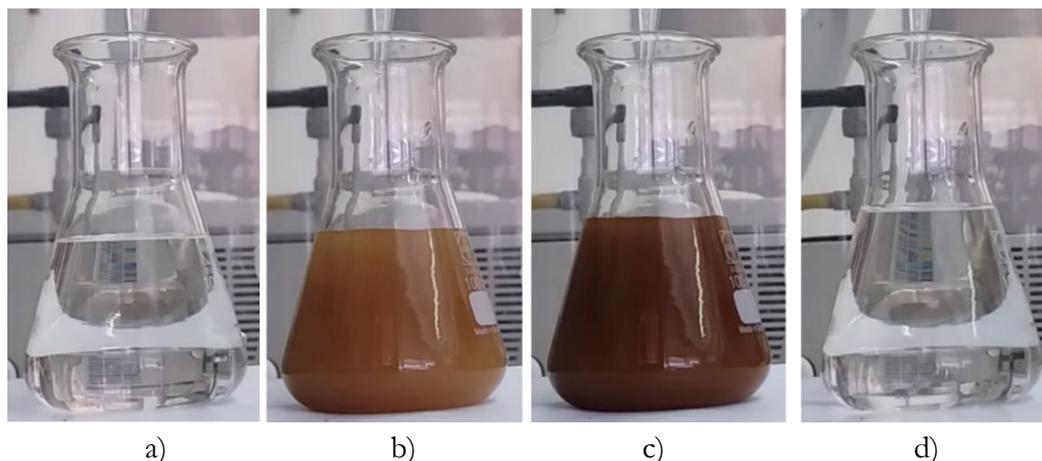


Figure 120 : Evolution d'une solution de 1 g d' AgNO_3 dissous dans 100 mL d' H_2O après l'ajout de a) 0 mL b) 0,5 mL c) 7 mL et d) 10 mL d'une solution de NH_3 (diluée par 10)

Il faut également noter que l'ajout d'une solution de NH_3 augmente significativement le pH du milieu réactionnel. Celui des solutions contenant le complexe d'Ag est ainsi égale à 11. Par la suite, il faudra considérer que cette variation de pH a également une influence sur le pouvoir réducteur de l'AA. Contrairement à l'ajout d'une solution basique d'ammoniac NH_3 , l'ajout d'acide nitrique (HNO_3), pour abaisser le pH du milieu réactionnel, n'induit pas la formation d'une espèce autre que les ions Ag^+ . La réduction des ions Ag^+ par l'AA sera ainsi étudiée en condition basique et en condition acide.

II.1.2. Influence de la concentration en réactif

En fonction des concentrations absolues et relatives des réactifs, les particules d'Ag synthétisées adoptent des morphologies particulières : sphérique, dendritique ou polyédrique. Par expérience, il est connu que des concentrations excessives en AA et en ions Ag^+ engendrent la formation des particules très irrégulières et avec une forte dispersion en taille. Toutefois, il faut également, pour des problématiques industrielles, que les volumes de solvant mis en jeu soient les plus réduits possibles. Se basant sur les travaux de thèse de B. Thomas, portant sur l'élaboration de poudres composites Ag/Graphène, la concentration en ions Ag^+ a été fixée égale à $9,3 \cdot 10^{-2}$ mol/L et celle en AA varie de $4,6 \cdot 10^{-2}$ à $18,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L [222]. Ces concentrations en AA correspondent à des concentrations égales respectivement à 1 fois et 4 fois les quantités stœchiométriques de la réaction décrite par l'Équation 16. Ces conditions correspondront aux sigles AA1 et AA4 respectivement. L'influence de la concentration en AA sur la morphologie des particules d'Ag ainsi produite sera analysée.

La méthode, selon laquelle les solutions oxydantes et réductrices sont mélangées, a une influence directe sur la morphologie et la taille des particules d'Ag. Par exemple, lors de l'addition progressive de la solution contenant les ions Ag^+ dans la solution d'AA, la concentration en AA est initialement élevée et celle en ions Ag^+ est initialement très faible. Au fur et à mesure que la solution d' AgNO_3 est ajoutée, la concentration en ions Ag^+ augmente alors que celle en AA diminue. Par conséquent, l'AA est en très fort excès lors des premiers instants et ceci quelles que soient les concentrations finales fixées en amont. Dans la thèse de B. Thomas, il a été prouvé que la morphologie des particules d'Ag est alors similaire à celle obtenue pour des concentrations trop élevées d'AA et d'ions Ag^+ , c'est-à-dire que les particules ont une forme irrégulière et des tailles trop variées. Par conséquent, il a été choisi de mélanger les réactifs rapidement sous agitation magnétique afin que les concentrations réelles en solution soient égales, dès les premières secondes, aux concentrations fixées dans le protocole de l'expérience.

II.1.3. Influence de la température du milieu réactionnel

La température est le dernier paramètre qui est étudié dans le cadre de cette thèse. La température est un paramètre qui modifie la morphologie des particules d'Ag produites en agissant sur la cinétique de la réaction d'oxydoréduction des ions Ag^+ . Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide et plus les particules sont susceptibles de présenter des morphologies irrégulières. Pour vérifier cette hypothèse, des expériences ont été menées soit dans de la glace (5 °C) soit dans un bain marie réglé à 70 °C.

II.2. Partie expérimentale de la réduction d'Ag en solution

II.2.1. Protocole expérimental de la réduction d'Ag en solution

Le tableau 14 résume les différents paramètres qui ont été étudiés lors de cette étude:

Paramètres		
Concentration en ion Ag [mol/L]	$9,3 * 10^{-2}$	
Nature de l'ion Ag (pH)	Ag^+ (3,3)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (11)
Excès de l'AA	1	4
Concentration en AA [mol/L]	$4,6 * 10^{-2}$	$18,5 * 10^{-2}$
Température [°C]	0-5	70

Tableau 14 : Paramètres expérimentaux utilisés lors de cette étude

Pour les expériences en milieu acide, le pH de la solution d' AgNO_3 est rendu égal à celui de la solution d'AA par ajout d'une quantité contrôlée d' HNO_3 . Dans le cas des expériences en milieu basique, c'est le pH de la solution d'AA qui est augmenté par l'ajout de NH_3 . Ainsi, le pH des deux solutions est égal lors du mélange. Les solutions d' AgNO_3 et d'AA sont ainsi préparées séparément avant que la solution d' AgNO_3 soit ajoutée rapidement à celle d'AA sous agitation magnétique à 500 tours par minute. Les particules d'Ag obtenues sont rincées avec de l'eau distillée afin d'éliminer les différentes pollutions. La poudre est ensuite placée au bain à ultrasons dans de l'éthanol pendant 10 min et est enfin séchée à l'étuve à 60 °C pendant 12 h. Il faut noter que, pour toutes les expériences menées, les quantités d'Ag récupérées sont égales à celles prévues. La réaction est donc totale.

II.2.2. Analyse des poudres d'Ag obtenues

II.2.2.1. Influence du pH du milieu réactionnel

Les particules obtenues présentent des caractéristiques morphologiques distinctes dans le cas d'une réduction en milieu acide ou basique. Les micrographies, présentées ci-dessous (cf. Figure 121 et Figure 122), montrent les particules obtenues à 5 °C avec un excès en AA égal à 1. D'une part, les particules produites en milieu acide sont arrondies mais non parfaitement sphériques (cf. Figure 121). De légères aspérités sont présentes à la surface des particules. Le diamètre moyen des particules d'Ag, mesuré à partir des analyses d'images réalisées avec le logiciel ImageJ, est égal à $1,48 \pm 0,21 \mu\text{m}$. D'autre part, le diamètre des particules d'Ag produites en milieu basique est égal à $456 \pm 156 \text{ nm}$ (cf. Figure 122). La poudre est ainsi bien plus fine que celle produite en milieu acide. De plus, la morphologie des particules est plus régulière et sphérique.

Même si de nombreux phénomènes sont mis en jeu pour la synthèse des particules d'Ag, cette différence de morphologie s'explique par le fait que, en milieu basique, plus de germes cristallins sont formés dès le début de la réaction [221]. En effet, la complexation des ions Ag^+ en solution doit abaisser la taille critique des germes ce qui a pour effet d'augmenter significativement le nombre de germes cristallins se formant en début de réaction. Par la suite, on parlera de « taux de germination » plus élevé en milieu basique qu'en milieu acide.

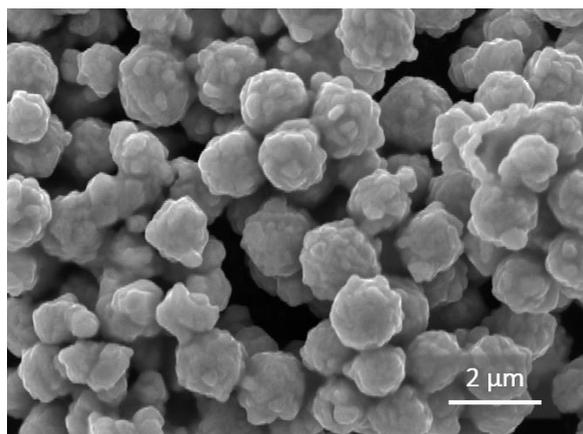


Figure 121 : Micrographie de la poudre d'Ag produite, à 5 °C, en condition acide avec un excès d'AA égal à 1

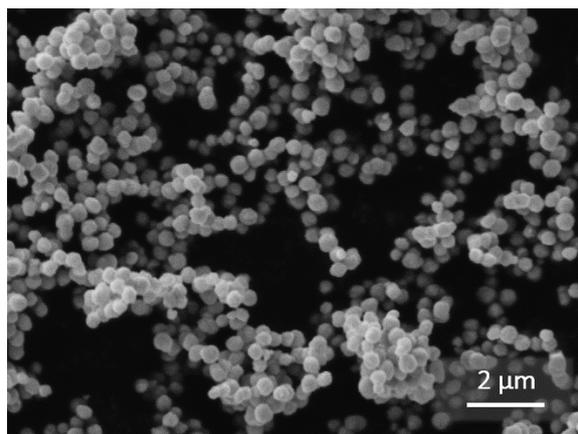


Figure 122 : Micrographie de la poudre d'Ag produite, à 5 °C, en condition basique avec un excès d'AA égal à 1

Des analyses de diffractométrie de rayons X (DRX) confirment que l'Ag est la seule phase cristalline produite (cf. Figure 123). Les pics caractéristiques identifiés sont ceux de la phase cubique à faces centrées de l'Ag. L'élargissement des pics pour les particules produites en milieu basique témoigne de la taille inférieure au micromètre des particules.

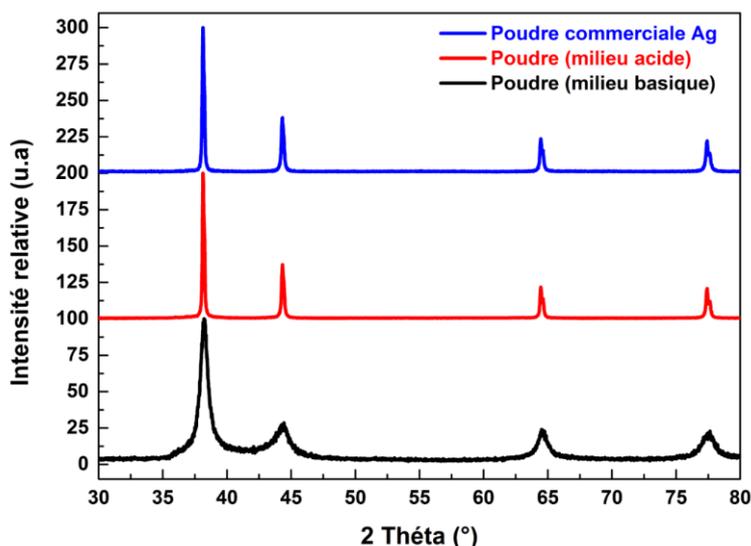


Figure 123 : Diffractogrammes des poudres issues de la réduction d'AgNO₃ et de la poudre d'Ag commerciale

Des analyses de spectroscopie XPS ont également été menées sur ces deux types de poudres (cf. Figure 124 et Figure 125). Ces analyses ont montré que les mêmes espèces sont présentes à la surface des poudres et dans les mêmes quantités. Les faibles quantités de Cl et de Na détectées proviennent de l'eau distillée utilisée comme solvant. Le pourcentage atomique d'O à la surface des deux types de poudres est voisin de 10 %at. tandis que ce pourcentage est voisin de 32 %at. pour les atomes de C. Ces quantités sont non négligeables et proviennent de l'AA qui est adsorbé à la surface des particules d'Ag. Il faut noter que des atomes N n'ont pas été détectés pour la poudre produite en milieu basique malgré la formation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$. Ainsi, la composition chimique de surface des deux types de particules d'Ag est semblable.

Toutefois, la mesure de la fraction massique de C par l'analyseur C (ELTRA®, Carbon analyzer CS-2000) montre que la fraction massique de C est très différente entre les particules produites en milieu acide et basique. Elle est en effet égale à $0,597 \pm 0,014$ %m. en milieu basique tandis qu'elle est égale à $0,069 \pm 0,007$ %m. pour la poudre d'Ag produite en milieu acide. Cet écart est dû à la différence de surface spécifique entre les deux types de poudres. En effet, les poudres d'Ag produites en milieu basique ont une surface spécifique bien plus élevée que celles produites en milieu acide. En considérant que les poudres sont parfaitement sphériques, la surface spécifique des particules produites en milieu basique et en milieu acide sont égales à $1,25 \pm 0,43$ m²/g et $0,39 \pm 0,05$ m²/g respectivement. La surface spécifique des particules produites en milieu basique est donc $3,25 \pm 1,57$ plus élevée que celle des particules produites en milieu acide. La quantité de C présente à la surface des poudres étant conséquente, plus la surface spécifique est élevée, plus la proportion de C est grande. Ces fractions massiques de C seront prises en compte plus tard dans ce chapitre.

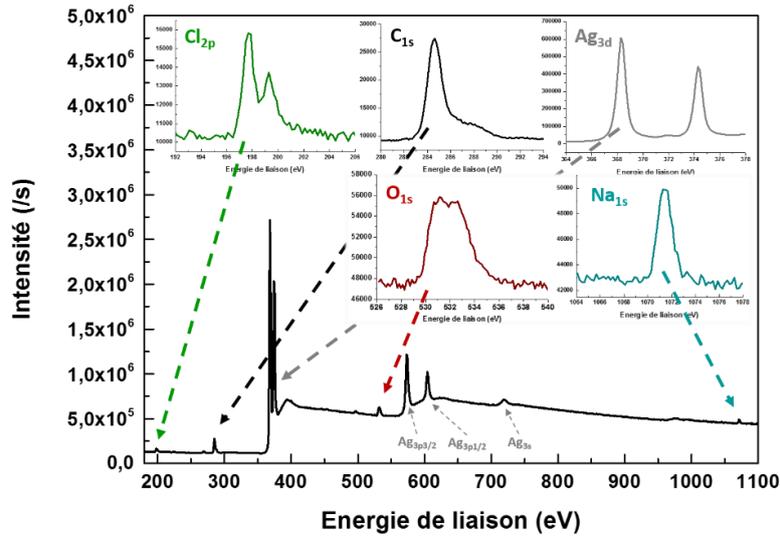


Figure 124 : Spectres XPS de la poudre d'Ag produite en milieu acide à 70 °C et avec un excès d'AA égal à 4

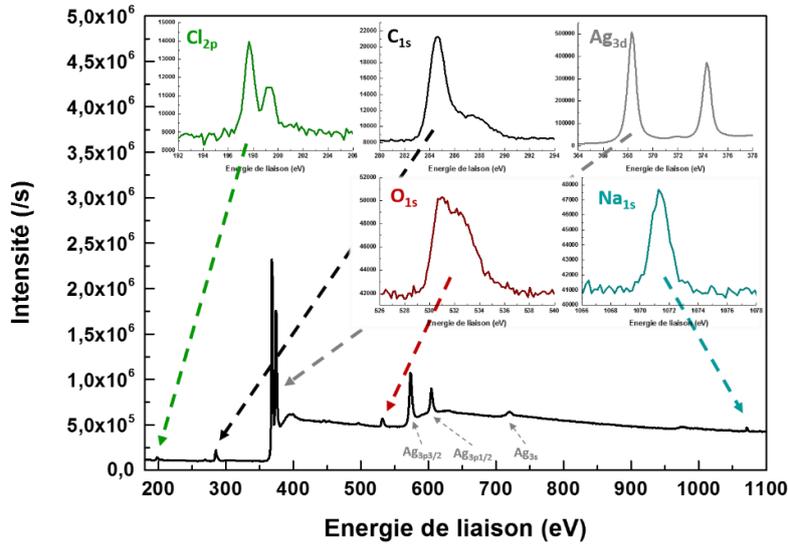


Figure 125 : Spectres XPS de la poudre d'Ag produite en milieu basique à 5 °C et avec un excès d'AA égal à 1

II.2.2.2. Influence de la concentration en AA et de la température

Une seconde série d'expérience a permis de mettre en évidence l'influence de la concentration en AA et de la température du milieu sur la morphologie des particules produites. En ce qui concerne les particules produites en milieu acide (cf. Figure 126), la morphologie des particules produites dépend fortement de ces deux paramètres. A 5 °C, l'augmentation de la concentration en AA induit la formation de particules légèrement plus grandes et avec des aspérités plus conséquentes. Ces aspérités proviennent du fait que la croissance des particules d'Ag est rapide et non contrôlée. Pour un excès en AA égal à 1, l'augmentation de la température se traduit par la production d'une poudre polymorphe constituée de polyèdres variés. De plus, certaines particules présentent des excroissances conséquentes. Enfin, la poudre produite à 70 °C avec un excès en AA égal à 4 est une poudre exclusivement composée de dendrites.

La morphologie dendritique est une morphologie particulière due à une croissance anisotrope des particules d'Ag en solution. Une dendrite se définit par la formation rapide d'un « tronc principal » à partir duquel des branches « primaires » puis « secondaires » peuvent croître. Dans le cas de l'Ag, le tronc principal se forme grâce à la cinétique de croissance plus élevée des plans cristallographiques {111} [223][224]. Les dendrites se forment dans des conditions expérimentales pour lesquelles la cinétique de croissance est le facteur dominant [225].

C'est donc l'augmentation de la cinétique de croissance des particules d'Ag, via l'augmentation conjointe de la température et de la concentration en AA, qui induit la formation de particules dendritiques d'Ag. Les micrographies de la Figure 126 indiquent qu'une variation de température modifie plus significativement la cinétique de croissance qu'une variation de concentration d'AA. En effet, des excroissances et des dendrites sont uniquement observées pour une température de réaction égale à 70 °C (cf. Figure 127 et Figure 128). A 5 °C, la cinétique de croissance des particules est plus lente ce qui permet la synthèse de particules plus sphériques.

Pour résumer, ces expériences ont permis de démontrer l'effet de la température et de l'excès en AA sur la cinétique de croissance des particules d'Ag produites en milieu acide.

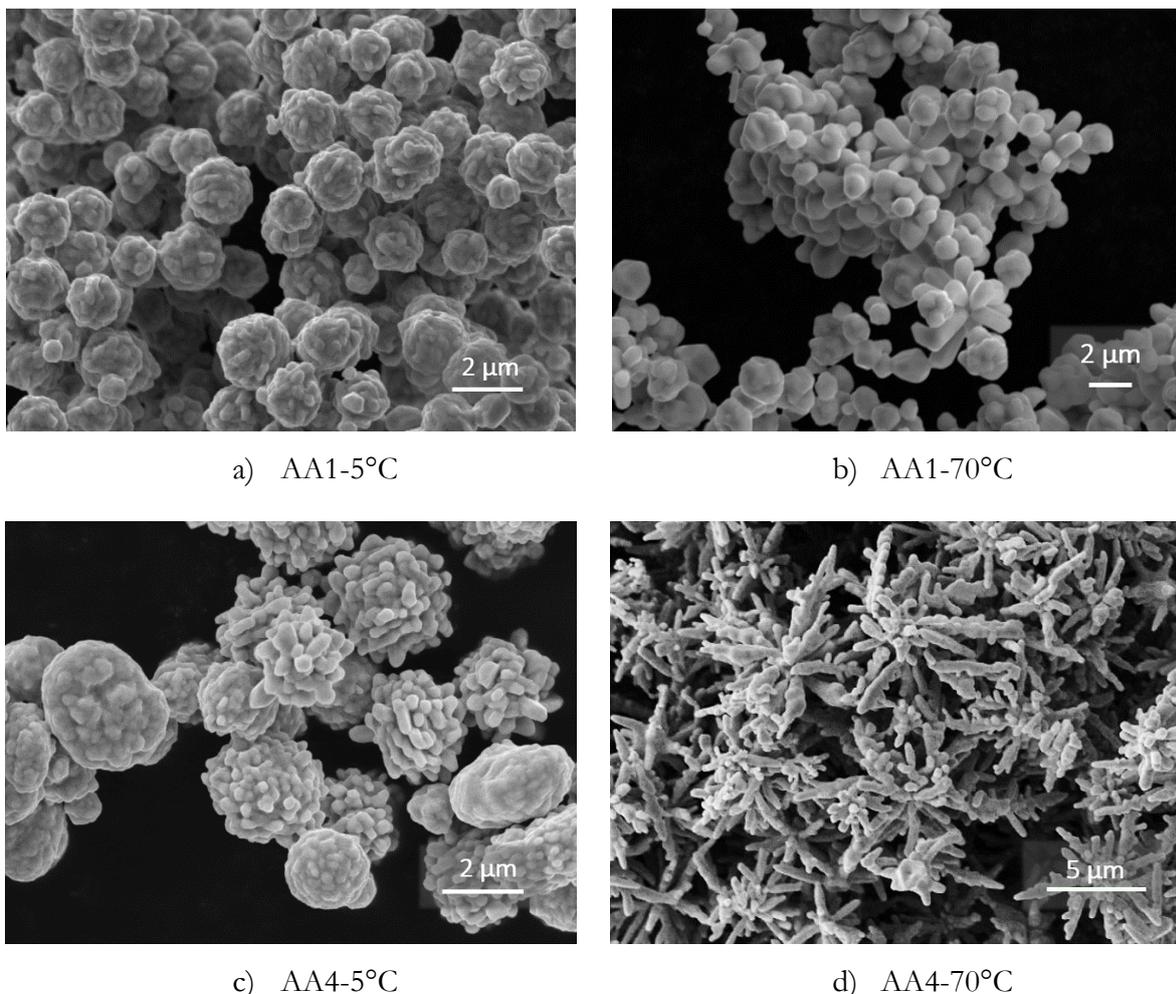


Figure 126 : Micrographies des particules produites en milieu acide en fonction de l'excès en AA et de la température

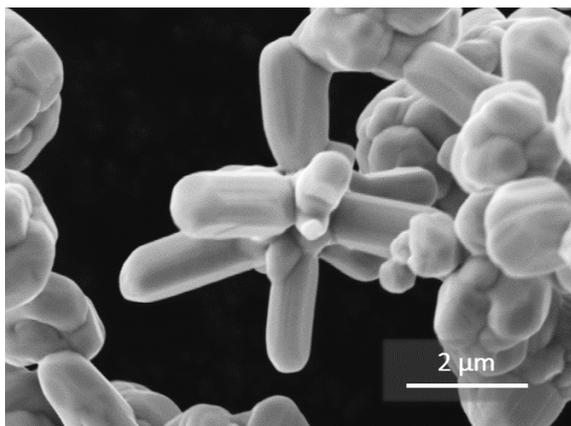


Figure 127 : Micrographie d'une particule produite en milieu acide à 70 °C avec un excès d'AA de 1

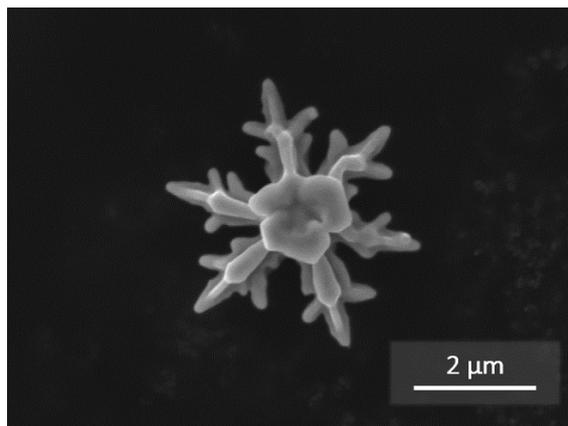


Figure 128 : Micrographie d'une particule produite en milieu acide à 70 °C avec un excès d'AA de 4

En ce qui concerne les expériences en milieu basique, la morphologie des particules produites ne varie pas significativement en fonction de la concentration en AA et de la température (cf. Figure 129 et Figure 130). Des analyses d'images avec le logiciel ImageJ ont été réalisées pour déterminer la distribution en tailles des particules en fonction des paramètres de réduction en milieu basique (cf. Figure 131). Elles montrent que la taille des particules varie sensiblement en fonction des conditions expérimentales. Toutefois la taille moyenne des particules est voisine de 400 nm. Cela signifie donc que le pH et la formation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ ont un effet plus significatif sur la morphologie des particules d'Ag produites en milieu basique que la température et l'excès en AA. Cette constatation se fait au regard des résultats obtenus en milieu acide.

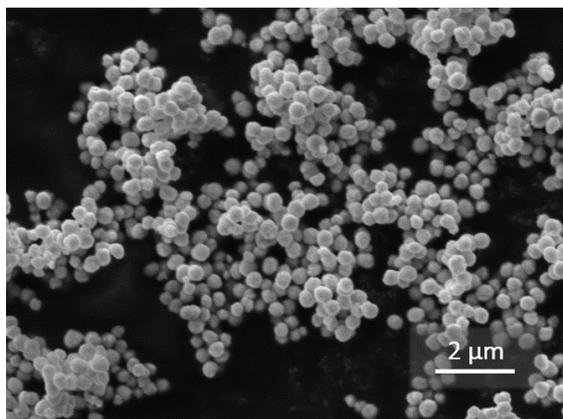


Figure 129 : Micrographie de la poudre d'Ag produite en milieu basique à 5 °C avec un excès d'AA de 4

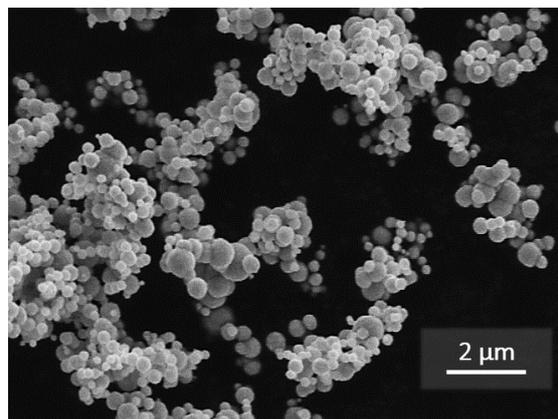


Figure 130 : Micrographie de la poudre d'Ag produite en milieu basique à 70 °C avec un excès d'AA de 4

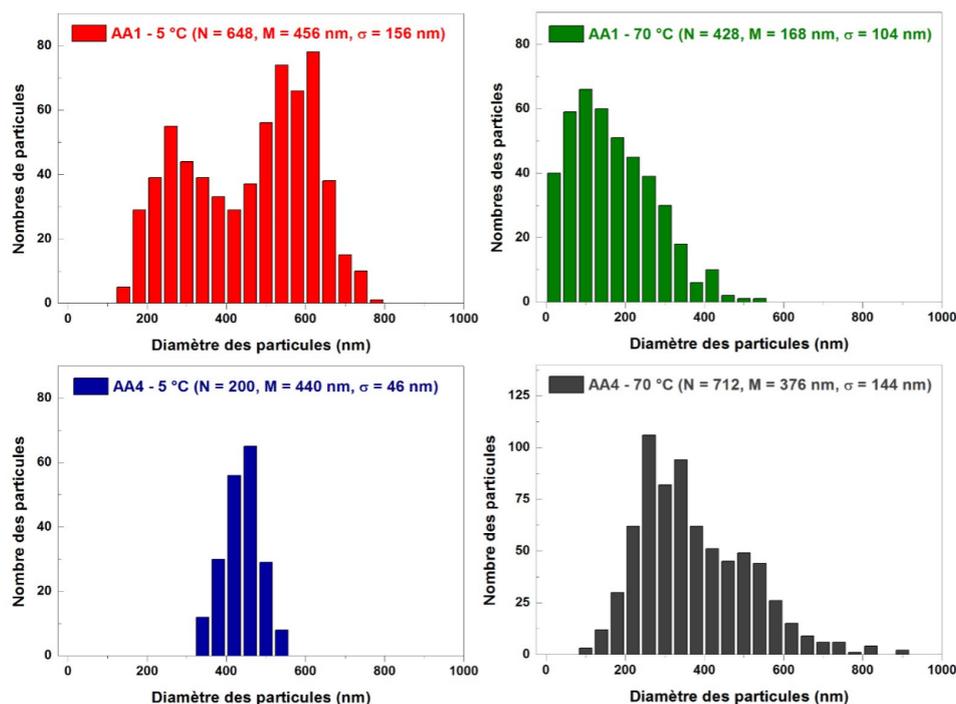


Figure 131 : Distribution en nombre de la taille des particules d'Ag produites en milieu basique avec le nombre de particules mesurées, la moyenne et l'écart type de leur taille

Pour conclure, les phénomènes régissant la formation des particules sont distincts en milieu acide et basique. En milieu acide, la morphologie des particules est contrôlée par la cinétique de croissance des particules qui dépend fortement de la température et la quantité en AA du milieu réactionnel. En milieu basique, la germination massive des germes cristallins est l'étape clé qui fixe dès les premiers instants la taille et la morphologie des particules d'Ag.

II.3. Influence des paramètres expérimentaux sur la stabilité de la suspension de NTC

Pour la synthèse des poudres composites Ag/NTC, la suspension optimisée NTC2SDS(0,4) du chapitre 2 est utilisée. Lors de la réduction de l'Ag en solution, il est nécessaire que les NTC soient désagglomérés en solution afin d'obtenir une poudre composite Ag/NTC la plus homogène possible. Les paragraphes suivants montrent dans quelles conditions les NTC sont maintenus individualisés en suspension.

II.3.1. Mélange de la suspension de NTC avec la solution d'AgNO₃

Comme noté dans la partie bibliographie, certains protocoles de type « MLM » évoquent le mélange de la suspension de NTC avec une solution aqueuse de précurseur métallique. Ce choix est vivement remis en question puisque l'introduction d'ions métalliques Ag⁺ cause l'agglomération des NTC en solution. En effet, au regard de la théorie DLVO, l'épaisseur de la double couche électronique, à l'origine de la répulsion entre les particules en suspension et appelée aussi « longueur de Debye », est d'autant plus réduite que la concentration d'ions en solution est élevée. La réduction de cette double couche électronique induit l'agglomération des NTC en solution. La concentration minimum d'ions pour laquelle les particules en suspension s'agglomèrent est d'ailleurs appelée communément « critical coagulation concentration » (CCC).

Dans ce contexte, différentes expériences ont été menées afin de déterminer si la solution d'AgNO₃ est trop concentrée, ou non, en ions Ag⁺ et si les NTC s'agglomèrent dans cette solution. Dans un premier temps, 5 mL de la suspension NTC2SDS(0,4) ont été mélangés avec 195 mL d'une solution d'AgNO₃ de telle sorte que le volume soit égal à 200 mL et que la concentration finale d'ions Ag⁺ soit égale à 0,185 mol/L. Cette concentration est égale à celle utilisée dans les expériences de réduction d'Ag précédentes avant que la solution d'AA soit ajoutée. Dans un deuxième temps, l'expérience est répétée pour une concentration en ions Ag⁺ 5 fois plus faible. Dans les deux cas, les NTC sont agglomérés après quelques minutes et sédimentent au fond du bécher au bout d'une journée (cf. Figure 132).



Figure 132 : Photographies montrant l'agglomération des NTC due à la présence d'ions Ag⁺ en solution (0,185 M à gauche et 0,037 M à droite)

Par conséquent, la suspension de NTC ne doit pas être mélangée avec la solution d'AgNO₃ en amont de la réduction. Le paragraphe suivant vérifie dans quelle mesure le mélange de la suspension de NTC avec la solution de l'AA n'induit pas l'agglomération des NTC.

II.3.2. Mélange de la suspension de NTC avec la solution d'AA

Une autre cause d'instabilité des suspensions de NTC est la variation du pH de la solution aqueuse. Afin de vérifier la stabilité de la suspension de NTC en fonction du pH, des volumes de HNO₃ ou de NH₃ ont été ajoutés progressivement à une suspension NTC2SDS(0,4) diluée par un facteur 10 pour diminuer ou augmenter la valeur du pH. La gamme de pH obtenue varie de 1,5 à 10. Les suspensions ont été stockées en position verticale. Une semaine plus tard, les suspensions ont été photographiées (cf. Figure 133).

Pour des valeurs de pH inférieures à 2,5, les suspensions de NTC sont déstabilisées et sédimentent au fond des tubes. Pour des valeurs de pH supérieures à 2,7, les suspensions sont stables et les NTC ne s'agglomèrent pas en solution. La variation du pH de la solution impacte la charge de surface des NTC en suspension. D'après les expériences réalisées, la charge de surface des NTC diminue avec la valeur de pH. Pour des valeurs de pH inférieures à 2,7, la charge de surface des NTC est tellement faible que les répulsions électrostatiques ne permettent pas maintenir les NTC individualisés en suspension. Pour des valeurs de pH supérieures à 2,7, l'augmentation du pH ne déstabilise pas la suspension a priori.

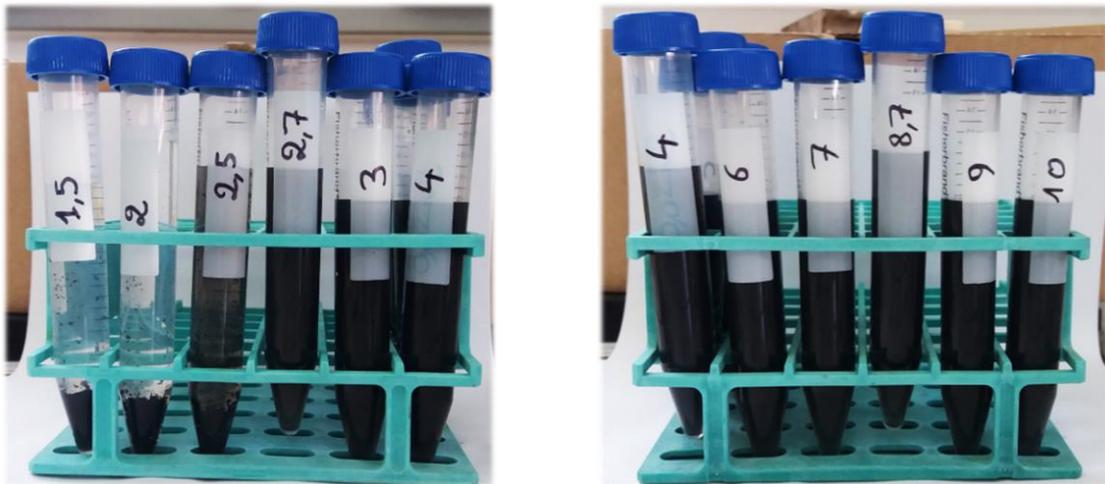


Figure 133 : Photographies de la suspension NTC2SDS(0,4) stockée à différents pH pendant 7 jours

Ainsi, lors de la synthèse des poudres composites Ag/NTC, il est possible de mélanger la suspension de NTC avec la solution d'AA. Dans le cas des expériences en milieu acide, le pH de la solution d'AA est égal à 3,3. Dans le cas des expériences en milieu basique, du NH_3 est ajouté à la solution d'AA pour que le pH de la solution d'AA et de NTC soit égale à 11. Les photographies ci-dessous montrent ces solutions mélangées avec la suspension NTC2SDS(0,4) 24 heures après leur réalisation (cf. Figure 134). Les NTC ne sont ni agglomérés ni sédimentés au fond du bécher.

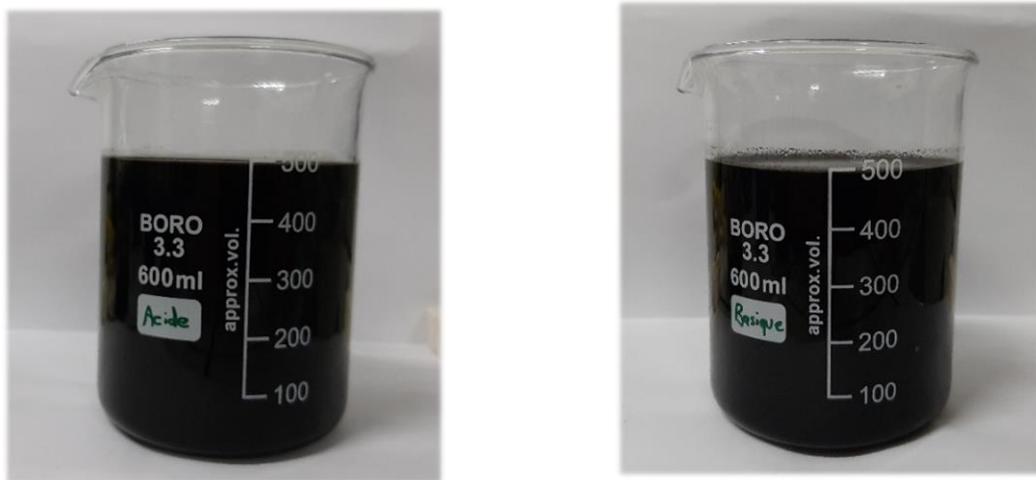


Figure 134 : Photographies des solutions d'AA et de NTC a) en milieu acide ($\text{pH} = 3,3$) et b) en milieu basique ($\text{pH} = 11$), 24 h après leur réalisation

Par conséquent, en amont de la synthèse des poudres composites Ag/NTC, la suspension de NTC ne doit pas être mélangée avec la solution de précurseur métallique. La suspension peut être ajoutée à la solution d'AA sans que cela induise l'agglomération des NTC

III. Synthèse de la poudre composite Ag/NTC

III.1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental pour la synthèse de la poudre composite Ag/NTC a été élaboré en prenant en compte les différentes remarques faites à partir des expériences présentées ci-dessus. Le protocole a été dimensionné pour produire 10 g de poudre composite Ag/NTC pour un volume total de 1 L. Les expériences seront menées en milieu acide ainsi qu'en milieu basique. En milieu acide, la réduction de l'Ag se fait avec un excès d'AA égal à 4 et à 70 °C. Dans ces conditions, la réduction des ions Ag⁺ est plus rapide ce qui pourrait éviter aux NTC de s'agglomérer. En milieu basique, l'excès d'AA et la température n'ayant pas d'effet significatif sur la réduction du complexe [Ag(NH₃)₂]⁺, il a été choisi de réaliser la synthèse des poudres composites Ag/NTC avec un excès d'AA égal à 1 et à 5 °C.

- Préparation de la solution d'AgNO₃ :

Tout d'abord, la solution contenant le précurseur métallique est préparée. Pour ce faire, 15,75 g d'AgNO₃ sont dissous dans 500 mL d'H₂O dans le cas des expériences en milieu acide ou dans un mélange de 300 mL d'H₂O et de 200 mL d'une solution de NH₃ diluée d'un facteur 10 pour les expériences en milieu basique. Les deux solutions sont transparentes et sont stockées à l'abri de la lumière.

- Préparation de la solution d'AA et de NTC :

En ce qui concerne la solution d'AA, 32,66 g et 8,16 g d'AA sont dissous dans 300 mL d'H₂O pour les expériences en milieu acide et en milieu basique respectivement. En fonction de la fraction massique de NTC désirée dans la poudre composite finale, un certain volume de la suspension NTC2SDS(0,4) est ajoutée à la solution d'AA. Ce volume peut être calculé à partir de l'Équation 17 :

$$V_{NTC} = \frac{m_{Ag} * x_{m,NTC}}{C_{NTC} * (1 - x_{m,NTC})}$$

Équation 17

- V_{NTC} [mL] : volume de suspension à ajouter
- m_{Ag} [mg] : masse d'Ag produite après réduction
- x_{m,NTC} : fraction massique de NTC désirée
- C_{NTC} [mg/mL] : concentration massique de NTC dans la suspension

Par exemple, une poudre composite Ag/NTC contenant 3 %m. de NTC peut être produite en ajoutant 69 mL de la suspension NTC2SDS(0,4) dans la solution d'AA. La solution d'AA et de NTC est ensuite augmentée à 500 mL avec de l'H₂O ou du NH₃ de telle sorte que les pH de la solution d'AA et celle d'AgNO₃ soient égaux.

- Mélange des solutions et récupération de la poudre composite Ag/NTC (Figure 16):

Une fois que les solutions sont portées à 70 °C via des plaques chauffantes ou à 5 °C par bain de glace pour les expériences en milieu acide ou basique respectivement, la solution d'AgNO₃ est ajoutée rapidement à la solution d'AA. Les concentrations d'ions Ag et d'AA sont égales à celles présentées plus tôt dans ce chapitre (cf. Tableau 14). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 500 tours par minute pendant 20 minutes. Dès l'arrêt de l'agitation, les particules

sédimentent au fond du bécher laissant le liquide surnageant transparent. La poudre composite Ag/NTC est ensuite récupérée puis rincée abondamment avec de l'eau distillée et de l'éthanol. La poudre est enfin placée à l'étuve pendant 12 heures.

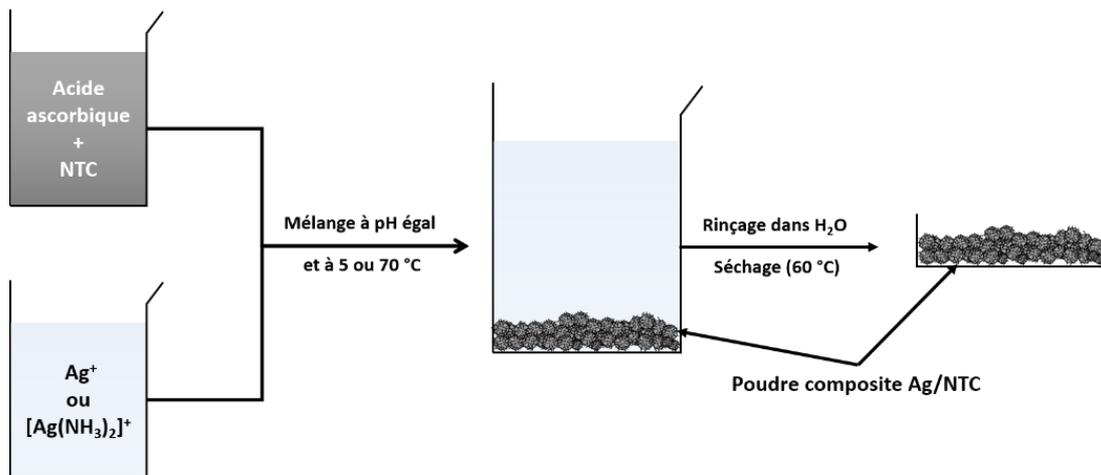


Figure 135 : Protocole de synthèse de la poudre composite Ag/NTC

III.2. Caractérisation des poudres composites Ag/NTC

III.2.1. Morphologie des poudres composites Ag/NTC

La morphologie des poudres composites Ag/NTC a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces analyses sont complexes du fait de la taille des NTC. Elles se sont concentrées sur la dispersion des NTC ainsi que sur la morphologie des particules d'Ag produites en fonction des paramètres de la réaction de réduction.

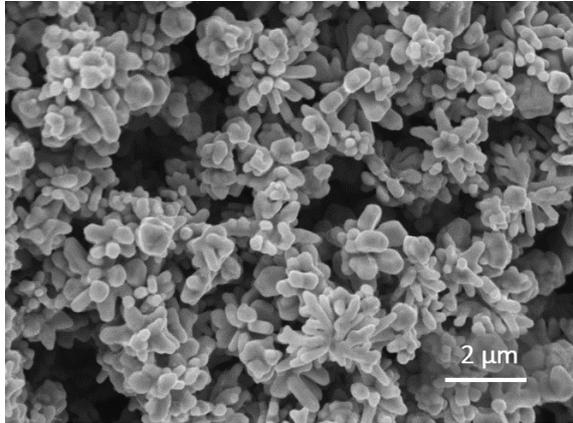
III.2.1.1. En milieu acide

Les micrographies ci-dessous présentent les différentes poudres composites obtenues en milieu acide à 70 °C, avec un excès d'AA égal à 4 et en fonction de la fraction massique de NTC visée (cf. Figure 136). Par rapport à la poudre produite sans NTC, la poudre composite ne présente pas une morphologie dendritique. Même si certaines particules d'Ag présentent toujours des aspérités et que la taille des particules d'Ag produite reste du même ordre de grandeur, la présence de NTC en suspension impacte significativement la morphologie des particules d'Ag. De manière générale, plus la fraction massique de NTC augmente, plus la morphologie des particules est modifiée par rapport aux poudres produites sans NTC en suspension. La morphologie des particules d'Ag dans la poudre composite Ag/NTC avec 0,2 %m. de NTC (cf. Figure 137) par rapport à la morphologie des particules d'Ag dans la poudre composite Ag/NTC avec 3 %m. de NTC (cf. Figure 138) témoigne de cet effet. Pour la poudre la plus concentrée en NTC, aucune particule d'Ag n'a une morphologie dendritique et les particules sont de taille plus faible.

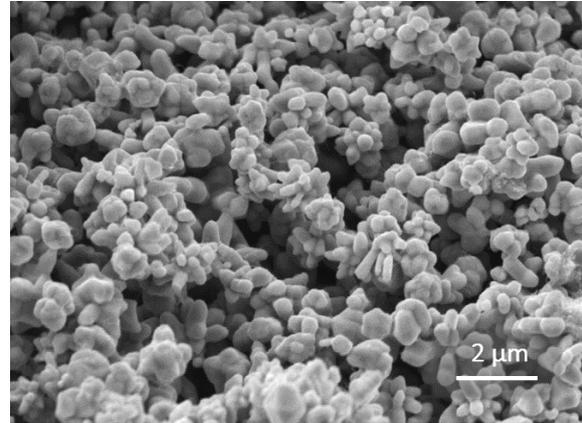
Cette évolution de la morphologie est expliquée par le fait que les NTC en suspension induisent une germination hétérogène des particules d'Ag en solution. En d'autres termes, les NTC servent de support aux germes d'Ag. Les particules ayant des aspérités sont issues d'une germination homogène, c'est-à-dire en solution et non à la surface des NTC. Par conséquent, à partir d'une certaine concentration en NTC, seulement de la germination hétérogène a lieu. Cette

Chapitre 4 : Synthèse de poudres composites Ag/NTC par réduction d'un sel métallique

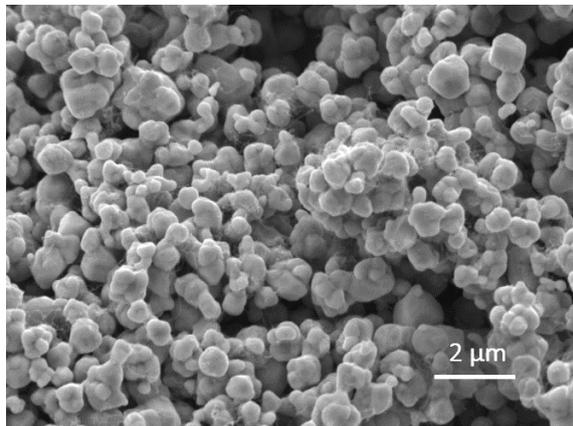
concentration seuil est comprise entre $3,34 \times 10^{-6}$ et $6,71 \times 10^{-6}$ mol/L de NTC ce qui correspond aux poudres composites avec une fraction massique de NTC égale à 0,4 et 0,8 %m. respectivement. En effet, aucune particule « dendritique » n'est observée pour la poudre Ag/NTC pour un pourcentage en NTC supérieur 0,8 %m.



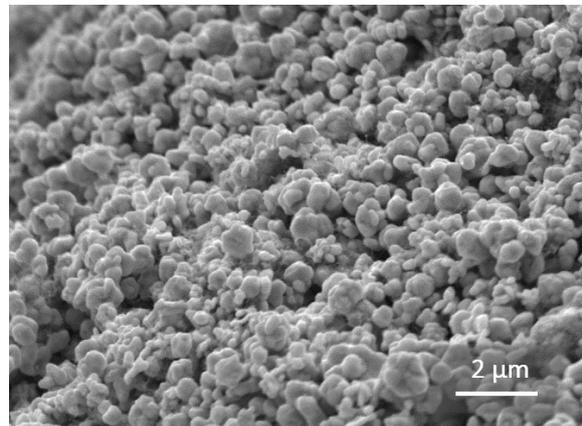
a) 0,1 %m.



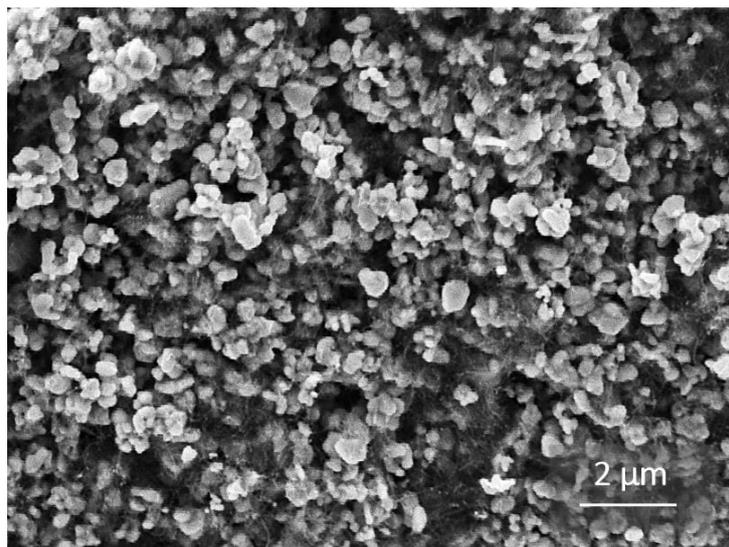
b) 0,2 %m.



c) 0,4 %m.



d) 0,8 %m.



e) 3 %m.

Figure 136 : Micrographies des poudres composites Ag/NTC produites en milieu acide pour des fractions massiques de NTC variant entre 0,1 et 3 %m.

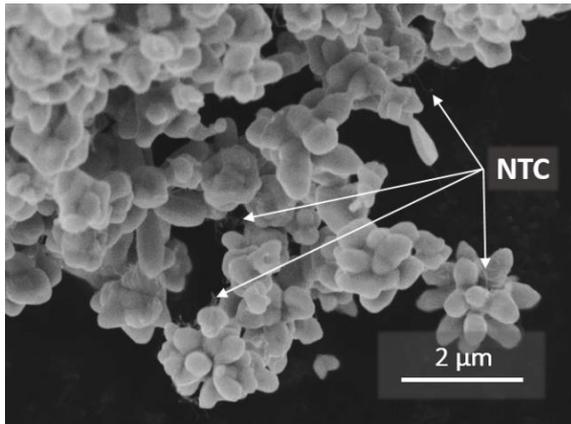


Figure 137 : Micrographie d'une poudre composite Ag/NTC produite en milieu acide ayant 0,2 %m. de NTC

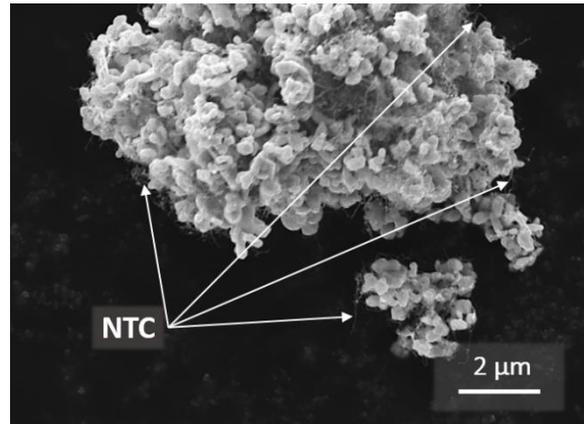


Figure 138 : Micrographie d'une poudre composite Ag/NTC produite en milieu acide ayant 3 %m. de NTC

La morphologie de l'Ag dans les particules composites Ag/NTC est ainsi liée à la concentration en NTC : plus la concentration de NTC en suspension augmente, plus la proportion de particules d'Ag issue de germination hétérogène est élevée. La disparition de la morphologie « dendritique » pour les particules issues de germination homogène s'explique alors par le fait que le taux de germination hétérogène est plus élevé que le taux de germination homogène. En effet, lorsque de nombreuses particules sont issues d'une germination hétérogène, la concentration d'ions Ag^+ en solution diminue plus rapidement dès les premiers instants de la réduction. Cette diminution de la concentration en ions Ag^+ ralentit la croissance des particules issues de la germination homogène ce qui ne permet pas à ces particules de croître sous la forme de dendrites.

En ce qui concerne les NTC dans les poudres ainsi obtenues, ils sont individualisés et dispersés avec les particules d'Ag pour des fractions massiques de NTC inférieures à 0,8 %m. Le fait que les NTC sédimentent avec les particules d'Ag dès l'arrêt de l'agitation magnétique signifie que les particules d'Ag sont liées à la surface des NTC. En effet, si la production des particules d'Ag induisait uniquement la déstabilisation des NTC en suspension, des agglomérats de NTC seraient visibles au MEB et ces agglomérats sédimenteraient de la même façon que les expériences préliminaires du chapitre 3. Pour les poudres composites Ag/NTC ayant 3 %m. de NTC, les particules sont sous la forme d'une « toile » composée de NTC dans laquelle les particules d'Ag sont piégées (cf. Figure 136 e). Ainsi, les NTC ne sont pas individualisés dans ces poudres fortement concentrées en NTC. Toutefois, les NTC y restent distribués de façon homogène.

III.2.1.2. En milieu basique

Pour les expériences en milieu basique, la morphologie des particules d'Ag synthétisées n'est pas significativement modifiée par la présence des NTC en suspension (cf. Figure 139). Les particules d'Ag demeurent sphériques et leur taille est voisine de 400 nm. Les NTC sont présents dans les agglomérats de particules d'Ag qu'ils soient de taille moyenne (cf. Figure 139 c) ou de petite taille (cf. Figure 139 d). Ainsi, la présence de NTC n'impacte pas le taux de germination des particules d'Ag qui est initialement élevé en milieu basique. Toutefois, de façon similaire aux poudres composites produites en milieu acide, la germination a lieu à la surface des NTC et ceci quelle que soit la fraction massique de NTC.

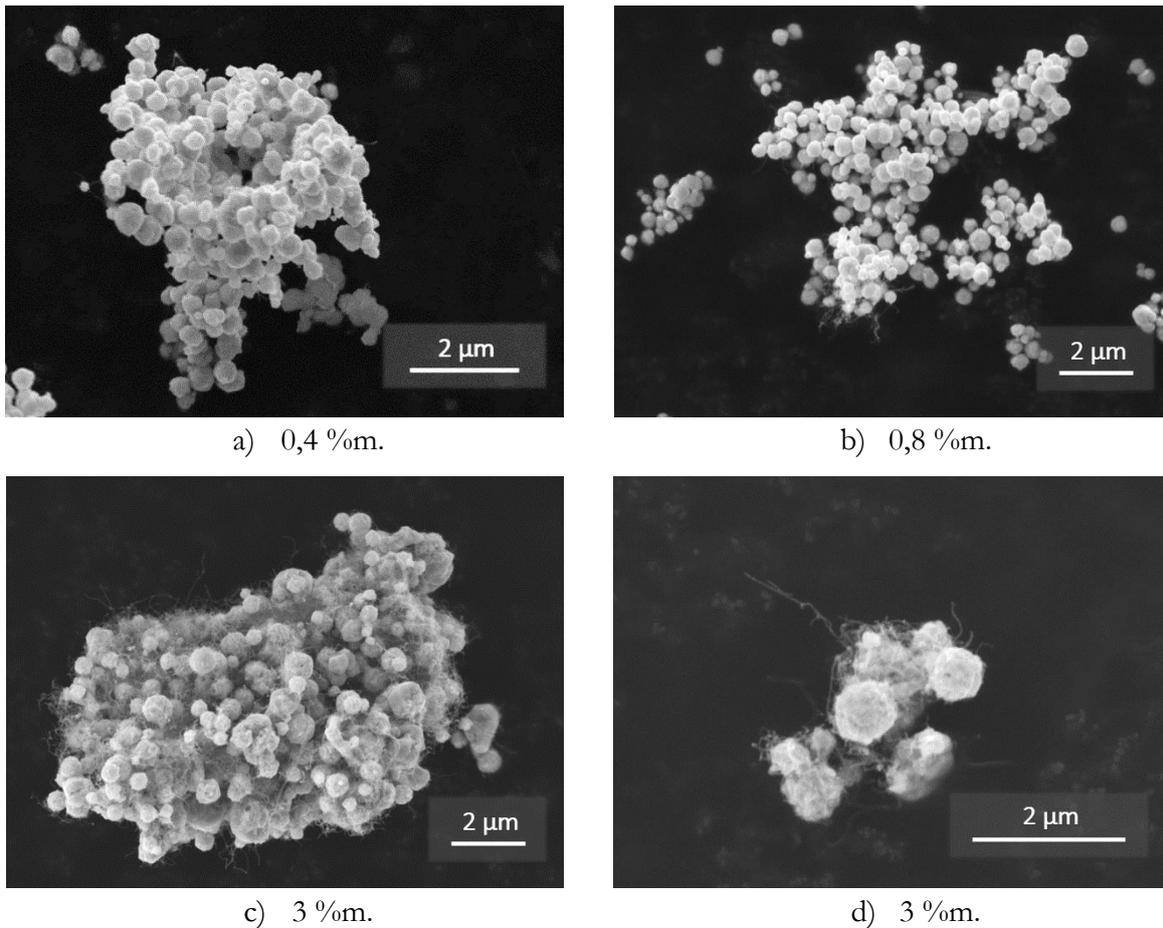


Figure 139 : Micrographies des poudres composites Ag/NTC produites en milieu basique pour des fractions massiques en NTC comprises entre 0,4 et 3 %m.

Pour résumer, les conditions de réduction des particules d'Ag ont une influence significative sur la morphologie des poudres composites Ag/NTC. La présence de NTC modifie significativement la morphologie des particules d'Ag en milieu acide tandis qu'elle n'influe que peu la morphologie des particules d'Ag en milieu basique. Cette différence est expliquée par la germination hétérogène des particules d'Ag à la surface des NTC. Le taux de germination augmente en milieu acide tandis qu'il reste semblable en milieu basique. Pour conclure, il faut noter que la distribution des NTC dans les poudres composites Ag/NTC est améliorée par rapport aux poudres composites du chapitre précédent puisque les NTC sont distribués dans tout le volume de ces particules dites composites.

III.2.2. Contrôle de la quantité de NTC dans les poudres composites Ag/NTC

Afin de vérifier les fractions massiques de NTC dans les poudres composites, les fractions massiques de C ont été mesurées grâce à l'analyseur C (ELTRA®, Carbon analyzer CS-2000). La Figure 140 résume les différentes fractions massiques mesurées des poudres composites en fonction de la fraction massique prédite par le calcul théorique.

Dans le cas des poudres composites Ag/NTC produites en milieu acide, les fractions massiques de C mesurées sont proches de celles prédites par le calcul. Cela prouve que la concentration de NTC présente dans les suspensions utilisées est connue avec précision. Pour une poudre composite Ag/NTC avec une fraction massique de C théorique égale à 3 %m., la fraction massique mesurée est égale à $3,024 \pm 0,013$ %m.

Dans le cas des expériences en milieu basique, les valeurs mesurées sont strictement supérieures aux valeurs prédites. Cela s'explique par le fait que la fraction massique de C est non négligeable dans les poudres d'Ag pures produites en milieu basique comme montré plus tôt dans ce chapitre (cf. p137). Cette fraction massique plus élevée en C a été attribuée à l'adsorption de l'AA à la surface des particules d'Ag. Pour les poudres composites produites en milieu basique, la fraction massique en C est toujours plus élevée que la fraction massique théorique mais elle tend progressivement vers cette dernière. Cela signifie que la fraction massique en C non NTC des particules d'Ag diminue progressivement avec la quantité de NTC. Cette tendance est confirmée par le fait que la fraction massique de C des poudres composites Ag/NTC produites en milieu basique, et ayant une fraction massique théorique égale à 3 %m., soit égale à $2,640 \pm 0,036$ %m. La mise en place d'un traitement thermique des poudres composites a ainsi été étudiée afin de réduire la quantité de C non NTC dans des poudres Ag/NTC.

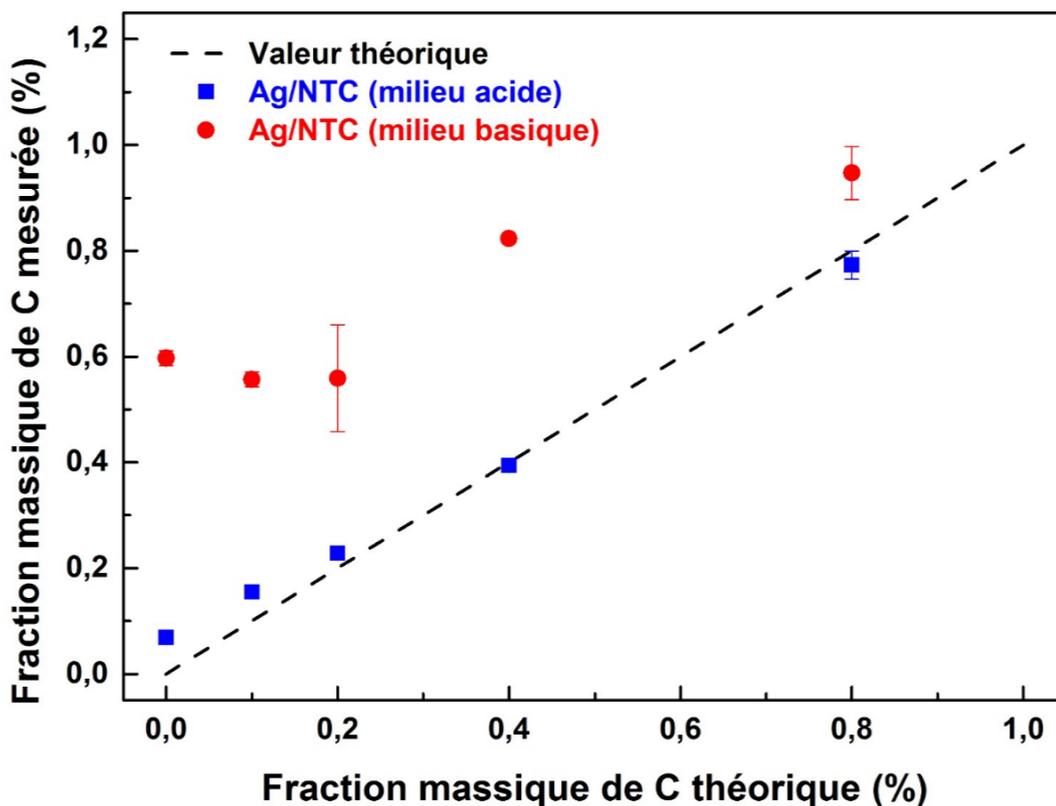


Figure 140 : Comparaison des fractions massiques de C mesurées et théoriques des poudres composites Ag/NTC

IV. Traitement thermique des poudres composites

Lors de l'élaboration des poudres composites Ag/NTC, plusieurs espèces sont des sources potentielles de pollution comme l'AA ou le SDS utilisés comme agent réducteur et tensioactif respectivement. Ces deux espèces sont solubles dans l'eau et devraient être éliminées lorsque la poudre est rincée. Toutefois, les pourcentages massiques de C, mesurés sur les poudres composites produites en milieu basique, montrent que ces deux espèces ne sont pas totalement éliminées. Dans ce contexte, la mise en place d'un traitement thermique (TTH) permettant de décomposer au maximum ces polluants tout en évitant la calcination des NTC a été étudiée.

IV.1. Premier essai de traitement thermique

D'après les analyses thermogravimétriques (ATG) menées sur les NTC au chapitre 2 (cf. p60), les NTC sont stables sous air jusqu'à des températures voisines de 500 °C (cf. Figure 141). Au-delà de cette température les NTC se calcinent ($C + O_2 \rightarrow CO_2$). En parallèle, des ATG ont été réalisées sur de l'AA et sur du SDS afin de déterminer la température de décomposition de ces espèces organiques. Que ce soit sous air ou sous argon, la décomposition de ces deux espèces a lieu majoritairement entre 200 et 250 °C (cf. Figure 142).

Par conséquent, le premier TTH qui a été mis en place pour les poudres composites Ag/NTC a été un TTH sous air avec un palier de 1 h à 350 °C. Pour cette température, la majorité de l'acide ascorbique et du SDS présents à la surface des particules d'Ag doit être décomposée et ceci tout en conservant l'intégrité des NTC. Toutefois, des premiers essais, sur les poudres composites Ag/NTC avec 3 %m. de NTC, montrent que les NTC se décomposent également lors de ce TTH. En effet, la poudre composite Ag/NTC initialement de couleur noire devient blanche (cf. Figure 143). D'autres TTH à 150 et 250 °C ont démontré que, visuellement, la calcination totale des NTC dans les poudres composites se produit entre 250 et 350 °C. Ainsi, des ATG sur les poudres composites doivent être menées afin de mettre en place un TTH plus adéquat.

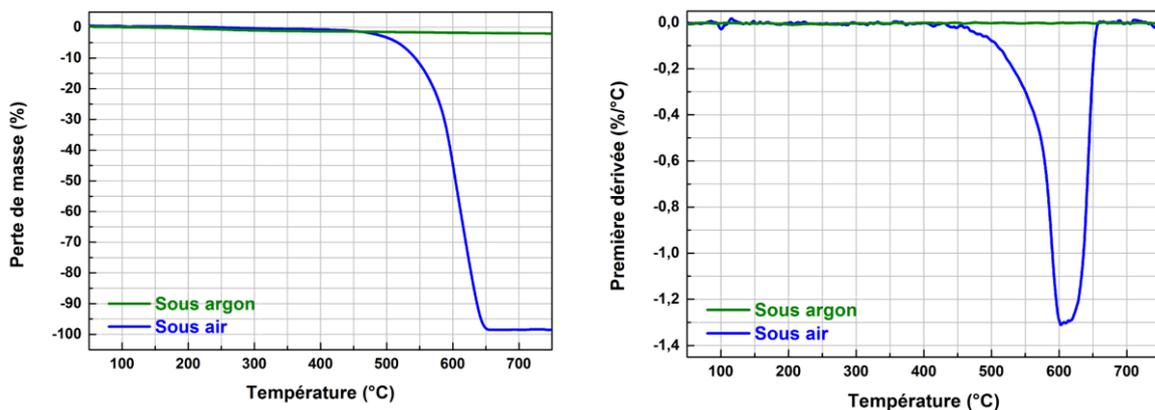


Figure 141 : Graphiques issus des analyses thermogravimétriques (5 °C/min) des NTC2 représentant la perte de masse (gauche) et sa dérivée (droite) en fonction de la température

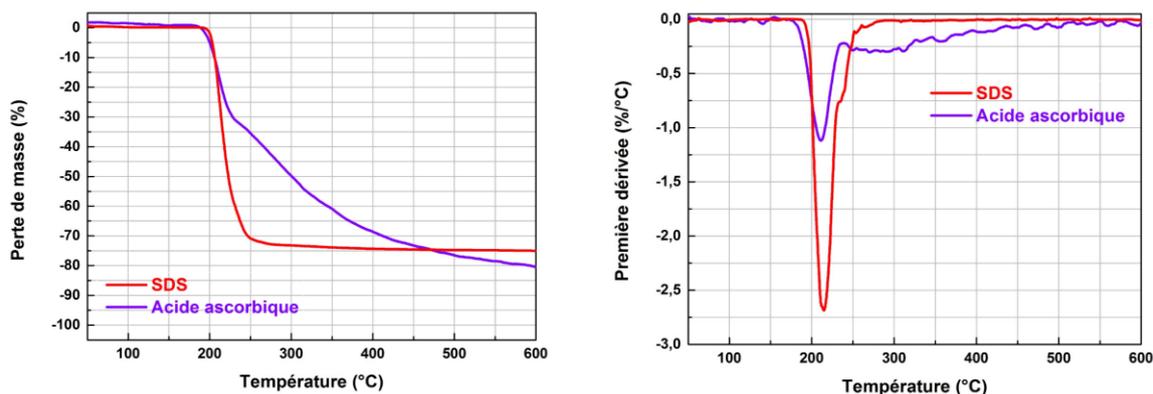


Figure 142 : Graphiques issus des analyses thermogravimétriques (sous argon, 5 °C/min) de l'acide ascorbique et du SDS représentant la perte de masse (gauche) et sa dérivée (droite) en fonction de la température

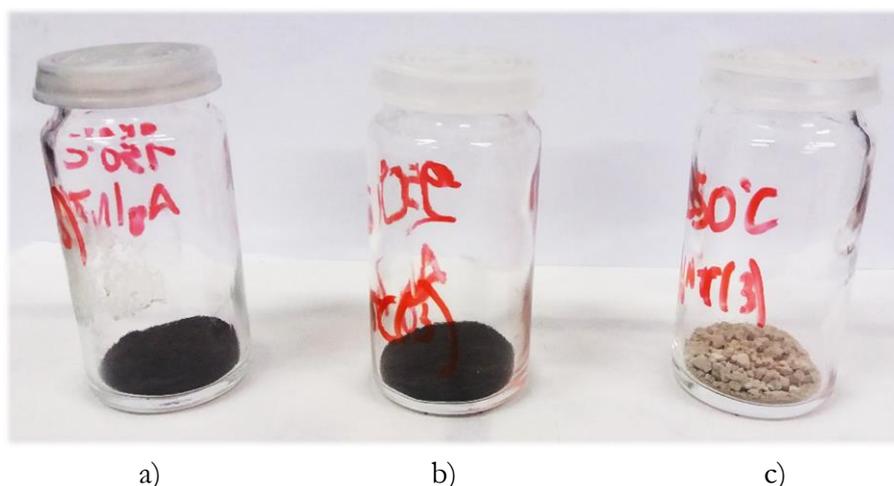


Figure 143 : Photographies des poudres composites Ag/NTC produites en milieu acide après un traitement thermique de 1h sous air à a) 150 °C, b) 250 °C et c) 350 °C

IV.2. Analyses thermogravimétriques des poudres composites

Afin de déterminer à quelle température les NTC se décomposent dans les poudres composites Ag/NTC, des ATG sous air et sous argon ont été effectuées sur les poudres composites produites en milieu acide (cf. Figure 144) et basique (cf. Figure 145). Les ATG sous air et sous argon ont été réalisées sur le même lot de poudre. Sous air, les NTC présents dans les poudres composites commencent à se décomposer dès 250 °C environ alors que les NTC seuls se calcinent à partir de 500 °C. Les pics de décomposition atteignent leur maximum pour des températures autour de 350 °C pour les poudres composites Ag/NTC alors que celui des NTC est voisin de 600 °C. Les particules d'Ag catalysent la réaction de combustion des NTC qui a alors lieu pour des températures plus basses. Par conséquent, les TTH sous air ne peuvent pas être réalisés pour des températures supérieures à 250 °C au risque de décomposer les NTC.

Toutefois, les NTC sont stables sous argon dans la gamme de température étudiée. La faible pression partielle d'O dans le gaz d'argon n'est pas suffisante pour induire la calcination des NTC. Ainsi, les pertes de masses sont négligeables dans le cas des ATG sous argon. Dans le cas de la

poudre composite Ag/NTC produite en milieu basique, la perte de masse pour des températures inférieures à 300 °C est attribuée à la décomposition des espèces organiques présentes à la surface des particules d'Ag. Cette perte de masse est identique pour l'ATG sous air ou sous argon. Le pic de décomposition est large et s'étend sur une large gamme de température. Sous air, ce pic se recouvre en partie avec le pic de décomposition lié au départ des NTC. Sous argon, seul le départ des espèces organiques a lieu, c'est pourquoi le TTH sous argon est le plus adapté.

Afin de conforter ce résultat, une ATG supplémentaire sous argon a été effectuée sur une poudre composite Ag/NTC produite en milieu basique pour laquelle l'acide ascorbique et le SDS n'ont pas été parfaitement éliminés lors du rinçage (cf. Figure 146). Dans ce cas, la décomposition des espèces organiques est reflétée par une perte de masse significative pour des températures aux alentours de 200 °C. Ainsi, un TTH sous argon, pour une température proche de 350 °C, permet de décomposer les espèces organiques présentes à la surface des particules d'Ag.

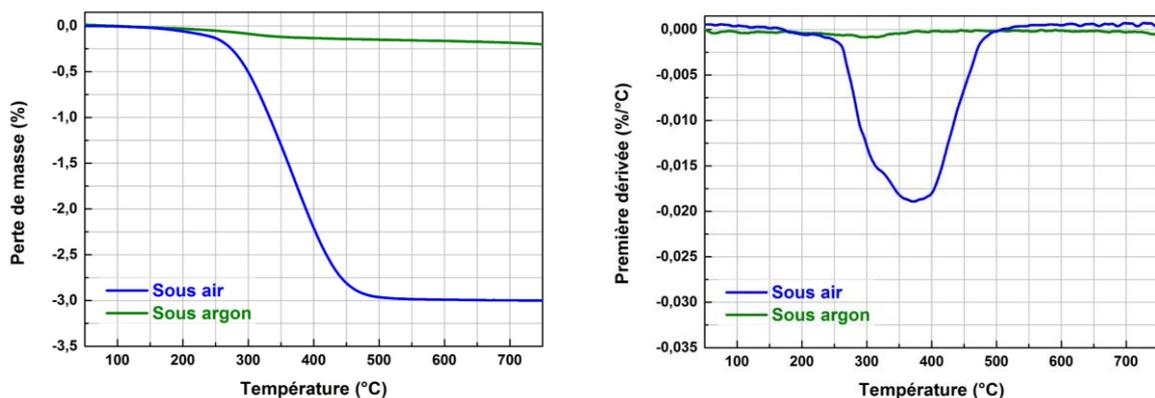


Figure 144 : Graphiques issus des analyses thermogravimétriques (5 °C/min) des poudres composites Ag/NTC produites en milieu acide représentant la perte de masse (gauche) et sa dérivée (droite) en fonction de la température

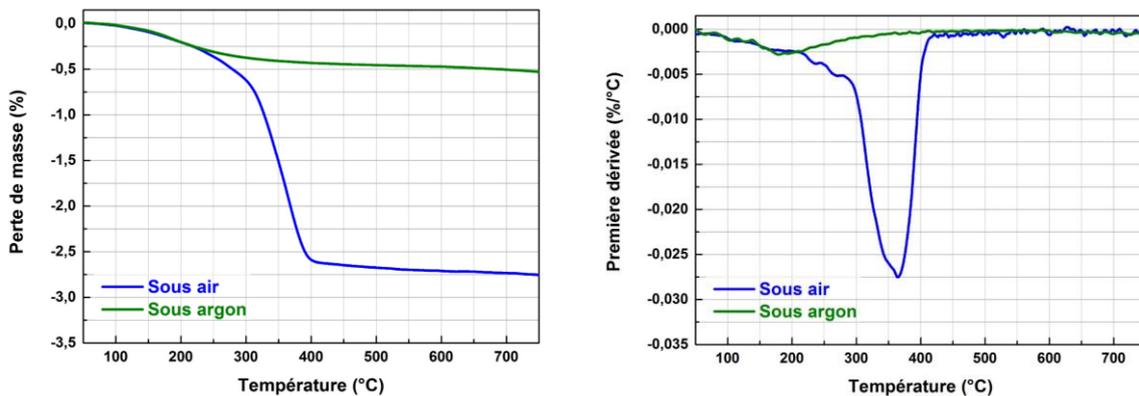


Figure 145 : Graphiques issus des analyses thermogravimétriques (5 °C/min) des poudres composites Ag/NTC produites en milieu basique représentant la perte de masse (gauche) et sa dérivée (droite) en fonction de la température

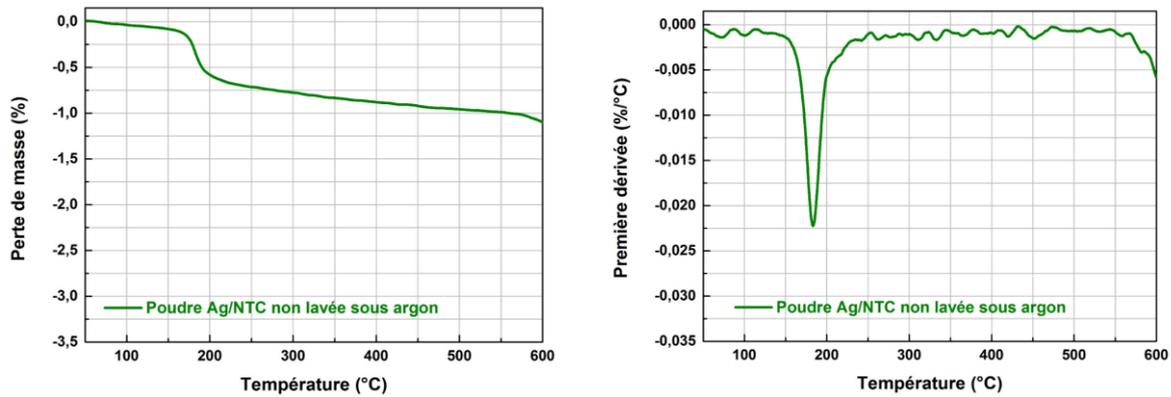


Figure 146 : Graphiques issus des analyses thermogravimétriques de poudres composites Ag/NTC produites en milieu acide représentant la perte de masse (gauche) et sa dérivée (droite) en fonction de la température

IV.3. Caractérisation des poudres composites après le traitement thermique

Suite aux différentes conclusions tirées grâce aux résultats obtenus à partir des expérimentations ATG, les poudres composites Ag/NTC ont systématiquement suivi un TTH sous argon pendant 1 h à 350 °C afin d'éliminer au maximum les composés organiques résiduels. A l'issue de ce TTH, les poudres composites ont, une nouvelle fois, été caractérisées.

IV.3.1. Analyses élémentaires des poudres composites Ag/NTC

Les fractions massiques de C des poudres composites Ag/NTC, après le TTH, ont été mesurées et sont présentées dans la figure ci-dessous (cf. Figure 147). Après le TTH, les fractions massiques de C des poudres composites diminuent légèrement. Pour les poudres composites Ag/NTC produites en milieu basique, la fraction massique de C évolue de manière plus linéaire qu'en amont du TTH. Toutefois elles restent bien supérieures aux fractions massiques prédites par le calcul. En effet, la fraction massique de C dans la poudre d'Ag sans NTC est égale à $0,368 \pm 0,113$ %m. Ceci signifie que du carbone résiduel est toujours présent dans les particules d'Ag. A titre de comparaison, un TTH sous air a été réalisé sur la poudre d'Ag sans NTC et la fraction massique de C est alors égale à $0,031 \pm 0,001$ %m. Ainsi, le TTH sous argon permet de décomposer les pollutions organiques qui sont présentes à la surface des particules d'Ag mais la pression partielle d'O₂, qui est voisine de 10^{-6} bar dans le gaz vecteur, ne permet pas de calciner totalement les résidus concentrés en C. En ce qui concerne les poudres composites Ag/NTC produites en milieu acide, les fractions massiques en C restent proches des valeurs théoriques.

Des poudres composites Ag/NTC, avec une fraction massique théorique de NTC égale à 3 %m, ont également été traitées thermiquement. Avant le TTH, les fractions massiques sont égales à $3,024 \pm 0,013$ %m. et $2,640 \pm 0,036$ %m. pour les poudres produites en milieu acide et basique respectivement. Après le TTH, elles sont égales à $2,752 \pm 0,100$ %m. et $2,494 \pm 0,016$ %m. respectivement. La faible diminution de la fraction massique de C prouve que les NTC ne sont pas calcinés lors du TTH.

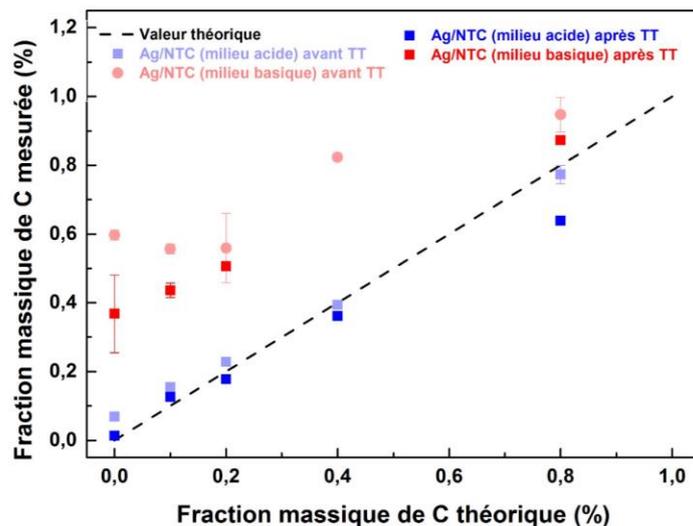


Figure 147 : Comparaison des fractions massiques de C mesurées et théoriques des poudres composites Ag/NTC avant et après TTH

IV.3.2. Analyses microscopiques des poudres composites Ag/NTC après le traitement thermique

Des analyses microscopiques ont également été menées afin de déterminer dans quelle mesure le TTH influe sur la morphologie des poudres produites. Tout d'abord, ces analyses ont été effectuées sur les poudres d'Ag sans NTC. Dans le cas de la poudre d'Ag produite en milieu acide (cf. Figure 148), le TTH tend à modifier la morphologie des particules d'Ag. Bien que le TTH ne soit réalisé qu'à 350 °C, la formation de ponts entre les grains, appelés aussi joints de grains, a eu lieu. Ce phénomène est considéré comme la première étape menant à la densification des matériaux. La formation des joints de grain est un phénomène également présent pour les poudres produites en milieu basique (cf. Figure 149). D'un point de vue thermodynamique, la formation de ces joints de grains permet d'abaisser l'aire des interfaces solide-gaz au profit des interfaces solide-solide qui sont moins énergétiques. Ainsi, le TTH permet non seulement d'éliminer les composés organiques résiduels mais modifie aussi la morphologie des particules d'Ag.

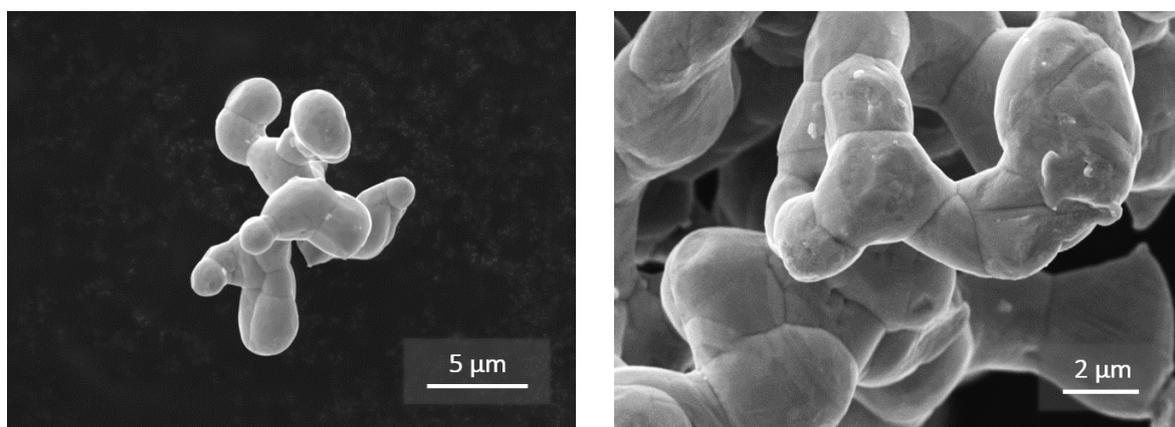


Figure 148 : Analyses microscopiques des poudres d'Ag produites en milieu acide après TTH

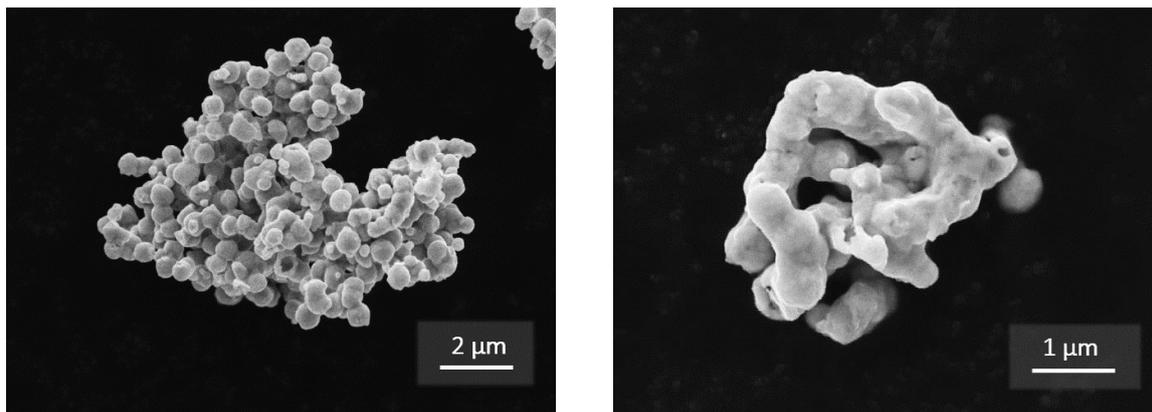


Figure 149 : Analyses microscopiques des poudres d'Ag produites en milieu basique après TTH

Dans le cas des poudres composites Ag/NTC, la formation de ces joints de grains a également lieu (cf. Figure 150 et Figure 151). En général, les NTC analysés sont individualisés dans les poudres composites. Certains agglomérats de petites tailles ont été observés pour des poudres composites ayant une fraction massique de NTC inférieur à 0,8 %m. Néanmoins, les NTC sont considérés comme dispersés de façon homogène dans les poudres composites après le TTH.

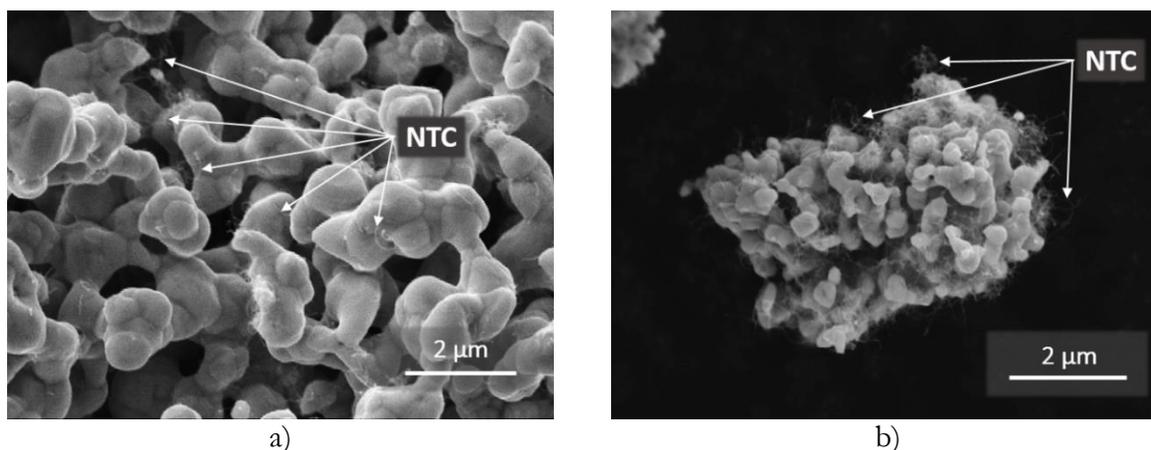


Figure 150 : Analyses microscopiques des poudres composites Ag/NTC produites en milieu acide après TTH avec une fraction massique de NTC égale à a) 0,2 %m. ou b) 3 %m.

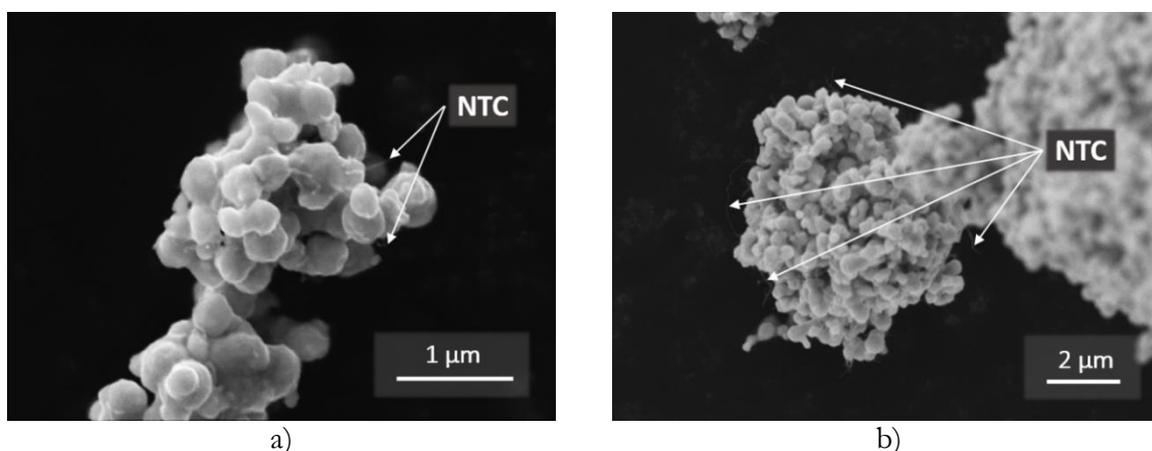


Figure 151 : Analyses microscopiques des poudres composites Ag/NTC produites en milieu basique après TTH avec une fraction massique de NTC égale à a) 0,4 %m. ou b) 0,8 %m.

V. Conclusion sur la synthèse de poudres composites Ag/NTC

Se basant sur les travaux présents dans la littérature ainsi que sur les connaissances acquises sur les suspensions de NTC, ce chapitre s'est concentré sur la mise en place d'un protocole pour la synthèse de poudres composites Ag/NTC. Cette poudre composite est composée, dans des proportions contrôlées, de particules d'Ag et de NTC individualisés.

Dans un premier temps, des expériences préliminaires ont permis de mettre en évidence la significativité des certains paramètres expérimentaux sur la réduction en solution d'un sel métallique d'Ag par de l'acide ascorbique (AA). La température, l'excès d'agent réducteur ainsi que le pH et la formation, ou non, d'un complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ sont les paramètres qui ont été étudiés. En milieu acide, la morphologie des particules issues de la réduction des ions Ag^+ est fortement dépendante de la température et de l'excès en AA. Plus la température du milieu réactionnel et l'excès en AA sont élevés, plus la croissance de certains plans cristallographiques de l'Ag est favorisée et plus la morphologie des particules d'Ag est dendritique. En milieu basique, la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ influe fortement sur la morphologie des particules d'Ag. Les particules sont de plus petites tailles et leur morphologie ne dépend plus de la température et de l'excès en AA. En milieu basique, le taux de germination des particules d'Ag est plus élevé et prévaut sur la cinétique de la croissance des particules qui est dépendante de la température et de l'excès en agent réducteur. Ces expériences ont permis de fixer les paramètres utilisés lors de la synthèse des poudres composites Ag/NTC.

Ensuite, des expériences ont été menées afin de déterminer de quelle manière les suspensions de NTC peuvent être introduites dans les solutions d'agent réducteur ou de précurseur métallique. Il a été montré que les suspensions de NTC sont déstabilisées dans la solution contenant le précurseur métallique et dans des solutions ayant un pH inférieur à 3. Dans le premier cas, la présence des ions Ag^+ réduit la longueur de la double couche électronique et induit l'agglomération des NTC. Dans le deuxième cas, la charge de surface des NTC est suffisamment réduite par l'abaissement du pH pour causer la déstabilisation de la suspension. Par conséquent, le protocole de synthèse des poudres composites a été conçu de telle sorte que les NTC ne s'agglomèrent pas en amont de la réduction de l'Ag en solution.

Une fois le protocole de synthèse mis en place, des poudres composites Ag/NTC ont été synthétisées en milieu acide et en milieu basique. Les analyses microscopiques ont révélé que les NTC sont dispersés de manière homogène avec les particules d'Ag et que la morphologie de ces dernières est fortement influencée par la présence de NTC en milieu acide. Les NTC constituent des sites de germinations pour les particules d'Ag si bien qu'aucune particule dendritique n'a été observée à partir d'une certaine concentration en NTC. En milieu basique, la présence de NTC en suspension n'a pas significativement modifié la morphologie des particules d'Ag étant donné que le taux de germination en milieu basique et sans NTC est initialement élevé. Enfin, l'analyse élémentaire des poudres composites montre que des composés organiques carbonés sont présents à la surface des particules d'Ag.

Afin de décomposer efficacement les composés organiques, sans calciner les NTC, un traitement thermique (TTH) d'une heure à 350 °C sous argon a été mis en place. La caractérisation des poudres composites Ag/NTC après le TTH a permis de vérifier l'efficacité de ce traitement thermique. La diminution de la fraction massique en C après le TTH témoigne de la décomposition des composés organiques résiduels. De plus, le TTH influe également sur la morphologie des

Chapitre 4 : Synthèse de poudres composites Ag/NTC par réduction d'un sel métallique

poudres composites Ag/NTC en créant des joints de grains entre les particules d'Ag. Enfin, il faut noter que la dispersion des NTC est homogène au sein de ces poudres composites.

Maintenant que les poudres composites ont été synthétisées avec succès, le prochain chapitre va traiter de la densification, de la mise en forme ainsi que de la caractérisation de matériaux composites Ag/NTC issus de ces poudres composites.

Chapitre 5 :

Élaboration et caractérisation des
matériaux composites Ag/NTC

Ce dernier chapitre est focalisé sur la densification et la mise en forme de matériaux composites Ag/NTC à partir des poudres obtenues dans les chapitres précédents. La caractérisation des matériaux composites Ag/NTC déterminera dans quelle mesure les procédés de mélanges et de mise en forme permettent l'obtention de matériaux composites Ag/NTC aux propriétés physiques améliorées et au sein desquels les NTC sont uniformément dispersés.

I. Présentation des dispositifs d'élaboration

I.1. Densification des matériaux composites par compression uni-axiale à chaud

Dans le cadre de cette thèse, la densification des matériaux composites Ag/NTC est réalisée par compression uni-axiale à chaud. L'application d'une pression mécanique uni-axiale pendant la densification permet l'obtention de matériaux denses mais également l'orientation de renforts, à facteur de forme élevé, dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression (cf. Figure 152). Ce dernier point a été montré pour des renforts carbonés micrométriques 2D comme le graphite [222][226] ou 1D comme les fibres de carbone [227]. L'orientation de renfort nanométrique à facteur de forme très élevé, de type NTC, par ce dispositif de densification, sera ainsi étudiée avec attention.

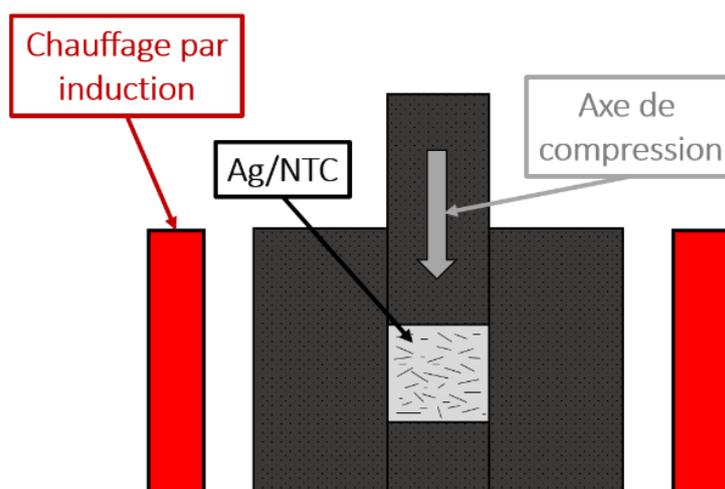


Figure 152 : Schéma d'un dispositif de compression uni-axiale à chaud

Ce dispositif de frittage est composé d'une presse hydraulique ainsi que d'un système de chauffe par induction placés dans une enceinte en acier refroidie par un circuit d'eau. Une pompe à palettes permet d'obtenir, dans l'enceinte fermée, un vide primaire voisin de 5×10^{-2} mbar. En fonction des dimensions des matériaux composites Ag/NTC réalisés, deux moules métalliques ont été utilisés : l'un pour des échantillons composites rectangulaires $35 \times 70 \times 7$ mm³, l'autre pour des échantillons composites cylindriques de 10 mm de diamètre (cf. Figure 153). La poudre est pré-compactée à froid par une presse hydraulique manuelle à une pression strictement inférieure à 10 MPa. La poudre composite pré-compactée est alors placée dans un des 2 moules entre deux pistons en graphite ou en acier. Les parois internes du moule et les pistons sont recouverts d'une feuille de C (PAPIEX®) de telle sorte que la poudre ne soit pas en contact direct avec les pistons ou le moule. La montée en température du moule, et donc de la poudre composite pré-compactée, est contrôlée par l'intermédiaire d'un thermocouple introduit dans le moule. Lorsque la température du moule

est égale à la température de densification, la pression est appliquée manuellement et est contrôlée grâce à un manomètre. A la fin du palier de densification, la pression est enlevée manuellement et le refroidissement du moule se fait naturellement en moins de 2 h. Les matériaux densifiés sont enfin extraits du moule, usinés et polis afin d'être caractérisés.

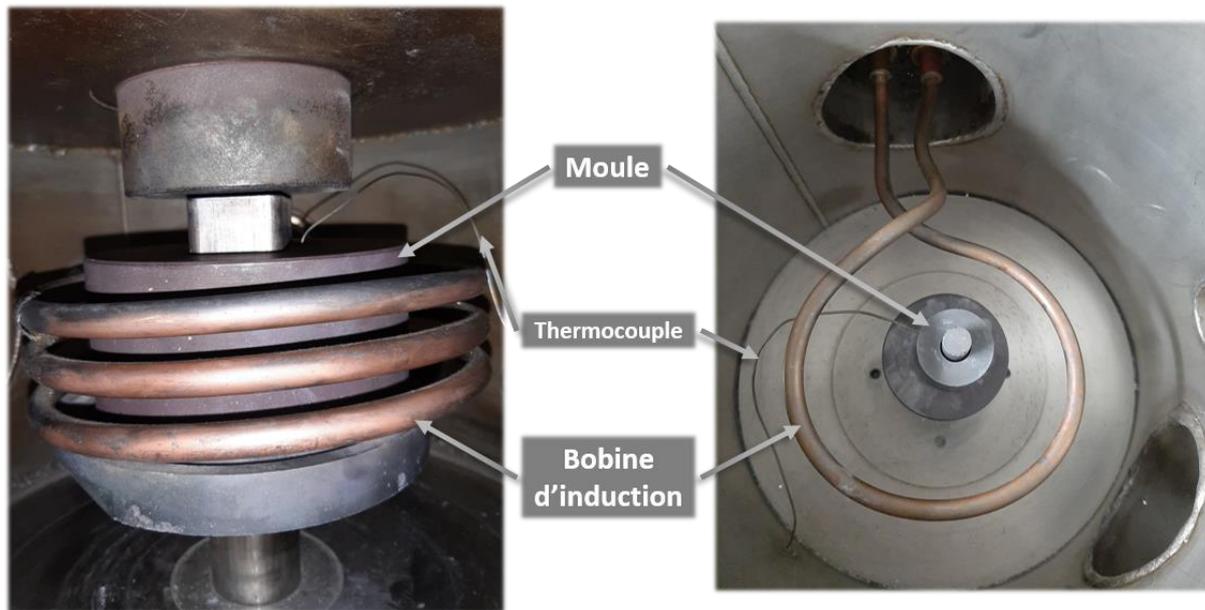


Figure 153 : Dispositifs de densification pour les échantillons rectangulaires (gauche) et cylindriques (droite)

Suite à des expériences préliminaires sur la poudre d'Ag commerciale, la température, la durée et la pression appliquée lors du palier ont été fixées à 700 °C, 30 min et 50 MPa respectivement. Tous les matériaux composites Ag/NTC ont été densifiés suivant ce protocole.

I.2. Extrusion des matériaux composites

Comme mentionné dans la partie bibliographique, l'orientation des renforts anisotropes et à haut facteur de forme, comme les NTC, est primordiale pour l'obtention de matériaux composites aux propriétés optimisées. Dans cette optique, une étape d'extrusion à chaud des matériaux composites densifiés a été réalisée. Le procédé d'extrusion à chaud est un procédé de mise en forme de matériaux au cours duquel un matériau est chauffé puis est contraint, poussé par un piston, de traverser une filière qui impose alors la forme de la pièce finale (cf. Figure 154). Le matériau subit de fortes déformations plastiques qui lui permettent d'acquérir la forme désirée. Dans le cas des matériaux composites, l'étape d'extrusion est généralement utilisée afin d'orienter des renforts 1D selon une direction unique [228]. Plusieurs études ont d'ores et déjà été menées sur l'extrusion de matériaux composites Al/NTC [201][202]. Dans le cadre de cette thèse, les matériaux composites densifiés Ag/NTC ont ainsi été extrudés afin d'orienter les NTC selon une direction (direction d'extrusion) et d'optimiser leurs propriétés dans cette direction.

Le dispositif d'extrusion à chaud est constitué d'un moule en acier dont les parois intérieures sont recouvertes de graphite, d'une filière de sortie de 6 mm de diamètre, d'un collier

chauffant ainsi que d'un vérin hydraulique (cf. Figure 155). Le matériau à extruder est rectangulaire, d'épaisseur 7 mm, de largeur 35 mm et d'une longueur comprise entre 40 et 45 mm. Le matériau est introduit dans le moule en position verticale de telle sorte que la section initiale de l'échantillon soit égale à $35 * 7 \text{ mm}^2 = 245 \text{ mm}^2$. Le rapport d'extrusion, défini comme le rapport entre la section d'entrée et la section de sortie, est alors égal à 8,67 ce qui équivaut à une diminution de la section de 88 %. Par l'intermédiaire du collier chauffant, la préforme est chauffée à une température voisine de 475 °C avant de traverser la filière poussée par le vérin hydraulique et par un piston métallique. Cette température a été fixée de telle sorte qu'elle soit inférieure à la température de calcination des NTC et supérieure à la température de recristallisation de l'Ag qui est comprise entre 100 et 200 °C [222]. La vitesse d'extrusion a été fixée à 2 mm/min pour toutes les expériences. Le fil extrudé, de 6 mm de diamètre, est ensuite récupéré, nettoyé puis caractérisé.

Les paramètres principaux de l'étape d'extrusion sont la température, la vitesse et le rapport d'extrusion. Ils ont été fixés suite à des expériences préliminaires menées sur la poudre commerciale d'Ag qui seront analysés dans ce chapitre. Ces expériences préliminaires permettront d'interpréter les propriétés physiques des matériaux composites extrudés. La caractérisation des propriétés physiques des matériaux composites Ag/NTC suivant l'axe d'extrusion permettra d'évaluer dans quelle mesure l'étape d'extrusion permet d'orienter les NTC dans cette direction.

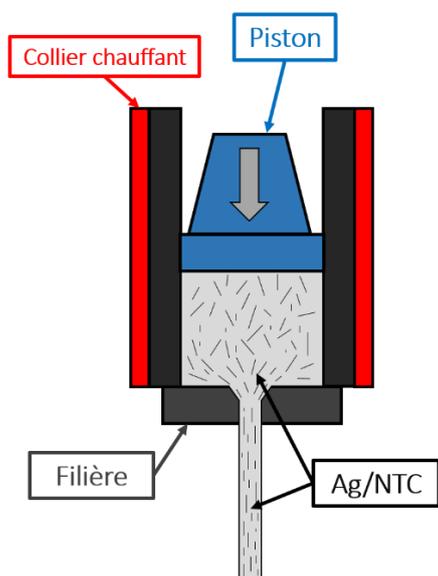


Figure 154 : Schéma d'un dispositif d'extrusion à chaud

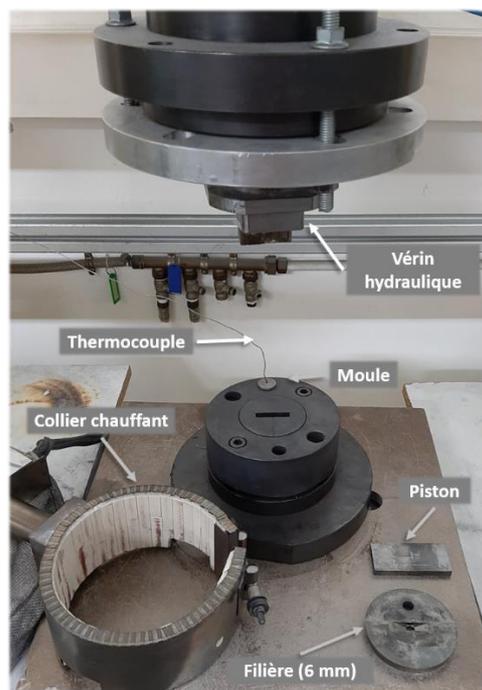


Figure 155 : Dispositif d'extrusion utilisé

I.3. Présentation des différents matériaux composites Ag/NTC

Après avoir présenté les différents dispositifs d'élaboration des matériaux composites Ag/NTC, un rappel sur les différentes poudres composites, qui ont été élaborés à partir des suspensions de NTC, est fait. Contrairement aux chapitres précédents, les matériaux composites Ag/NTC seront notés en fonction de leur pourcentage volumique en NTC (%vol.) et non par leur pourcentage massique (%m.). Le calcul du pourcentage volumique de NTC à partir du pourcentage massique s'effectue grâce à l'Équation 18. Dans le cadre de cette étude, la masse volumique de l'Ag et des NTC est égale à 10,50 g/cm³ et 2,1 g/cm³ respectivement.

$$x_{volNTC} = \frac{x_mNTC / \rho_{NTC}}{x_mNTC / \rho_{NTC} + x_mAg / \rho_{Ag}}$$

Équation 18

- x_{vol} : fraction volumique du matériau composite
- x_m : fraction massique du matériau composite
- ρ_{Ag} [g/cm³] : masse volumique de l'Ag
- ρ_{NTC} [g/cm³] : masse volumique des NTC

Dans le chapitre 3, les suspensions de NTC ont été mélangées avec une poudre micrométrique d'Ag. Il s'agit d'un procédé rapide qui permet de disperser les NTC à la surface de la poudre d'Ag. Deux suspensions ont été utilisées dans le cadre de ces expériences : la suspension notée NTC2SDS(0,4) et la suspension notée NTC3SDS(0,5). En fonction du volume de suspension ajouté, il a été montré que la quantité de NTC introduite est contrôlée. Dans le cas de la suspension NTC2SDS(0,4), le pourcentage volumique des mélanges obtenus, notés Ag/NTC2SDS, varie entre 0,10 et 1,53 %vol. Ce pourcentage volumique est compris entre 0,33 et 1,89 %vol pour les mélanges Ag/NTC3SDS. Cette nomenclature sera également utilisée dans la suite de ce chapitre pour les matériaux densifiés et extrudés. Pour chaque matériau, 200 g de poudre ont été introduits dans le moule rectangulaire. Ainsi, après densification, les matériaux densifiés sont de dimensions 35 * 70 * 7 mm³. Ils sont ensuite usinés en cylindres de 6 mm de diamètre selon la direction de compression (épaisseur) et selon le plan perpendiculaire à l'axe de compression (largeur et longueur) (cf. Figure 156). Ces échantillons seront appelés (ép) ou (Lo*la) par la suite. La caractérisation de ces deux matériaux, en fonction de leur direction d'usinage, permettra de voir si une orientation des NTC existe après cette étape densification. Au minimum trois échantillons sont usinés et caractérisés dans chaque direction.

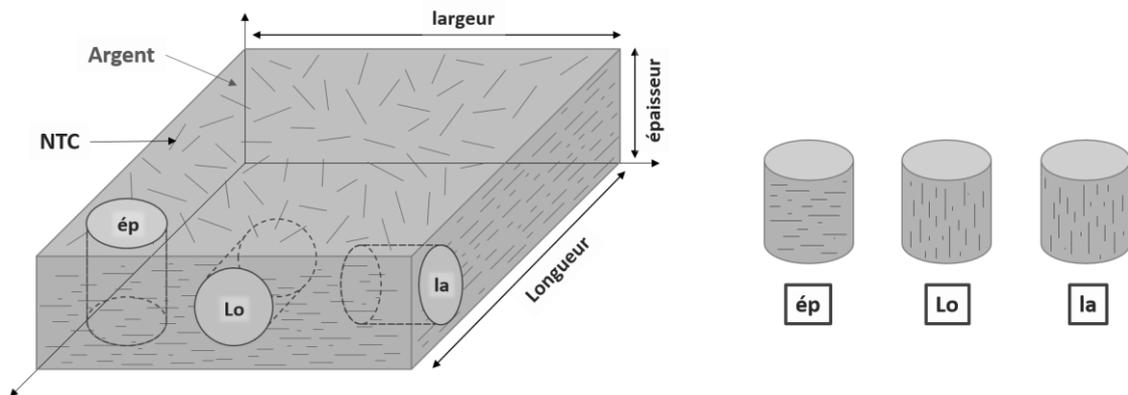


Figure 156 : Usinage des pièces densifiées (35 * 70 * 7 mm³) dans les trois directions de l'espace

Au cours du chapitre 4, des poudres composites Ag/NTC ont été synthétisées en solution aqueuse par réduction de sel métallique d'Ag à la surface des NTC mis en suspension. Seulement la suspension NTC2SDS(0,4) a été utilisée dans le cadre de cette étude. Les poudres composites ont été synthétisées soit en milieu acide soit en milieu basique. Afin de différencier ces deux types de poudres composites, ces dernières seront nommées A-Ag/NTC2 et B-Ag/NTC2 pour les poudres produites en milieu acide et basique respectivement. Le pourcentage volumique de NTC est compris entre 0,65 et 3,12 %vol. pour ces deux poudres. Toutefois, ces poudres composites seront uniquement densifiées compte tenu du fait que la masse produite pour chaque composition est égale à 10 g ce qui n'est pas suffisant pour le dispositif d'extrusion du laboratoire. Ainsi, ces poudres composites sont uniquement densifiées en cylindres de 10 mm de diamètre avant d'être usinés suivant la direction perpendiculaire à l'axe de compression (cf. Figure 157). Pour chaque composition, deux échantillons ont été élaborés et caractérisés.

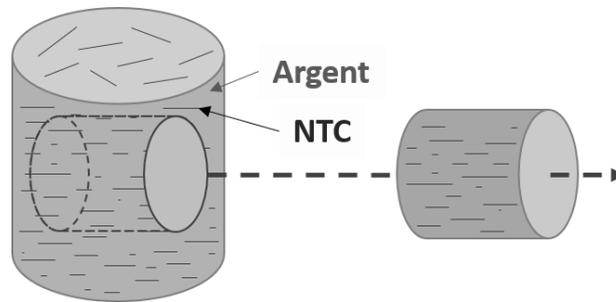


Figure 157 : Usinage des pièces densifiées de 10 mm de diamètre

Dans ce contexte, des poudres composites A-Ag/NTC2 et B-Ag/NTC2, ayant un pourcentage massique de NTC égal à 3 %m., ce qui est équivalent à un pourcentage volumique égal à 13 %vol., ont été tamisées avec une grille de 100 μm puis mélangées avec la poudre commerciale d'Ag afin élaborer des matériaux composites aux dimensions compatibles avec le dispositif d'extrusion. Le mélange a été réalisé à l'aide d'un mélangeur tridimensionnel de type Turbula® pendant 1h. Ces matériaux composites sont appelés Ag+Ag/NTC2(13%) et ont des pourcentages volumiques de NTC compris entre 0,28 et 2,1 %vol. Ces matériaux sont usinés de la même façon que les matériaux Ag/NTCSDS (cf. Figure 156).

L'Équation 19 a été utilisée afin de calculer la masse de poudre composite Ag/NTC2(13%) devant être utilisée pour obtenir un matériau composite Ag+Ag/NTC2(13%) ayant un pourcentage massique (volumique) final de NTC contrôlé.

$$m_{Ag/NTC2} = \frac{x_m NTC_{Ag+Ag/NTC2} * m_{Ag+Ag/NTC2}}{x_m NTC_{Ag/NTC2}}$$

Équation 19

- $m_{Ag/NTC2}$ [g] : masse de la poudre composite Ag/NTC2
- $m_{Ag+Ag/NTC2}$ [g] : masse de la poudre finale Ag+Ag/NTC2
- $x_m NTC_{Ag/NTC2}$: fraction massique de NTC dans la poudre Ag/NTC2
- $x_m NTC_{Ag+Ag/NTC2}$: fraction massique de NTC dans la poudre Ag+Ag/NTC2

La Figure 158 présente les trois types de matériaux composites Ag/NTC qui ont été élaborés au cours de ce dernier chapitre. Pour chaque type de matériaux composites, la distribution des NTC sera différente et les propriétés des matériaux composites seront alors différentes. La partie suivante se concentre sur les matériaux densifiés par compression uni-axiale à chaud.

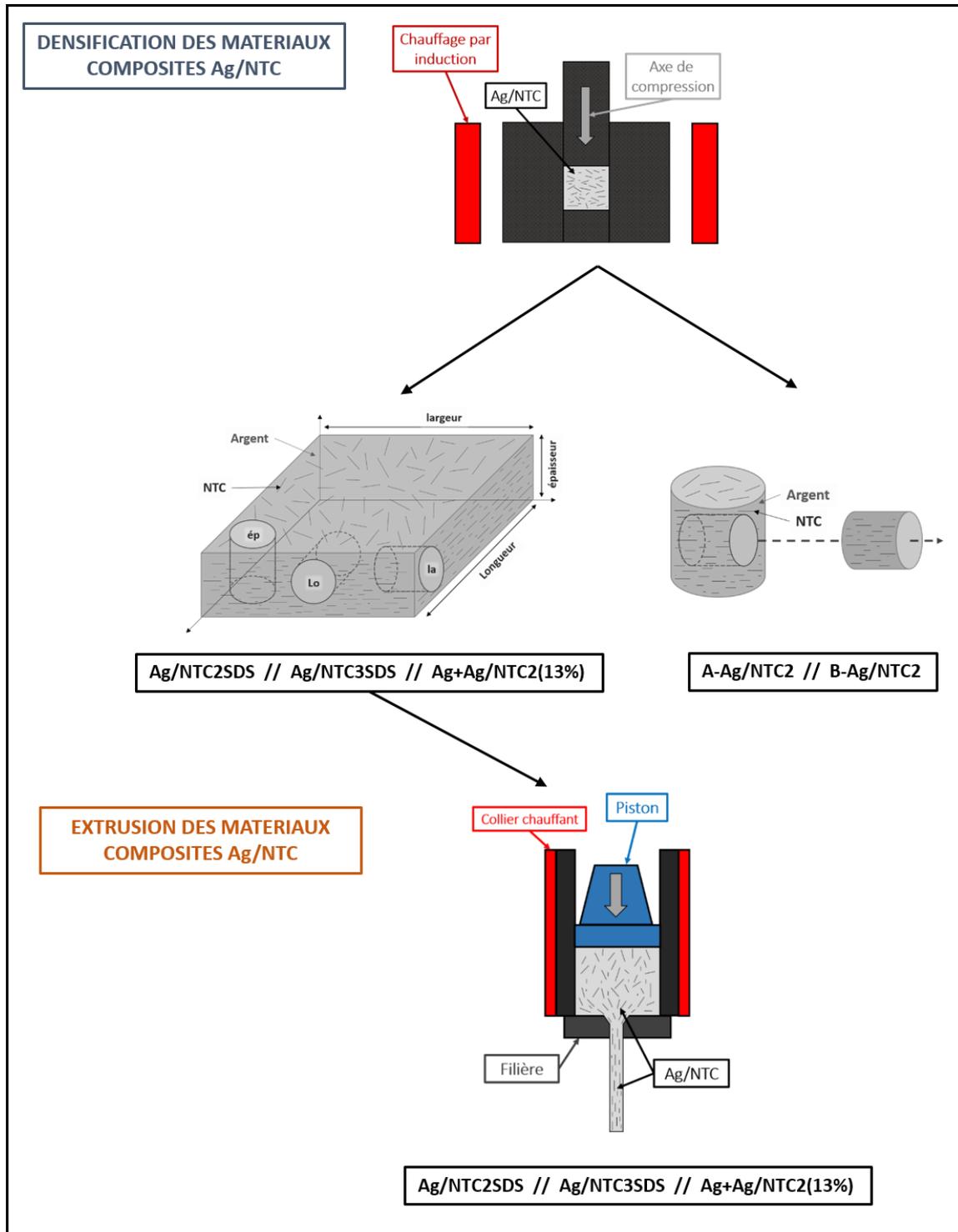


Figure 158 : Plan d'expérience de la mise en forme des matériaux composites Ag/NTC

I.4. Présentation des dispositifs de caractérisations

I.4.1. Méthode de mesure de la massique volumique

Suite à l'étape de densification par compression uni-axiale à chaud des matériaux composites, la masse volumique des matériaux composites a été mesurée en utilisant le principe d'Archimède (cf. Figure 159). Les échantillons massifs sont pesés dans l'eau et dans l'air et, en prenant en compte la masse volumique de l'eau à $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,998 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$), la masse volumique des échantillons est calculée par l'Équation 20 :

$$\rho_{Ag/NTC} = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} * \rho_{eau}$$

Équation 20

- $\rho_{Ag/NTC} [\text{g/cm}^3]$: masse volumique de l'échantillon
- $\rho_{eau} [\text{g/cm}^3]$: masse volumique de l'eau
- $m_{air} [\text{g}]$: masse de l'échantillon pesé dans l'air
- $m_{eau} [\text{g}]$: masse de l'échantillon pesé dans l'eau

Les échantillons étant de forme cylindrique, leur épaisseur et leur diamètre ont également été mesurés systématiquement. Divisant le volume de l'échantillon par sa masse dans l'air, la masse volumique de l'échantillon peut également être calculée. Toutefois, les incertitudes des instruments géométriques de mesure engendrent une incertitude plus grande sur la masse volumique finale c'est pourquoi la méthode de mesure se basant sur le principe d'Archimède a été privilégiée.

A partir de la masse volumique, la densité des échantillons est calculée en divisant la masse volumique de l'échantillon par la masse volumique de l'eau à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ qui est le corps de référence. Pour une composition donnée, la densité des échantillons est alors comparée à la densité théorique d'un même échantillon ne contenant aucune porosité. Cette densité théorique est calculée par la loi de mélange suivante (cf. Équation 21). Le rapport de la densité mesurée sur la densité théorique, appelé densité relative, permet de savoir si le matériau composite est totalement densifié ou si des porosités sont toujours présentes.

$$\rho_{Ag/NTC} = x_{volAg} * \rho_{Ag} + x_{volNTC} * \rho_{NTC}$$

Équation 21

- $\rho_{Ag/NTC} [\text{g/cm}^3]$: masse volumique de l'échantillon Ag/NTC
- $\rho_{Ag} [\text{g/cm}^3]$: masse volumique de l'Ag
- $\rho_{NTC} [\text{g/cm}^3]$: masse volumique des NTC
- x_{volAg} : fraction volumique d'Ag
- x_{volNTC} : fraction volumique des NTC

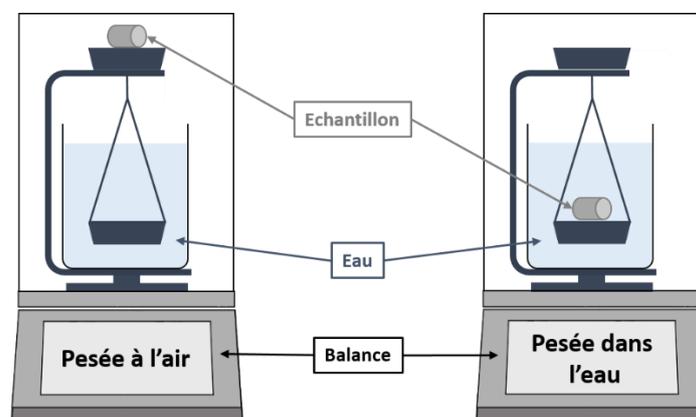


Figure 159 : Dispositif de mesure de la densité d'un échantillon par le principe d'Archimède

I.4.2. Mesure de la dureté des matériaux composites

Dans le cadre de cette thèse, la dureté des matériaux composites a été mesurée par des tests de micro-indentation Vickers (cf. Figure 160). La dureté d'un matériau quantifie la résistance qu'oppose ce matériau à la pénétration d'un corps étranger. Les essais de micro-indentation Vickers désignent des essais pour lesquels un poinçon en diamant de forme pyramidale à base carrée est mis en contact avec un matériau avec une force constante. Les dimensions de l'empreinte laissée sur le matériau permettent de calculer la dureté du matériau en fonction de la force appliquée (cf. Figure 161). Pour les essais, la force est fixée à 3 kgf (environ 30 N) et le temps de maintien de la charge à 5 s. Avec ces paramètres, les diagonales de l'empreinte mesurent autour de 300 µm. Pour chaque échantillon usiné et poli de la même manière, 20 mesures de dureté ont été réalisées. Pour une composition donnée, la moyenne des duretés (calculées avec l'Équation 22) est faite sur l'ensemble des échantillons.

$$HV = 1,854 * \frac{F}{d^2}$$

Équation 22

- HV : dureté Vickers
- F [N] : force appliquée
- d [mm] : moyenne des deux diagonales de l'empreinte laissé par le poinçon



Figure 160 : Duromètre Wilson® 452 SVD

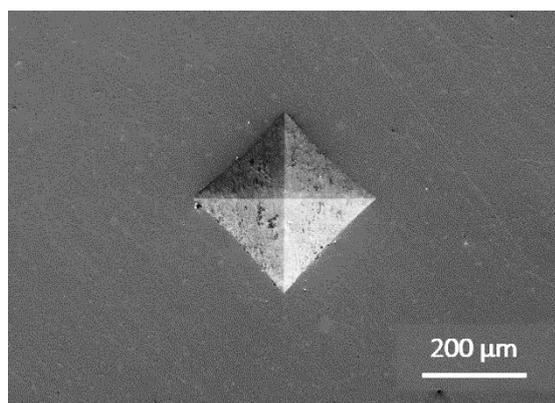


Figure 161 : Micrographie de l'empreinte laissée par le poinçon en diamant sur un matériau composé d'Ag

I.4.3. Mesure des propriétés thermiques des matériaux composites

L'étude des propriétés thermiques des matériaux composites Ag/NTC repose sur la mesure de la diffusivité thermique de ces matériaux composites par le procédé « flash laser » (Netzsch LFA 147® Microflash). Ce procédé est axé sur la détermination du temps de demi-réponse en température, mesuré par l'intermédiaire d'un détecteur infrarouge (IR), d'un échantillon suite à une impulsion thermique générée par une impulsion laser (cf. Figure 162). La diffusivité thermique, c'est-à-dire sa capacité à transmettre un signal de température d'un point à un autre d'un matériau, est calculée grâce à l'Équation 23:

$$a(T) = C * \frac{e^2}{t_{1/2}}$$

Équation 23

- a(T) [mm²/s] : diffusivité thermique à la température T
- C : constante de l'appareil de mesure égale à 0,1388
- e [mm] : épaisseur de l'échantillon
- t_{1/2} [s] : temps de demi-réponse

Afin d'assurer une émissivité et une absorption de la puissance constante, un film de graphite (Kontakt Chemie graph 33®) est déposé sur les deux faces de l'ensemble des échantillons en amont de la mesure. Chaque échantillon est ensuite placé dans un porte échantillon en carbure de silicium afin d'effectuer les mesures en conditions quasi-adiabatiques. Par expérience, la température de mesure est fixée à 70 °C pour optimiser le rapport signal/bruit du signal IR. La diffusivité obtenue pour chaque échantillon est une moyenne de 15 mesures consécutives. L'écart type est également calculé à partir de ces 15 mesures. Il faut noter que la couche de graphite et la température de mesure induisent une diminution de la diffusivité thermique mesurée par rapport à la diffusivité réelle des échantillons à 25 °C. Pour cette raison, les matériaux composites seront comparés systématiquement à l'échantillon référence sans NTC.

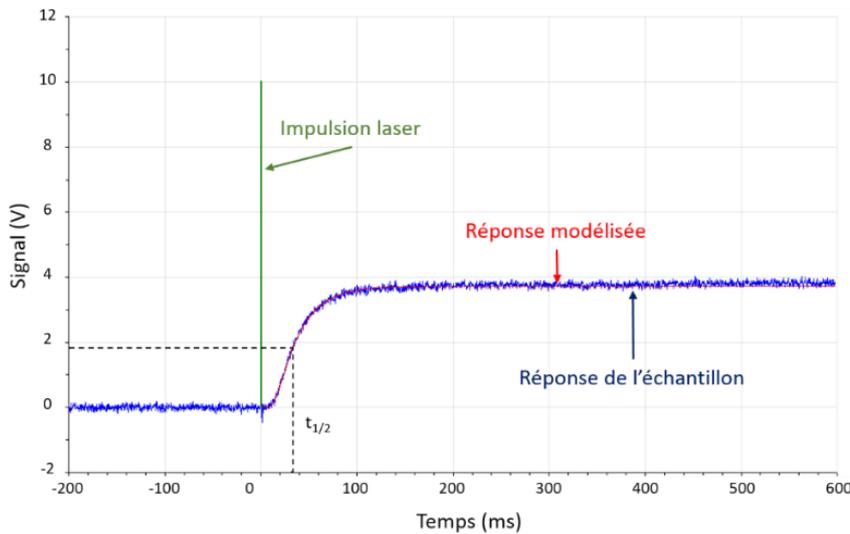


Figure 162 : Signal détecté et analysé lors d'une mesure de diffusivité

La détermination de la diffusivité thermique, à la température T , permet le calcul de la conductivité thermique (CT) par l'intermédiaire de l'Équation 24 :

$$k(T) = a(T) * C_p(T) * \rho(T)$$

Équation 24

- $k(T)$ [W/m.K] : conductivité thermique
- C_p [J/kg.K] : chaleur spécifique
- $\rho(T)$ [g/cm³] : masse volumique

La chaleur spécifique des matériaux composites est calculée en effectuant une loi des mélanges à partir des chaleurs spécifiques de l'Ag et des NTC (cf. Équation 25). La chaleur spécifique des NTC a été déterminée expérimentalement entre 50 et 200 °C (grâce à un calorimètre différentiel à balayage (DSC 8000, Perkin Elmer®) et est égale à 897 J/kg.K à 70 °C. La chaleur spécifique de l'Ag est égale à 236,73 J/kg.K à 70 °C.

$$C_p(T) = x_{mAg} * C_{p,Ag}(T) + x_{mNTC} * C_{p,NTC}(T)$$

Équation 25

- x_{mAg} : fraction massique de l'Ag
- x_{mNTC} : fraction massique des NTC
- $C_{p,Ag}$ [J/kg.K] : chaleur spécifique de l'Ag
- $C_{p,NTC}$ [J/kg.K] : chaleur spécifique des NTC

I.4.4. Mesure des propriétés électriques des matériaux composites

Afin de déterminer la conductivité électrique des matériaux composites extrudés, un dispositif de mesure quatre pointes a été mis en place. Ce dispositif, schématisé ci-dessous (cf. Figure 163), se base sur l'utilisation d'un générateur de courant, qui permet d'injecter un courant d'intensité connue aux extrémités du matériau composite, et d'un nano voltmètre pour mesurer la résistance électrique de l'échantillon au passage du courant. L'intensité appliquée est égale à +1 A et -1 A successivement. La différence des tensions U (en V), relevée entre +1 et -1 A, est utilisée pour calculer la conductivité électrique de l'échantillon. Par échantillon, au minimum 20 mesures de tension sont réalisées. Le calcul de cette conductivité électrique, $\sigma_{éch}$ (en S/m), se fait grâce à l'Équation 26 :

$$\sigma_{éch} = \frac{4 * L * I}{U * D^2 * \pi} \quad \text{Équation 26}$$

Le terme L représente la distance entre les deux pointes de mesure de tension ($L = 80,57 \pm 0,35$ mm) et le terme D représente le diamètre de l'échantillon. Le diamètre des fils issus de l'extrusion est mesuré au pied à coulisse. Ce diamètre est voisin de 6 mm. L'écart type des mesures du diamètre des fils est utilisé afin de calculer l'incertitude absolue de la conductivité électrique des échantillons. Cet écart type est compris entre 0,01 et 0,04 mm mais constitue une source importante d'incertitude sur la valeur de la conductivité électrique. De plus, il faut préciser que les mesures ont été réalisées dans une pièce thermostatée à 25 °C. Il a été vérifié que les échantillons ne s'échauffent pas lors de l'application du courant puisque les valeurs de tension relevées sur le nanomètre n'évoluent effectivement pas en fonction du temps.

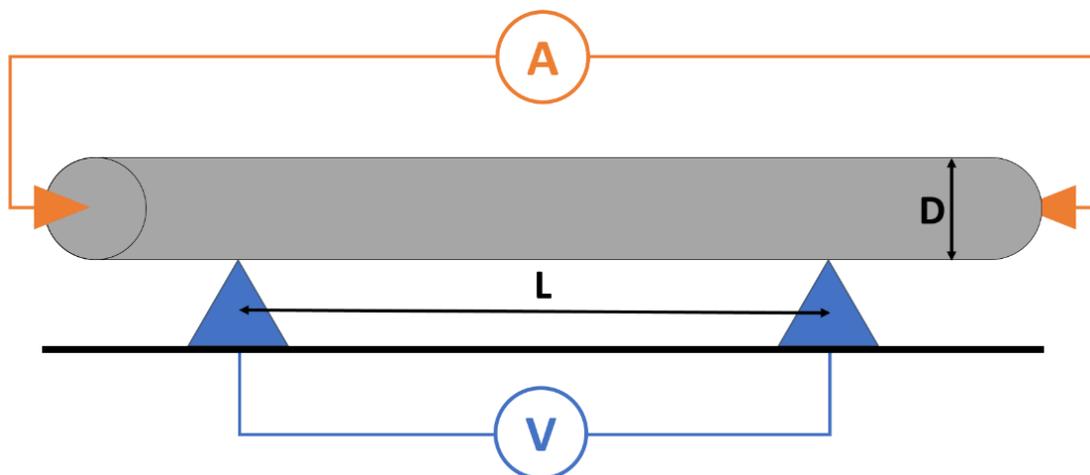


Figure 163 : Dispositif expérimental de mesure la conductivité électrique des matériaux extrudés

II. Densification des matériaux composites Ag/NTC

Dans un premier temps, toutes les poudres Ag/NTC ont été densifiées par le procédé de compression uni-axiale à chaud. Dans cette seconde partie de ce chapitre, la distribution des NTC est d'abord analysée dans les différents matériaux composites. Cette distribution est ensuite corrélée avec les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux composites Ag/NTC.

II.1. Densité des matériaux composites Ag/NTC densifiés

La figure ci-dessous (cf. Figure 164) regroupe les densités mesurées des différents matériaux composites Ag/NTC en fonction de leur pourcentage volumique de NTC. Ces densités sont comparées aux densités théoriques.

En général, il est considéré qu'un matériau présente des porosités ouvertes, c'est-à-dire des porosités interconnectées et débouchant à la surface du matériau, lorsque sa densité est inférieure à 95 % de sa densité théorique. Ce type de porosité dégrade significativement les propriétés physiques des matériaux [229]. Concernant la majorité des matériaux composites Ag/NTC, leur densité est proche de la densité théorique calculée. Toutefois, plus le pourcentage volumique en NTC augmente, plus l'écart entre la densité expérimentale et la densité théorique des matériaux composites Ag/NTC s'accroît et donc plus de porosités sont présentes dans les matériaux composites. Ces porosités sont vraisemblablement présentes aux interfaces entre les NTC et l'Ag. Elles se multiplient lorsque le pourcentage volumique en NTC augmente. Le système Ag/C est en effet un système non réactif qui ne permet pas la formation d'une interphase chimique entre la matrice et le renfort. De plus, des porosités peuvent également être présentes dans les agglomérats de NTC. Dans le cas du matériau A-Ag/NTC2 avec 3,1 %vol. de NTC, les porosités sont conséquentes puisque la densité de ce matériau composite est en dessous de la limite des 95 %. Il est ainsi attendu que les propriétés physiques de ces matériaux soient significativement dégradées du fait de la forte présence de porosités. Néanmoins, tous les matériaux composites Ag/NTC ayant un pourcentage volumique de NTC inférieur à 2,5 %vol. ont une densité supérieure à la limite des 95 % ce qui confirme que les conditions de densification choisies sont adaptées aux matériaux composites Ag/NTC.

Ensuite, il faut remarquer que les matériaux composites B-Ag/NTC2 sont peu densifiés par rapport à tous les autres matériaux composites réalisées. Leur densité est en effet bien inférieure aux densités théoriques et ceci même pour les matériaux avec un faible pourcentage de NTC. Par exemple, le matériau fait à partir de la poudre d'Ag pur traitée thermiquement sous argon (Ar) a une densité égale à $81,2 \pm 0,4$ %. Tous les matériaux B-Ag/NTC2 ont été densifiés une deuxième fois sans que cela permette une densification plus importante. Cette faible densité relative est attribuée à la présence non négligeable de pollution contenant du C à la surface des particules d'Ag. Cette pollution n'a pas pu être éliminée entièrement par un TTH sous Ar. A titre de comparaison, une poudre d'Ag pur, réalisée en milieu basique, a été traitée sous air puis densifiée dans les mêmes conditions. La fraction massique de C de cette poudre est égale à $0,031 \pm 0,001$ % et le matériau obtenu est dense à $97,8 \pm 0,4$ %. De plus, contrairement à tous les autres matériaux composites Ag/NTC, la densité des matériaux composites B-Ag/NTC2 augmente avec le pourcentage volumique en NTC. Dans le chapitre précédent, il a été avancé que, pour les poudres Ag/NTC produites en milieu basique, plus la quantité de NTC augmente, moins la surface des particules

d'Ag est recouverte de pollution. Cette explication concorde également avec le fait que la densité de ces matériaux composites augmente avec le taux de NTC. La densité du matériau composite B-Ag/NTC2 avec un pourcentage volumique de NTC égal à environ 3 %vol. est d'ailleurs proche de son équivalent produit en milieu acide. Par conséquent, la pollution à la surface des particules matricielles d'Ag ne permet pas d'obtenir des matériaux composites B-Ag/NTC2 suffisamment denses et ceci malgré la mise en place d'un TTH. Ces matériaux composites ne seront donc plus étudiés par la suite.

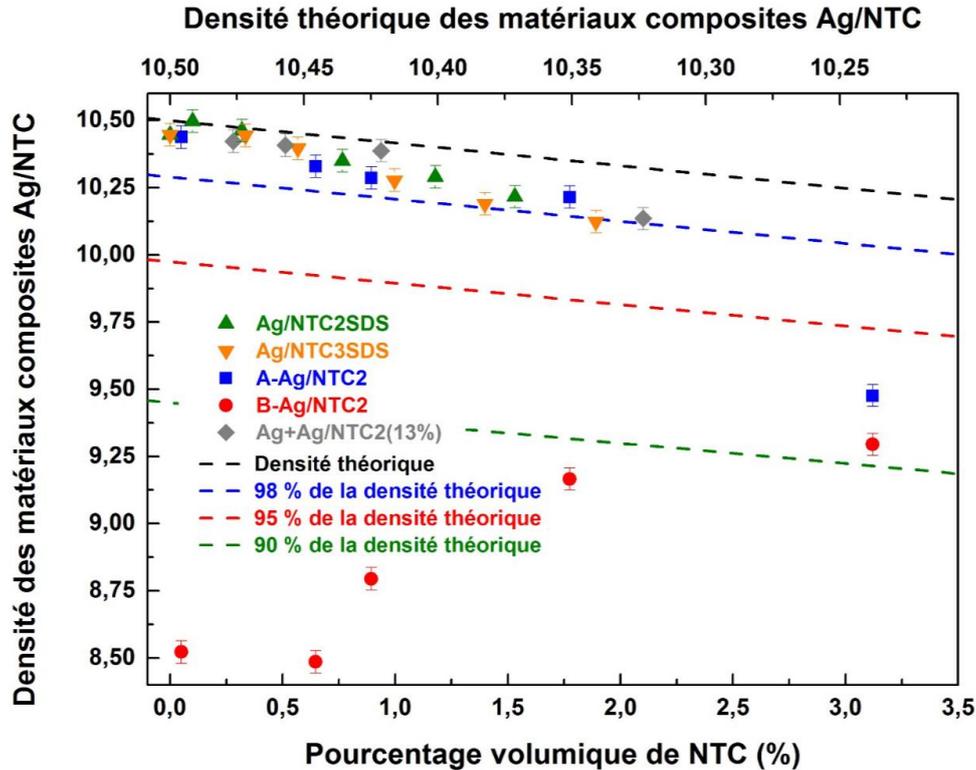


Figure 164 : Évolution de la densité des matériaux composites Ag/NTC densifiés

II.2. Analyse microscopique de la distribution des NTC dans les matériaux composites Ag/NTC densifiés

Des analyses microscopiques au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées afin de comparer la distribution des NTC dans les différents matériaux composites densifiés. En fonction des procédés de mélange, il est attendu que la distribution des NTC soit très différente d'un matériau composite à l'autre. Tout d'abord, pour les matériaux composites Ag/NTC2SDS et Ag/NTC3SDS, tous deux issus du mélange direct de la suspension de NTC avec une poudre micrométrique d'Ag, les NTC devraient se situer aux joints de grain entre les particules d'Ag. Dans le cas des poudres composites densifiées A-Ag/NTC2, les NTC seraient dispersés de manière plus homogène dans toute la matrice Ag. Enfin, les matériaux composites Ag+Ag/NTC2 sont composés de zones sans NTC, relatives à la poudre commerciale d'Ag et de zones fortement concentrées en NTC relatives aux particules de la poudre composite Ag/NTC2(13%). La dispersion des NTC dans ces trois types de matériau composite est schématisé dans la figure ci-dessous (cf. Figure 165).

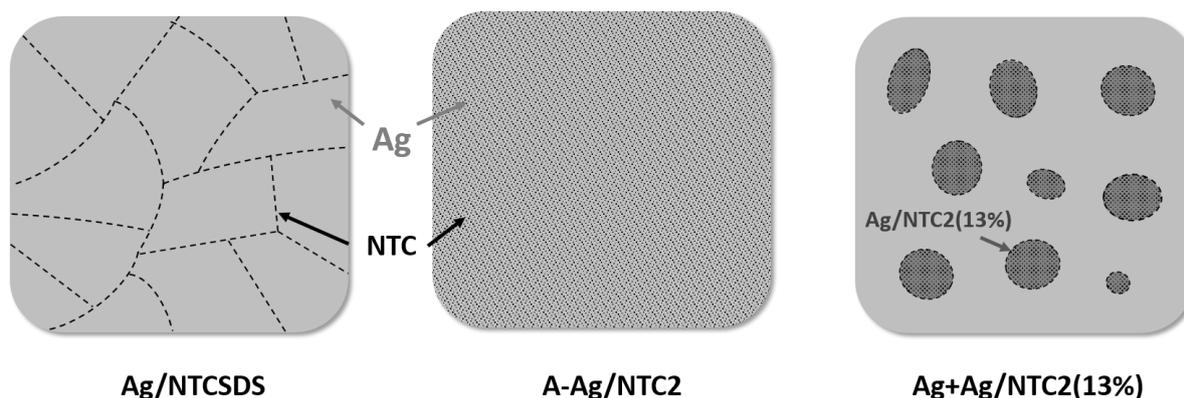


Figure 165 : Distribution théorique des NTC dans les différents matériaux composites Ag/NTC

L'analyse des micrographies permet de mettre en évidence la distribution des NTC au sein des différents matériaux composites Ag/NTC densifiés. Ces micrographies ont été réalisées après polissage mécanique des matériaux composites. Les électrons rétrodiffusés (BSE) ont été utilisés. Dans ce mode d'analyse, les zones concentrées en NTC apparaissent plus sombres par rapport à la matrice d'Ag qui est plus claire (contraste lié au Z moyen dans la zone d'analyse). Comme mentionné plus tôt dans ce chapitre, ces zones fortement concentrées en NTC sont également des zones où de la porosité est présente.

Dans le cas des matériaux Ag/NTC2SDS et Ag/NTC3SDS (cf. Figure 166), les NTC ne sont pas distribués de façon homogène dans toute la matrice Ag. Les zones fortement concentrées en NTC sont de plus en plus étendues en fonction du pourcentage volumique de NTC. Ces zones délimitent les contours des anciennes particules d'Ag à la surface desquelles les NTC étaient dispersés et peuvent être de taille microscopique. Il s'agit vraisemblablement des mêmes zones fortement concentrées en NTC analysées sur les poudres du chapitre 3. Ces zones se multiplient lorsque le pourcentage volumique de NTC augmente. Toutefois, elles restent de tailles bien plus faibles que les agglomérats de la poudre initiale de NTC. Les analyses microscopiques n'ont pas permis de constater une différence au niveau de la morphologie des zones fortement concentrées en NTC pour les matériaux usinés selon les trois directions. Ainsi, cela signifie qu'il n'y aurait pas d'orientation préférentielle de ces zones suite à la densification des matériaux composites par compression uni-axiale à chaud.

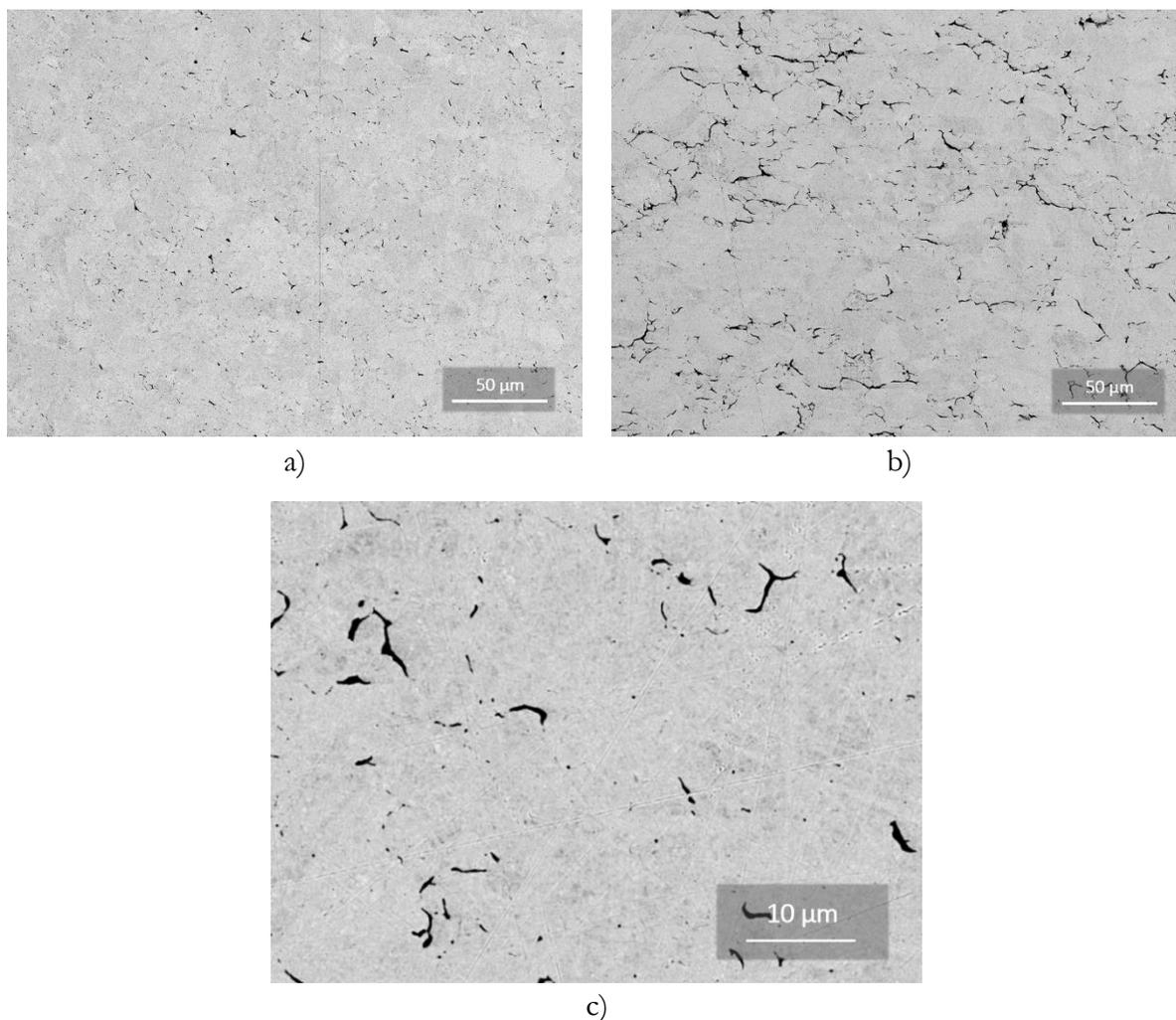


Figure 166 : Micrographies des matériaux composites Ag/NTC2SDS avec a) 0,3 %vol., b) 1,5 %vol. et c) 0,8 %vol. de NTC

L'analyse des matériaux A-Ag/NTC2 montre que la distribution des NTC est plus homogène pour ce type de matériaux composites (cf. Figure 167). En effet, les zones fortement concentrées en NTC sont de plus petites tailles et distribuées de façon homogène dans toute la matrice Ag. Cela est dû au fait que, dans les poudres composites, les particules d'Ag sont plus petites et que les NTC ne sont pas seulement distribués à la surface de ces dernières comme c'est le cas pour les matériaux Ag/NTCSDS. La distribution n'est toutefois pas parfaitement homogène comme le prouve la micrographie du matériau composite A-Ag/NTC2 avec 3,1 %vol. de NTC. La Figure 167 d montre que les zones fortement concentrées en NTC s'orientent partiellement selon le plan perpendiculaire à l'axe de la pression appliquée lors de la densification. La même remarque peut être faite pour le matériau ayant un pourcentage volumique de NTC égal à 1,8 %vol. (cf. Figure 167 c. La caractérisation des propriétés physiques de ces matériaux permettra de voir l'influence de cette orientation potentielle des NTC.

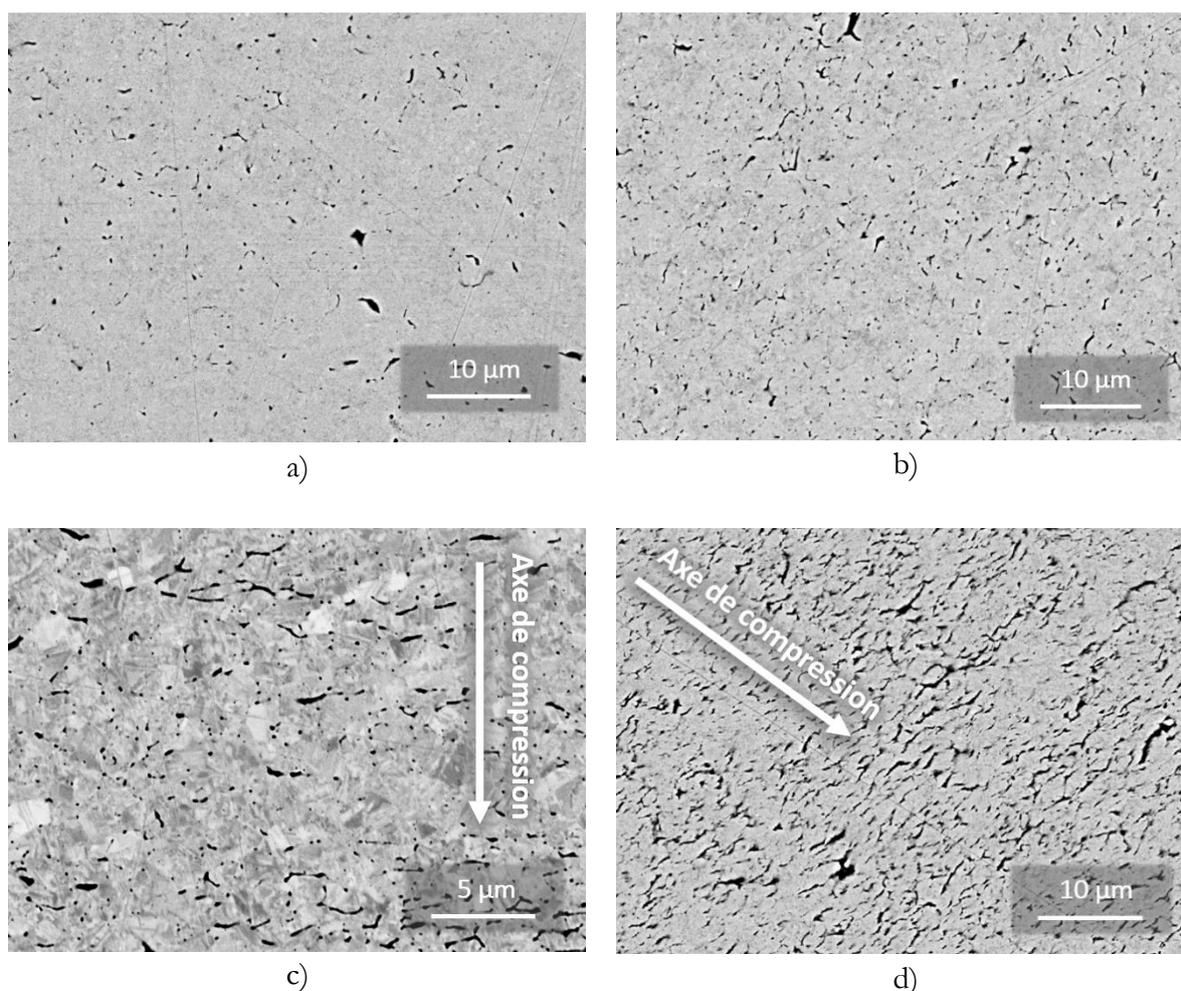


Figure 167 : Micrographies des matériaux composites A-Ag/NTC2 avec un pourcentage volumique égal a) à 0,6 %vol., b) à 0,9 %vol., c) à 1,8 %vol. et d) à 3,1 %vol.

Enfin, les micrographies ci-dessous (cf. Figure 168 et Figure 169) sont représentatives de la distribution des NTC dans les matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%). Comme supposé, les NTC sont présents dans des zones délimitées qui correspondent aux particules composites Ag/NTC2(13%). Ainsi la distribution est hétérogène puisque qu'il y a d'un côté les zones contenant des NTC d'un autre côté les zones uniquement composées d'Ag. La répartition des zones fortement concentrées en NTC dépend de la distribution en taille des particules Ag/NTC2(13%). Dans le cas présent, il faut rappeler que la poudre composite a été tamisée en amont du mélange avec une grille de 100 μm. En ce qui concerne, la distribution des NTC dans les zones issues des particules Ag/NTC2(13%), elle est similaire aux distributions des NTC dans les matériaux A-Ag/NTC2.

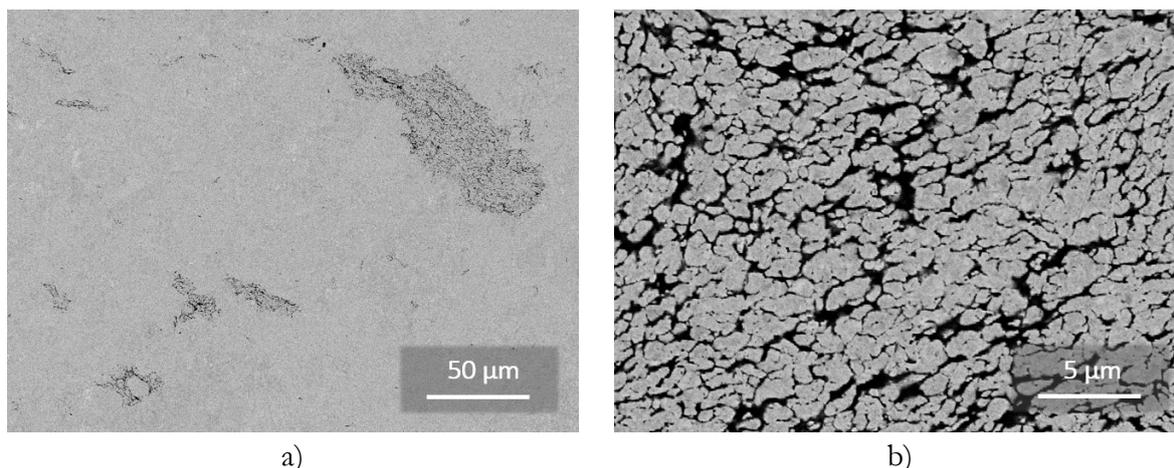


Figure 168 : Micrographies d'un matériau composite Ag+Ag/NTC2(13%) avec un pourcentage volumique égal à 0,5 %vol. a) à faible grossissement et b) avec un zoom sur une zone fortement concentrée en NTC

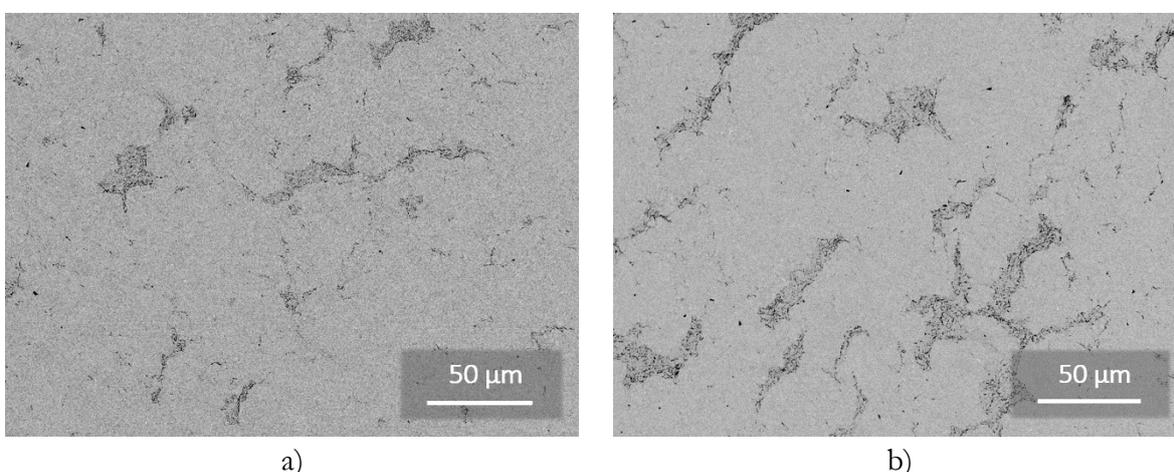


Figure 169 : Micrographies d'un matériau composite Ag+Ag/NTC2(13%) a) avec 0,9 %vol. et b) 2,1 %vol. de NTC

Pour résumer, la distribution des NTC est distincte d'un type de matériau composite à l'autre. Ces distributions sont liées aux méthodes de mélange utilisées et sont proches des distributions prédites. Toutefois, des zones fortement concentrées en NTC ont été analysées. La taille de ces zones varie d'un type de matériaux composites à l'autre mais elle reste bien inférieure à la taille des agglomérats dans la poudre initiale de NTC. Le paragraphe suivant va s'attacher à montrer dans quelle mesure ces différences de distribution influent sur les propriétés physiques des matériaux composites.

II.3. Propriétés mécaniques des matériaux composites densifiés

II.3.1. Réflexion sur l'interprétation des propriétés mécaniques

Avant de présenter les duretés mesurées pour l'ensemble des matériaux composites, il faut présenter les différents phénomènes pouvant influencer significativement la dureté d'un matériau. Par définition, la dureté d'un matériau est liée au mouvement de dislocations en son sein. Une dislocation est un défaut ponctuel dans l'organisation de la structure cristalline d'un matériau et leur propagation permet la déformation plastique des matériaux. Dans ce paragraphe, plusieurs contributions, reliées plus ou moins à la notion de dislocation, seront détaillées. Ces contributions sont rassemblées en trois groupes appelés :

1. Propriétés intrinsèques des matériaux et « effet composite »
2. Microstructure des matériaux
3. Déformation plastique et écrouissage des matériaux

La somme de ces contributions définit la dureté des matériaux composites Ag/NTC. A titre d'exemple, les duretés mesurées des deux matériaux références sans NTC seront corrélés à ces trois contributions. Il faut noter que le durcissement de matériaux par formation d'une solution solide n'est pas considéré dans cette étude étant donné la pureté de l'Ag utilisé et l'absence de réaction chimique entre l'Ag et le C.

II.3.1.1. Propriétés intrinsèques des matériaux et « effet composite »

Tout d'abord, il faut considérer les propriétés mécaniques intrinsèques des différents composants, c'est-à-dire de l'Ag et des NTC. En fonction de la proportion relative et du transfert de propriétés entre ces deux espèces, la dureté du matériau composite peut évoluer significativement. Ici, la dureté des NTC est inconnue mais est considérée, d'après les recherches bibliographiques, supérieure à celle de l'Ag. En effet, l'Ag est connu pour être un métal ductile.

L'augmentation de la dureté a lieu si, lors d'une déformation plastique, les dislocations franchissent les NTC (mécanisme de cisaillement) au lieu de les contourner (mécanisme de contournement). Ce franchissement n'est possible que si l'interface permet le transfert de propriétés entre les NTC et la matrice Ag. Les propriétés intrinsèques supérieures des NTC peuvent alors contribuer à l'augmentation de la dureté du matériau. Expérimentalement, l'analyse du faciès de rupture des matériaux composites est une analyse qui permet d'évaluer l'interface mécanique existant entre la matrice et le renfort. Cette analyse a été utilisée dans le cas de matériaux composites cuivre/diamant [227]. Toutefois, ce type d'analyse est rendu complexe du fait de la taille nanométrique des renforts NTC.

De nombreux autres paramètres rentrent en compte dans le cas de renforts anisotropes comme les NTC et peuvent être regroupés sous l'appellation « effet composite ». Ces paramètres seront détaillés pour l'interprétation des conductivités thermiques des matériaux composites Ag/NTC.

II.3.1.2. Microstructure des matériaux

En plus des propriétés intrinsèques des matériaux, un deuxième phénomène contribue aux propriétés mécaniques des matériaux. De manière générale, la variation de la dureté d'un matériau peut être reliée à sa microstructure et plus précisément à la taille moyenne de ces grains. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Hall-Petch : plus la taille moyenne des grains est réduite, plus la quantité de joints de grains est importante, plus la propagation des dislocations est restreinte, et donc, plus la dureté du matériau sera élevée.

La microstructure des matériaux est donc un paramètre significatif à prendre en compte pour l'interprétation des propriétés mécaniques des matériaux composites. Pour l'analyse des duretés des matériaux composites Ag/NTC, il faudra évaluer dans quelle mesure les NTC impactent la microstructure de la matrice Ag.

II.3.1.3. Déformation plastique et écrouissage des matériaux

Une dernière contribution, liée à la présence de dislocation, est également à considérer. Lors de la densification et de l'extrusion des matériaux, les particules d'Ag sont potentiellement déformées par l'application d'une pression mécanique ce qui induit la formation de dislocations. L'augmentation de la densité de dislocations induit alors le durcissement du matériau par « écrouissage ».

Toutefois, dans le cas des procédés à température élevée, ces dislocations peuvent être éliminées lors du refroidissement grâce aux phénomènes dits de « restauration » et de « recristallisation ». Grâce à ces phénomènes, de nouveaux grains contenant moins de dislocations sont créés et le durcissement par écrouissage est ainsi éliminé. La recristallisation induit également un changement de la microstructure du matériau via la création de ces nouveaux grains [230]. Dans le cas des matériaux composites Ag/Graphite synthétisés par B. Thomas, il a été démontré que les dislocations sont éliminées par recristallisation lors du refroidissement après le palier en température à 650 °C [222]. La température de recristallisation de l'Ag est effectivement estimée inférieure à 200 °C. Ainsi, dans le cas des matériaux à base d'Ag élaborés à des températures supérieures à 200 °C, le phénomène de recristallisation élimine le durcissement des matériaux par « écrouissage » et modifie la microstructure des matériaux.

Par conséquent, le durcissement par écrouissage des matériaux présentés dans ce chapitre est négligé. Toutefois, il est nécessaire de considérer la modification de la microstructure des matériaux densifiés liée au phénomène de recristallisation.

II.3.1.4. Exemple d'application : les matériaux références Ag sans NTC

Par la suite, les duretés des matériaux composites Ag/NTC seront comparées à celle de deux matériaux Ag sans NTC dits matériaux « références ». Ils sont notés Ag_{commercial} et A-Ag et désignent les matériaux densifiés faits à partir de la poudre commerciale d'Ag (METALOR®) et de la poudre d'Ag produite en milieu acide densifiée respectivement. Les duretés des matériaux densifiés sont égales à $41,6 \pm 0,9$ HV3 pour Ag_{commercial} et $47,7 \pm 2,6$ HV3 pour A-Ag. Elles ne dépendent pas de la direction d'analyse. Avant d'analyser l'évolution de la dureté des matériaux composites Ag/NTC, cette différence de dureté doit être analysée en considérant les contributions détaillées dans les paragraphes précédents.

Pour les matériaux uniquement composés d'Ag et densifiés dans les mêmes conditions, la différence de dureté mesurée peut être attribuée à une différence de microstructure. En effet, une différence notable entre les deux poudres « références » est leur taille respective : la taille de la poudre $Ag_{\text{commercial}}$ est d'environ $50 \mu\text{m}$ tandis que celle de la poudre produite A-Ag est d'environ $2 \mu\text{m}$. Après densification, il peut être considéré que la taille moyenne des grains dans le matériau densifié $Ag_{\text{commercial}}$ reste supérieure à celle du matériau A-Ag. Cette hypothèse est supportée par le fait que l'utilisation du dispositif de compression uni-axiale à chaud permet de limiter le grossissement des grains. Ainsi, cette différence de microstructure expliquerait la dureté plus élevée du matériau référence A-Ag par rapport au matériau $Ag_{\text{commercial}}$.

Toutefois, comme mentionné auparavant, les travaux de B. Thomas ont démontré qu'une recristallisation de l'Ag a lieu, lors du refroidissement du matériau, après le palier de densification. Ce phénomène de recristallisation modifie la microstructure et, par conséquent, la taille moyenne des grains dans les matériaux densifiés par rapport à celle des particules d'Ag à l'état de poudre. Cependant, la dureté plus élevée du matériau référence A-Ag peut toujours être expliquée, même en considérant le phénomène de recristallisation, par une taille de grain plus faible. En effet, dans la thèse de B. Thomas, les mêmes poudres $Ag_{\text{commercial}}$ et A-Ag ont été utilisées et les paramètres de densification sont semblables ($650 \text{ }^\circ\text{C}$, 25 min, 60 MPa). Des cartographies EBSD ont permis de calculer la taille moyenne des grains d'Ag dans ces deux matériaux. Ainsi, après recristallisation, la taille moyenne des grains est égale à $1,2 \mu\text{m}$ et $12,3 \mu\text{m}$ pour le matériau référence A-Ag et $Ag_{\text{commercial}}$ respectivement (cf. Figure 170). Ainsi, la différence de dureté mesurée est attribuée à une différence de la taille des grains et, donc, un effet de microstructure.

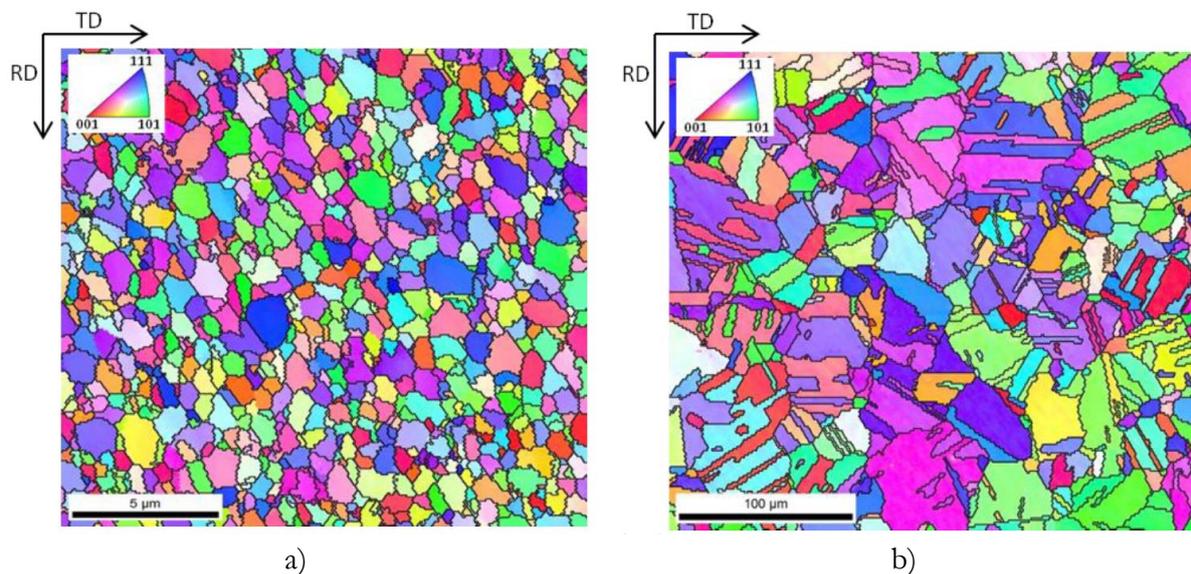


Figure 170 : Cartographies EBSD en figure de pole inverse (IPF), avec représentation des joints de grains généraux en noir, a) de l'A-Ag et b) $Ag_{\text{commercial}}$ [222]

II.3.2. Dureté des matériaux composites densifiés

Les figures ci-dessous regroupent les duretés mesurées des matériaux composites Ag/NTC2SDS (cf. Figure 171), Ag/NTC3SDS (cf. Figure 172), A-Ag/NTC2 (cf. Figure 173) et Ag+Ag/NTC2(13%) (cf. Figure 174) en fonction du pourcentage volumique en NTC et en fonction de la direction d'analyse des échantillons.

Tout d'abord, en ce qui concerne les matériaux Ag/NTCSDS, la dureté n'évolue pas ou peu en fonction du pourcentage volumique en NTC et en fonction de la direction d'analyse. Les valeurs mesurées sont en effet voisines de 45 HV3. Cela signifie qu'il n'y a pas ni d'effet composite ni d'affinement de la microstructure induit par la présence de NTC pour ces pourcentages volumiques de NTC. En d'autres termes, bien que les NTC soient dispersés à la surface des particules d'Ag, la taille moyenne de grains d'Ag des matériaux composites est semblable aux matériaux références sans NTC.

Pour les matériaux composites A-Ag/NTC2 (cf. Figure 174), l'augmentation de la dureté est très significative. Tandis que la dureté du matériau référence A-Ag est égale à $47,7 \pm 2,6$ HV3, elle atteint la valeur de $65,6 \pm 3,0$ HV3 pour les matériaux composites A-Ag/NTC2 avec 1,75 %vol. de NTC. Cela représente une augmentation de la dureté de $37,5 \pm 7,3$ %. Cette valeur n'évolue plus significativement ensuite pour des concentrations plus élevées en NTC. Cette évolution de la dureté, par rapport aux autres matériaux composites, peut s'expliquer par le fait que, dans ces matériaux composites, les NTC sont mieux distribués et qu'un meilleur transfert de charge s'opère entre les NTC et la matrice d'Ag. En effet, lors de la synthèse de la poudre composite A-Ag/NTC2, la germination-croissance des particules d'Ag, qui a lieu à la surface des NTC, peut être associé à une liaison de type chimique entre ces deux constituants. Cette augmentation de la dureté est également attribuée à une diminution de la taille des grains d'Ag constituant la matrice Ag. Dans le chapitre 4, il a été vu que la taille des particules d'Ag produite en milieu acide diminue avec la concentration de NTC en suspension. Cette diminution de la taille des particules entraîne une augmentation de la dureté des matériaux composites par rapport au matériau référence. Ainsi, l'augmentation de la dureté de ces matériaux est attribuée à un effet de microstructure et à un effet composite. Le poids respectif de ces deux phénomènes est complexe à quantifier.

Enfin, pour les matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%), la dureté n'augmente pas de manière aussi marquée que pour les matériaux A-Ag/NTC2 mais elle reste tout de même systématiquement supérieure à celle du matériau référence. Il faut considérer le fait que deux types de zones dans ce type de matériau composite existent. D'une part, il y a les zones correspondant aux particules A-Ag/NTC2(13%) où la taille des grains d'Ag est plus petite et des NTC sont présents. Ce sont des zones qui augmentent la valeur de la dureté du matériau composite. D'autre part, les zones sans NTC sont des zones où la dureté est plus faible et ceci à cause d'une microstructure où la taille des grains d'Ag est plus grande. Pour finir, il faut remarquer que c'est pour ce type de matériau composite que l'anisotropie des propriétés est la plus marquée. Ainsi, les NTC s'orientent mieux dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression dans les matériaux Ag+Ag/NTC2(13%) que les NTC dans les matériaux Ag/NTCSDS.

Ces différentes hypothèses doivent néanmoins être vérifiées par une caractérisation de la microstructure des matériaux comme, par exemple, l'analyse de la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

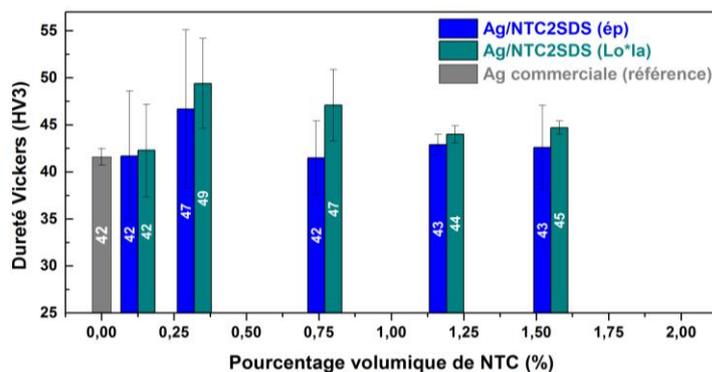


Figure 171 : Dureté des matériaux composites Ag/NTC2SDS densifiés

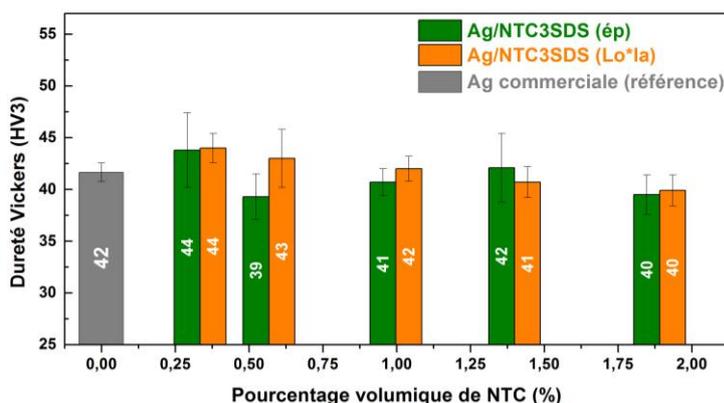


Figure 172 : Dureté des matériaux composites Ag/NTC3SDS densifiés

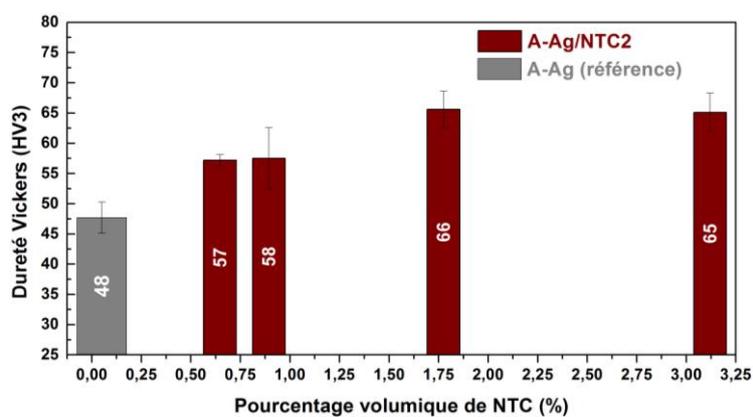


Figure 173 : Dureté des matériaux composites A-Ag/NTC2 densifiés

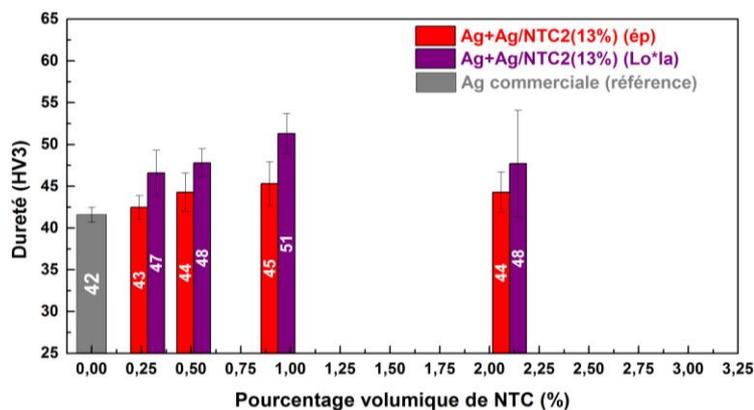


Figure 174 : Dureté des matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) densifiés

II.4. Propriétés thermiques des matériaux composites densifiés

II.4.1. Réflexion sur l'interprétation des conductivités thermiques

Dans le cas des matériaux composites Ag/NTC, l'interprétation des propriétés thermiques est complexe du fait de l'incertitude de la CT intrinsèque des NTC. Par exemple, pour les NTC multi-parois, la CT est estimée égale à 200 W/m.K par Yang et al. [45] et égale à 600 W/m.K par Aliev et al. [44] suivant l'axe des NTC. Cette incertitude a été évoquée au cours du chapitre bibliographique et rend difficile l'utilisation de modèles mathématiques. En effet, certains modèles mathématiques existent pour calculer la conductivité théorique d'un matériau composite anisotrope. Le modèle « EMA », développé par Nan et al. [231][232] peut être cité comme exemple puisque ce dernier a fait ses preuves pour la description des propriétés thermiques des matériaux composites métal/graphite [233][234]. Les calculs de la CT théorique se basent sur les conductivités thermiques intrinsèques de la matrice et du renfort, sur le pourcentage volumique du renfort, sur son orientation dans la matrice, sur son facteur de forme et enfin sur la résistance thermique d'interface entre la matrice et le renfort. Parmi ces paramètres, seulement la CT intrinsèque de l'Ag et le pourcentage volumique du renfort sont connus avec certitude dans le cadre de l'étude présentée ici. De plus, dans le cas du modèle « EMA », le renfort est supposé être distribué de façon homogène dans la matrice. Cela n'est pas le cas des matériaux composites densifiés puisque des zones fortement concentrées ont été observées. Par conséquent, il a été choisi de ne pas utiliser de modèles mathématiques pour simuler la CT des matériaux composites Ag/NTC.

Pour l'interprétation des CT des matériaux composites Ag/NTC, les différents paramètres présents dans les modèles mathématiques seront tout de même mentionnés pour comparer les CT des matériaux composites aux CT des matériaux références sans NTC.

II.4.2. Conductivité thermique des matériaux composites densifiés

Les figures ci-dessous regroupent les CT calculées des matériaux composites Ag/NTC2SDS (cf. Figure 175), Ag/NTC3SDS (cf. Figure 176), A-Ag/NTC2 (cf. Figure 177) et Ag+Ag/NTC2(13%) (cf. Figure 178) en fonction du pourcentage volumique en NTC et en fonction de la direction d'usinage des différents matériaux. Ainsi, les échantillons usinés dans la direction de la compression sont comparés à ceux usinés perpendiculairement à cette même direction. Les CT des matériaux références ne dépendent pas significativement de la direction d'usinage, c'est pourquoi une moyenne des CT (parallèle et perpendiculaire) a été calculée pour chaque matériau référence. De manière générale, la CT des matériaux composites reste élevée, c'est-à-dire supérieure à 300 W/m.K. Cependant, en considérant les incertitudes expérimentales, elle n'est pas supérieure à la conductivité de l'Ag pur.

Pour les matériaux Ag/NTC2SDS et Ag/NTC3SDS, l'évolution des CT en fonction du pourcentage volumique en NTC peut être décomposée en deux parties. Pour un pourcentage volumique strictement inférieur à 0,75 %vol., la CT des matériaux composites est stable et environ égale à la CT de l'Ag pur. Ensuite, pour un pourcentage volumique de NTC supérieur à 0,75 %vol., la CT des matériaux composites diminue progressivement. Pour les matériaux A-Ag/NTC2 et Ag+Ag/NTC2(13%), les CT diminuent quand la fraction volumique en NTC augmente.

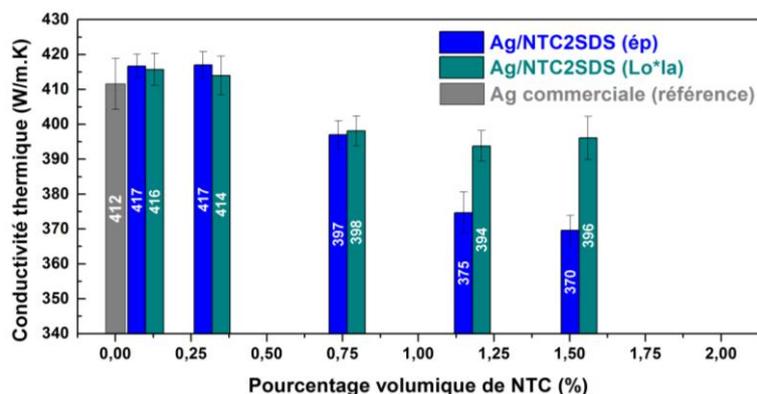


Figure 175 : Conductivité thermique des matériaux composites Ag/NTC2SDS densifiés

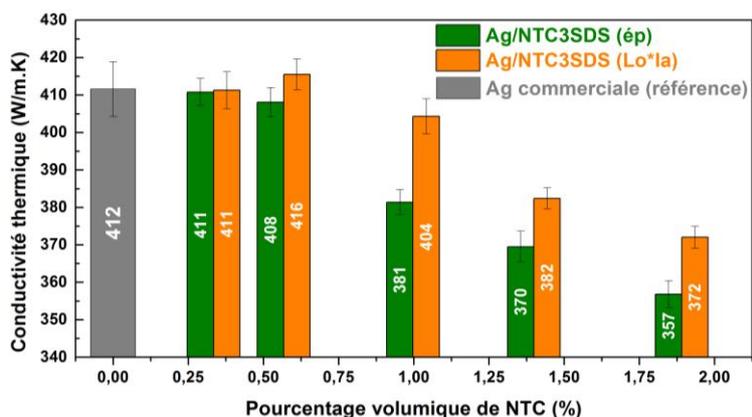


Figure 176 : Conductivité thermique des matériaux composites Ag/NTC3SDS densifiés

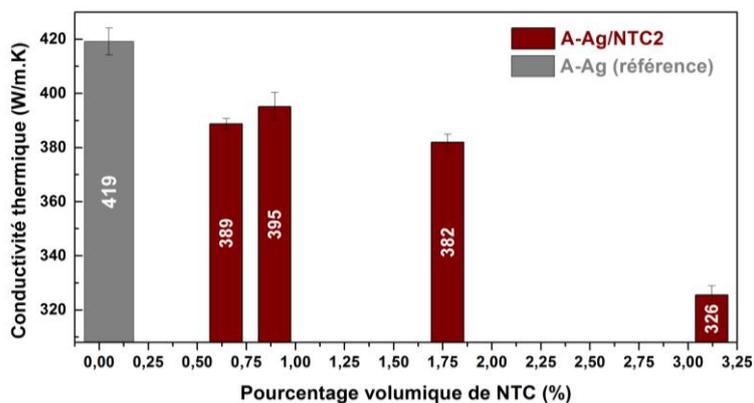


Figure 177 : Conductivité thermique des matériaux composites A-Ag/NTC2 densifiés

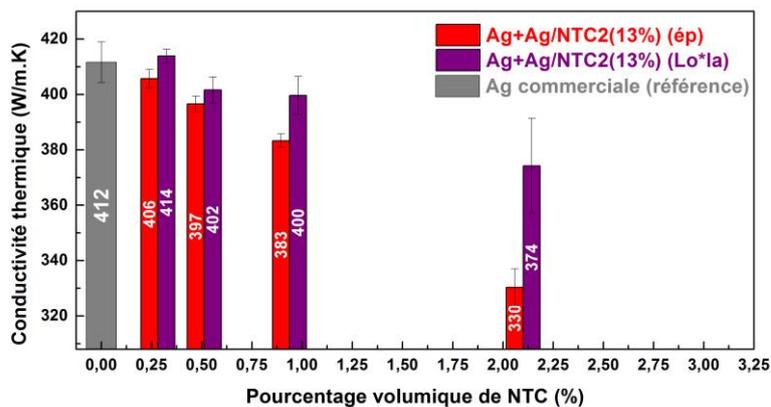


Figure 178 : Conductivité thermique des matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) densifiés

En ce qui concerne la direction d'usinage, il faut remarquer que la CT des échantillons usinés dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression est supérieure à la CT des échantillons usinés suivant la direction de l'axe de compression. Cette différence reflète une orientation non aléatoire des NTC au sein des matériaux composites. Les écarts de CT augmentent d'ailleurs de plus en plus en fonction de la concentration en NTC ce qui signifie que ces matériaux composites sont de plus en plus anisotropes. Il faut remarquer que, comme pour la dureté, l'écart le plus conséquent est observé pour le matériau composite Ag+Ag/NTC2(13%) ayant un pourcentage volumique de NTC voisin de 2 %vol. Dans ce cas, la différence entre les deux directions est égale à 44 W/m.K. Cependant les CT restent semblables d'un type de matériau à l'autre pour un même pourcentage volumique de NTC. A ce stade de mise en forme, les différences de distribution des NTC, d'un type de matériau composite à l'autre, n'influencent pas significativement les CT.

Cette diminution des CT en fonction du pourcentage volumique en NTC était attendue puisque la densification par compression uni-axiale à chaud des matériaux composites ne permet pas une orientation des NTC selon une unique direction. Les NTC sont des renforts 1D dans le sens où seule la CT dans l'axe du tube est élevée (plusieurs centaines de W/m.K). Les CT intrinsèques des NTC, dans les directions transverses à l'axe du tube, sont en effet considérées comme faibles (de l'ordre de 10 W/m.K). Ainsi, même dans le cas où les NTC seraient parfaitement orientés dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression, la CT effective des NTC serait globalement inférieure à celle de la matrice d'Ag (moyenne entre la CT axiale et transverse). De plus, les micrographies ont permis de mettre en évidence le fait que les NTC ne sont pas dispersés de façon homogène. Or, dans la partie bibliographique, il a été évoqué que la valeur de CT des agglomérats de NTC est bien inférieure à celle de NTC individualisées [44]. Ainsi, la multiplication des zones fortement concentrées avec le pourcentage volumique de NTC explique également la diminution des CT, d'autant plus que des porosités sont présents dans ces agglomérats de NTC et que ces porosités contribuent à la diminution des propriétés thermiques des matériaux composites.

II.5. Retour sur les propriétés des matériaux composites densifiés

La caractérisation des matériaux composites densifiés a permis de mettre en évidence une augmentation de la dureté et une diminution de la CT des matériaux composites par rapport aux matériaux références Ag_{commercial} et A-Ag. L'augmentation significative de la dureté des matériaux composites A-Ag/NTC2 a été attribuée préférentiellement à l'affinement de la microstructure de la matrice due à la présence des NTC lors de la synthèse des poudres composites A-Ag/NTC2. Dans le cas des matériaux Ag/NTCSDS, les NTC n'influencent pas la microstructure de la matrice et aucun effet composite ne permet d'augmenter la dureté des matériaux composites. En ce qui concerne la diminution de la CT pour l'ensemble des matériaux composites, elle est expliquée, entre autres, par la présence de zones fortement concentrées en NTC ainsi que par leur orientation non unidirectionnelle.

L'étude de l'extrusion va permettre d'étudier dans quelle mesure l'orientation des NTC et, par extension, les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux composites Ag/NTC peuvent être améliorées.

III. Extrusion des matériaux composites Ag/NTC

Suite à la densification des matériaux composites, une étape d'extrusion a été réalisée. Ce post traitement doit induire une orientation des NTC parallèlement à la direction d'extrusion. Cette partie étudie ainsi les caractéristiques des matériaux composites Ag/NTC après extrusion. Leurs propriétés physiques sont comparées aux propriétés des matériaux composites densifiés et non extrudés. La mesure de la conductivité électrique des matériaux composites après extrusion est également présentée dans cette partie.

III.1. Densité des matériaux composites Ag/NTC extrudés

Après extrusion, la densité des matériaux composites a été mesurée puis comparée à celle des matériaux composites densifiés (cf. Figure 179). Les densités mesurées après densification-extrusion sont légèrement supérieures aux densités mesurées après densification. La densité théorique des échantillons extrudés est toujours supérieure à 98 % de la densité théorique calculée. Cependant cette densité diminue lorsque le pourcentage volumique de NTC augmente.

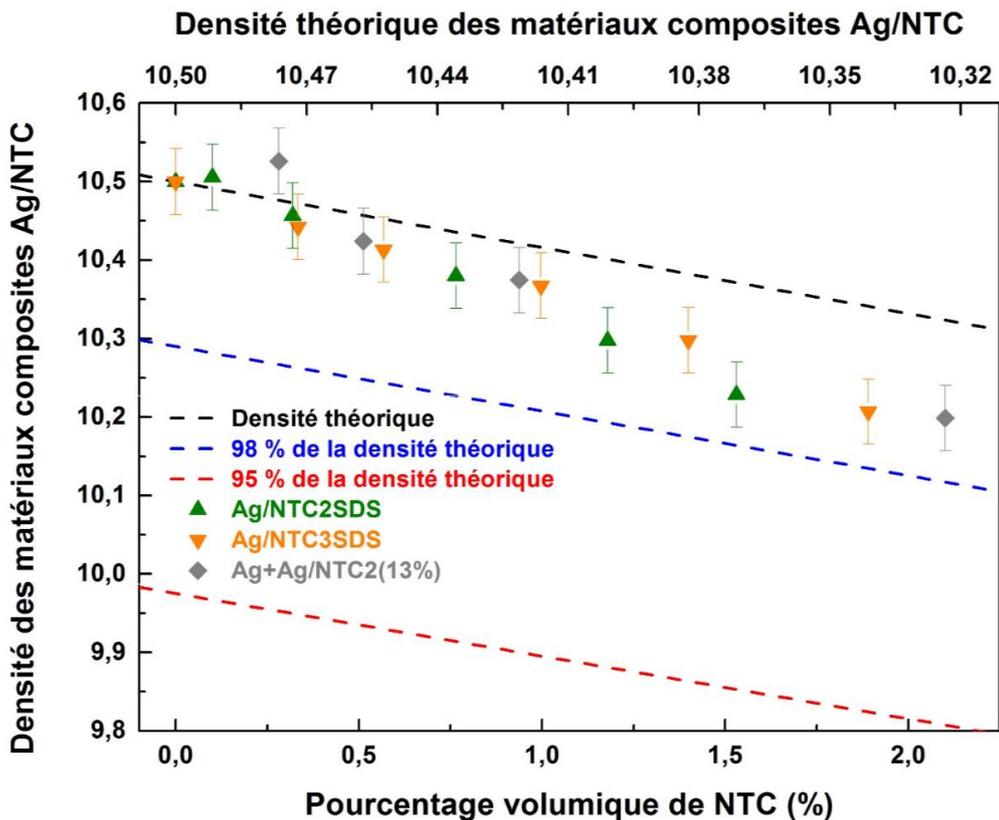


Figure 179 : Évolution de la densité des matériaux composites extrudés

III.2. Analyse microscopique de la distribution des NTC dans les matériaux composites Ag/NTC extrudés

Des analyses microscopiques ont été réalisées sur les matériaux composites après extrusion dans l'axe d'extrusion ainsi que perpendiculairement à cet axe (cf. Figure 180 et Figure 182). L'analyse de ces micrographies a révélé que la distribution des NTC est fortement modifiée par le procédé d'extrusion.

III.2.1. Analyse microscopique des matériaux composites Ag/NTCSDS extrudés

Tout d'abord, pour les matériaux composites Ag/NTCSDS, la distribution des NTC est très différente de celle avant extrusion (cf. Figure 166 b). Selon l'axe de l'extrusion, les zones fortement concentrées en NTC sont moins étendues et leur forme est relativement circulaire (cf. Figure 180 a). Perpendiculairement à l'axe d'extrusion, ces mêmes zones sont allongées selon une même direction qui correspond à l'axe de l'extrusion (cf. Figure 180 b). Cette modification de la distribution des NTC reflète le changement de la microstructure de la matrice Ag lors du procédé d'extrusion. Des micrographies prises sur une préforme d'Ag/NTCSDS traversant la filière d'extrusion confirme cette hypothèse (cf. Figure 181). Avant extrusion, les zones fortement concentrées en NTC sont réparties aux joints de grains des particules d'Ag qui sont globalement de forme sphérique. Lors de l'extrusion, les grains d'Ag s'allongent selon l'axe de l'extrusion ce qui induit l'orientation des NTC selon ce même axe. L'alignement de la matrice métallique selon l'axe d'extrusion a déjà été observé pour des matériaux Cu/NTC [235] et Al/NTC [202]. En d'autres termes, lors de l'étape d'extrusion, les déformations plastiques de la matrice Ag induit l'alignement des zones fortement concentrées en NTC dans le même sens que le flux de matière.

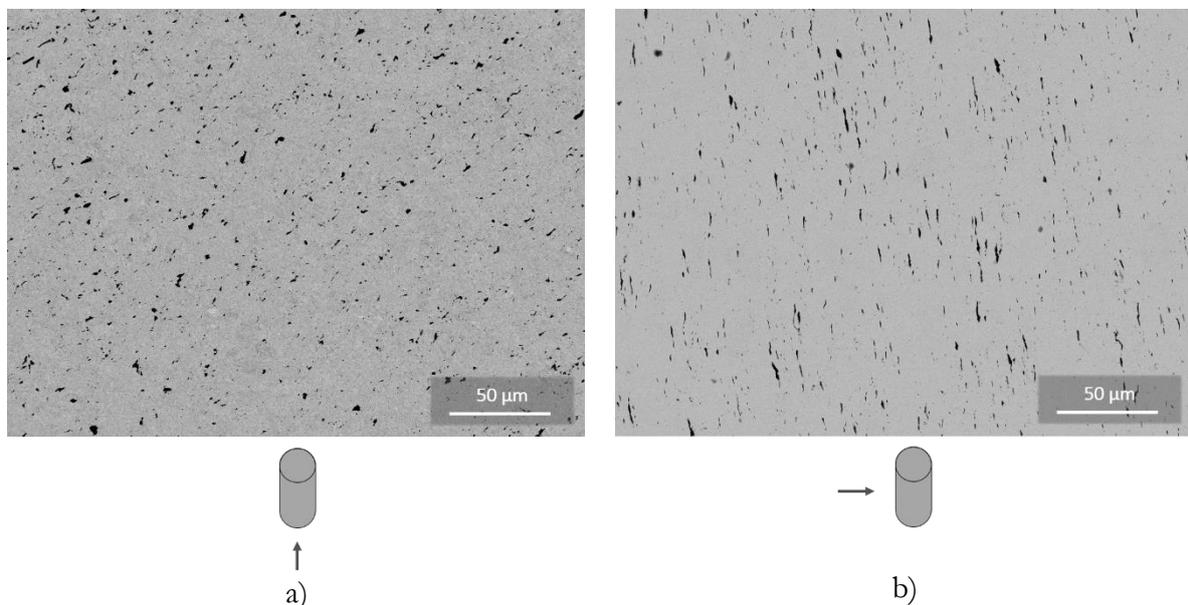


Figure 180 : Micrographies du matériau composite Ag/NTC2SDS avec 1,5 %vol. de NTC selon a) la direction d'extrusion et b) perpendiculairement à celle-ci

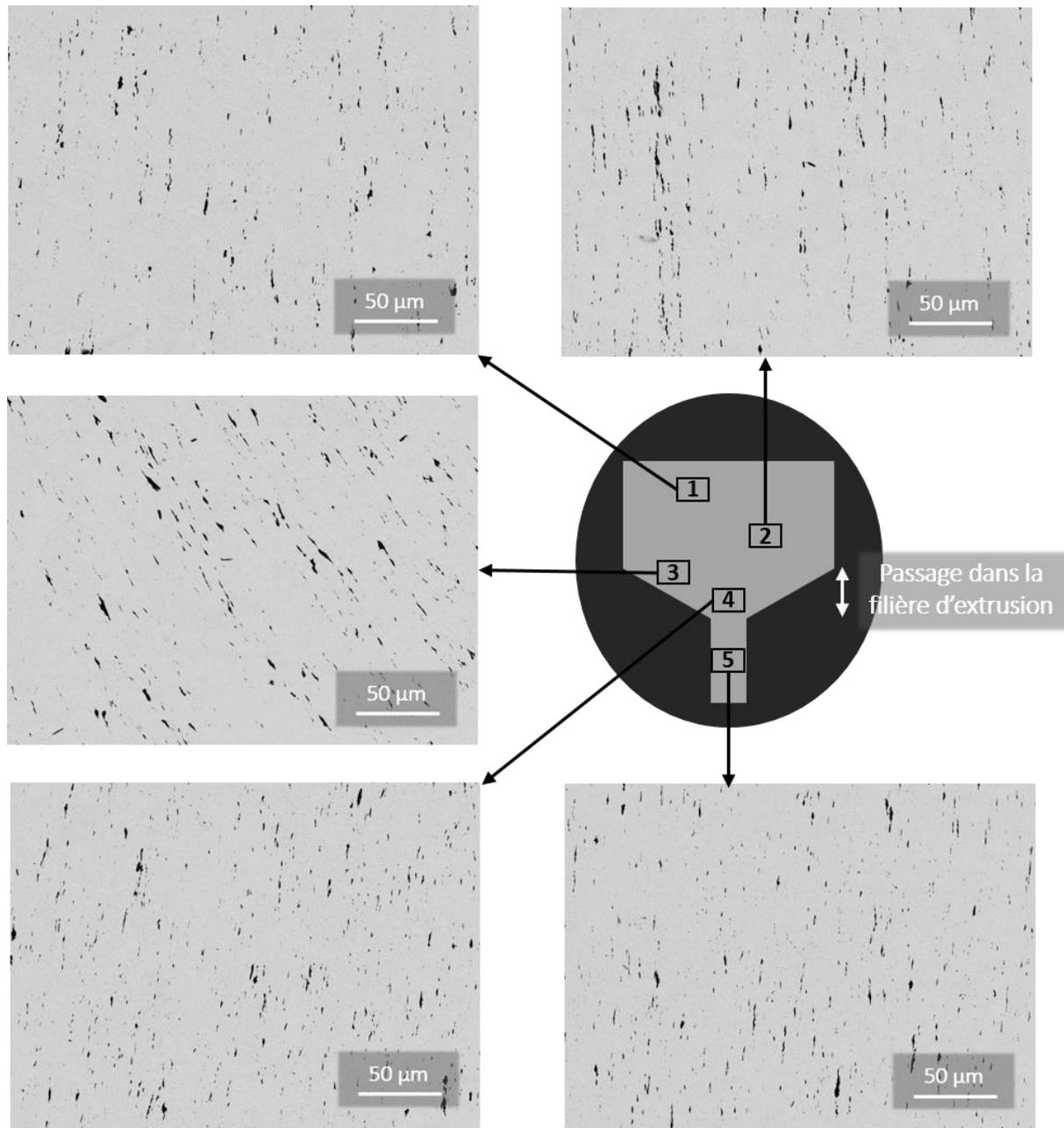


Figure 181 : Micrographies représentant la distribution des NTC lors de la traversée de la filière d'extrusion par le matériau composite Ag/NTC2SDS avec 1,5 %vol. de NTC

III.2.2. Analyse microscopique des matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) extrudés

En ce qui concerne les matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%), l'allongement des zones fortement concentrées en NTC, selon l'axe d'extrusion, est bien plus important que celui des zones des matériaux composites Ag/NTCSDS. En effet, l'analyse microscopique de ces matériaux composites a révélé la présence des « stries » qui s'étendent sur plusieurs centaines de micromètres. Ces stries proviennent de l'allongement des particules fortement concentrées en NTC qui mesurent initialement quelques dizaines de micromètres. Lors de l'extrusion, la déformation de la matrice Ag dans ces zones entraîne l'allongement de toute la zone fortement concentrée en NTC et non seulement de l'Ag. Des micrographies ont également été prises sur la préforme d'Ag+Ag/NTC2(13%) traversant la filière d'extrusion et confirment cette hypothèse (cf. Figure 183). En fonction de la taille initiale des zones fortement concentrées en NTC après densification, l'épaisseur et la longueur de la strie seront plus ou moins élevées. Dans le cas du matériau composite Ag+Ag/NTC2(13%) avec 2,1 %vol. de NTC, la distribution des NTC est alors plus homogène que pour les matériaux composites Ag/NTC2SDS.

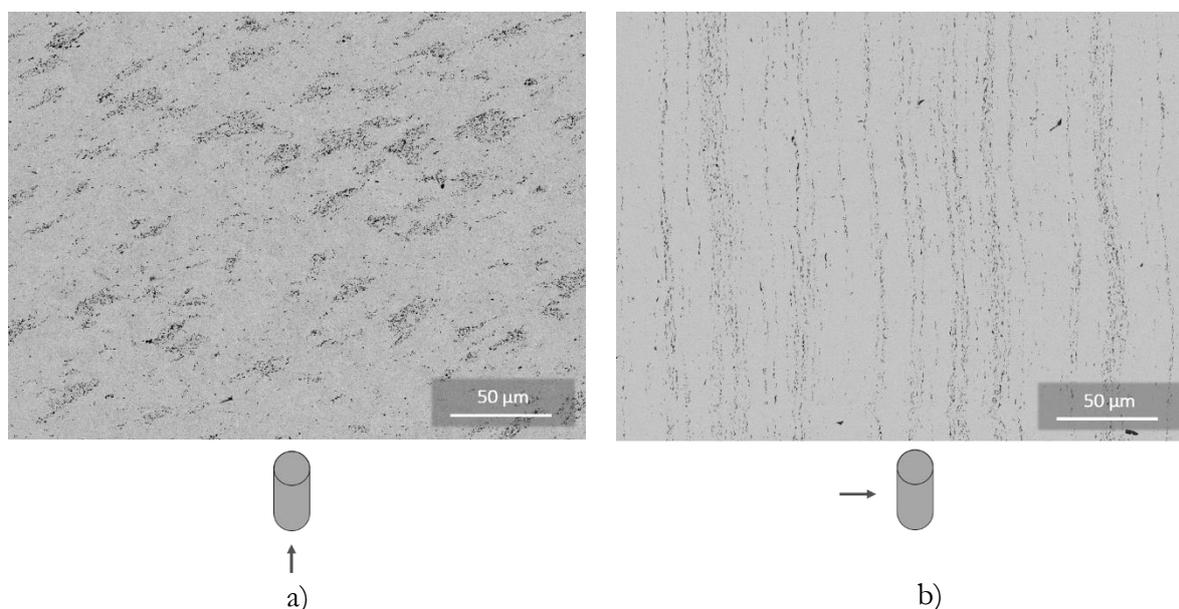


Figure 182 : Micrographies du matériau composite Ag+Ag/NTC2(13%) avec 2,1 %vol. de NTC selon a) la direction d'extrusion et b) perpendiculairement à celle-ci

Pour résumer, lors de l'extrusion, c'est la déformation de la matrice qui permet l'orientation des NTC. Dans le cas des matériaux composites Ag/NTCSDS, les zones fortement concentrées en NTC sont très majoritairement constituées de NTC. C'est la déformation de la matrice aux alentours de ces zones qui induit l'orientation de ces dernières. Pour les matériaux Ag+Ag/NTC2(13%), les zones fortement concentrées en NTC sont constituées de 13 %vol. de NTC et de 87 %vol. d'Ag. Ainsi, lors de l'extrusion, ces zones se déforment, s'allongent selon l'axe d'extrusion et forment les longues « stries » contenant les NTC. Il s'agit maintenant de déterminer dans quelle mesure les propriétés physiques de ces matériaux composites diffèrent en fonction de la distribution des NTC dans les matrices d'Ag.

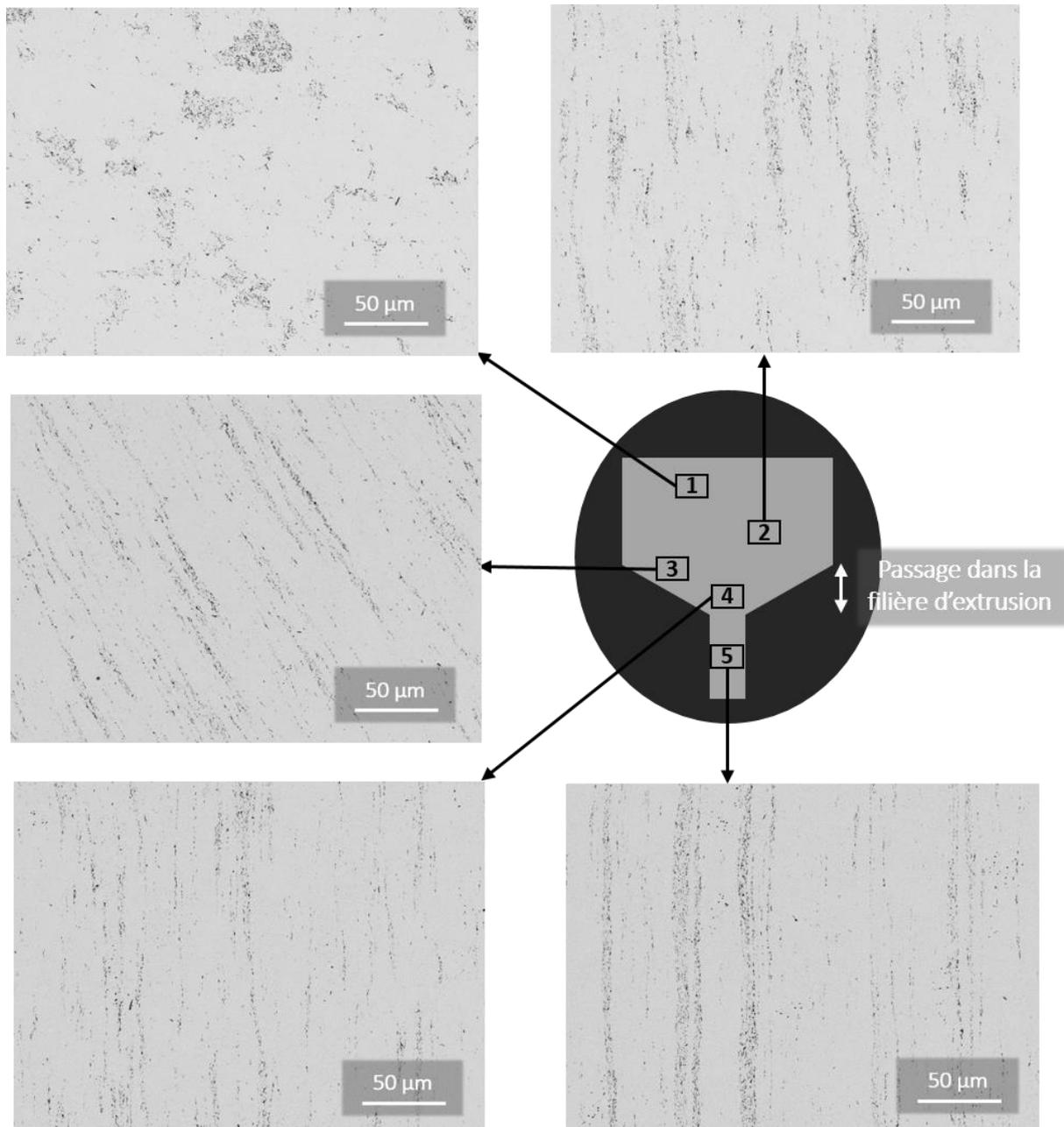


Figure 183 : Micrographies représentant la distribution des NTC lors de la traversée de la filière d'extrusion par le matériau composite Ag+ Ag/NTC2(13%) avec 2,1 %vol. de NTC

III.3. Dureté des matériaux composites extrudés

L'évolution de la dureté des différents matériaux composites extrudés est présentée sur la Figure 184, la Figure 185 et la Figure 186 et ceci en fonction du pourcentage volumique en NTC.

III.3.1. Évolution de la dureté du matériau référence

Avant d'analyser les duretés des matériaux composites Ag/NTC, il est important de remarquer que la dureté du matériau référence sans NTC ($Ag_{\text{commerciale}}$) n'évolue pas significativement après extrusion. La dureté mesurée après extrusion est égale à $40,6 \pm 0,6$ HV3 tandis qu'elle est égale à $41,6 \pm 0,9$ HV3 pour le matériau référence densifié. Or, le matériau étant fortement déformé lors de l'extrusion, le durcissement du matériau par écrouissage – en d'autres termes, par la perte de la mobilité des dislocations due à leur multiplication dans le matériau – devrait être observé. Toutefois, il ne faut pas oublier que, lors de l'extrusion à chaud, le matériau est chauffé à une température supérieure à sa température de recristallisation (T_{recrist}). Par définition, la T_{recrist} représente la température au-dessus de laquelle les dislocations, créées lors de la déformation plastique du matériau, sont éliminées par la création de nouveaux grains contenant moins de dislocations [230]. Pour un métal donné, sa T_{recrist} dépend fortement de sa pureté et de son état d'écrouissage. Plus un métal a subi des déformations plastiques, plus la densité de dislocations dans le matériau augmente, et plus la T_{recrist} est abaissée. Dans le cas du procédé d'extrusion à chaud, le taux de déformation du matériau est élevé et la température choisie est très supérieure à la T_{recrist} de l'Ag. Dans ces conditions, la recristallisation peut avoir lieu conjointement à la déformation du matériau. Ce phénomène est connu sous le nom de « recristallisation dynamique ». C'est ce phénomène qui a lieu pour le matériau référence en Ag ($Ag_{\text{commerciale}}$). En effet, une fois que le matériau traverse la filière, il est directement exposé à l'air libre et donc sa température chute rapidement en dessous de sa T_{recrist} . La recristallisation de l'Ag doit ainsi se dérouler lorsque le matériau traverse la filière. Cette hypothèse est supportée par le fait que la dureté après extrusion est égale à la dureté avant extrusion. La recristallisation dynamique est un phénomène qui peut avoir lieu lorsque la vitesse de déformation et la température sont suffisamment élevées.

Ainsi, le fait que la dureté du matériau densifié-extrudé ($Ag_{\text{commerciale}}$) référence n'évolue pas ou peu, par rapport aux matériaux densifiés références, est attribué au phénomène de recristallisation dynamique, lui-même rendu possible par les conditions d'extrusion fixées. Les mêmes paramètres d'extrusion ont été gardés pour les matériaux composites Ag/NTC.

III.3.2. Évolution de la dureté des matériaux composites

Il faut tout d'abord noter que l'évolution de la dureté pour les matériaux composites Ag/NTC2SDS et Ag/NTC3SDS est distincte (cf. Figure 184 et Figure 185). En effet, pour les matériaux Ag/NTC2SDS, la dureté augmente progressivement puis reste constante à partir d'un pourcentage volumique en NTC supérieur à 1 %vol. Les valeurs de dureté n'évoluent pas de manière aussi marquée dans le cas des matériaux composites Ag/NTC3SDS. Pour les matériaux composites Ag/NTCSDS, la dureté des échantillons, avec un pourcentage volumique de NTC supérieur à 1 %vol., est plus élevée que les duretés des matériaux références.

L'évolution de la dureté des matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) extrudés est similaire, aux incertitudes près, à celle de ces mêmes matériaux non-extrudés (cf. Figure 186).

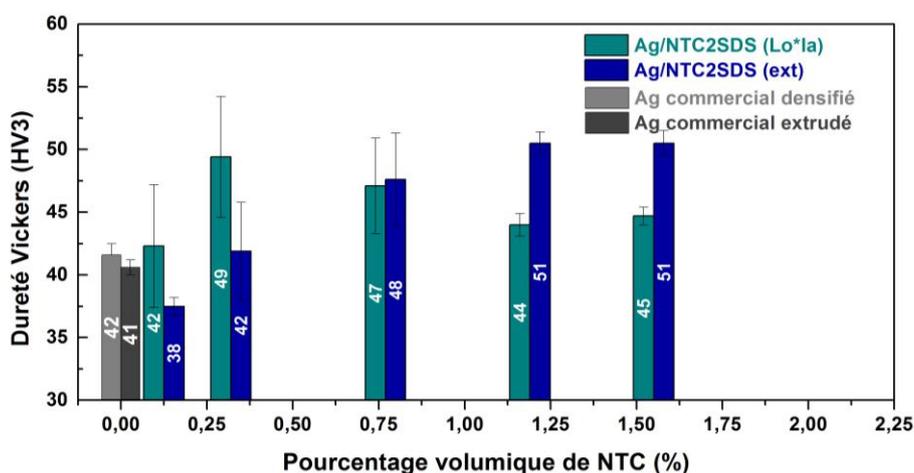


Figure 184 : Évolution de la dureté des matériaux composites Ag/NTC2SDS en fonction du pourcentage volumique de NTC avant et après extrusion

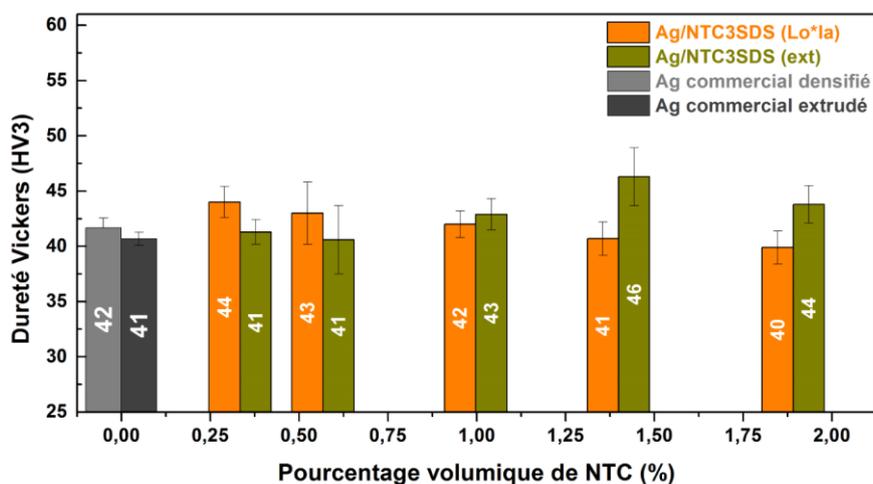


Figure 185 : Évolution de la dureté des matériaux composites Ag/NTC3SDS en fonction du pourcentage volumique de NTC avant et après extrusion

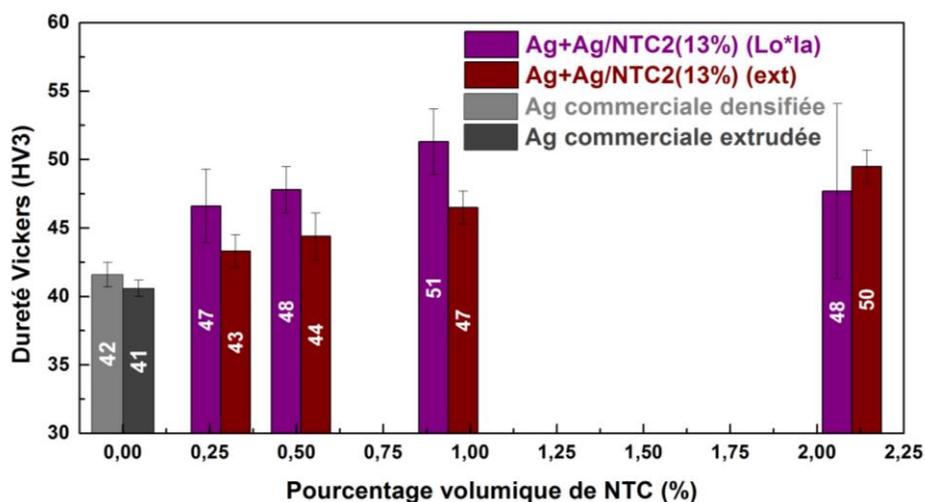


Figure 186 : Évolution de la dureté des matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) en fonction du pourcentage volumique de NTC avant et après extrusion

L'interprétation de ces données est complexe sans une caractérisation poussée de la microstructure de ces matériaux composites. Par définition, un matériau composite est hétérogène. La présence de zones fortement concentrées en NTC induit, par conséquent, une répartition également hétérogène des contraintes internes et des déformations. La densité des dislocations peut ainsi être différente d'une zone à l'autre et causer une recristallisation différente d'une zone à l'autre [222]. De plus, la différence de coefficient de dilatation thermique entre les NTC et la matrice Ag peut induire l'apparition de contraintes thermomécaniques lors du refroidissement du matériau composite après extrusion. Ainsi, la présence de NTC impacte l'état de contrainte du matériau composite global et, par conséquent, la microstructure de la matrice d'Ag après recristallisation. Pour cette raison, l'évolution de la dureté après densification-extrusion est uniquement attribuée, comme après densification, à l'influence des NTC sur la microstructure de la matrice Ag. Cette hypothèse est confortée par le fait que la dureté dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion est égale à celle dans l'axe d'extrusion pour les matériaux Ag_{commerciale}, Ag/NTC3SDS avec 1,9 %vol. de NTC et Ag+Ag/NTC2(13%) avec 2,1 %vol. de NTC. L'orientation des NTC n'influence donc pas la dureté de ces matériaux ce qui exclut la présence d'un effet composite significatif au regard des propriétés mécaniques.

Pour conclure, l'augmentation de la dureté des matériaux composites Ag/NTC est attribuée non pas aux propriétés intrinsèques des NTC mais à l'impact des NTC sur la microstructure de l'Ag lors des différentes étapes de mise en forme des matériaux composites.

III.4. Propriétés thermiques des matériaux composites extrudés

Suite à l'étape d'extrusion, l'orientation des NTC dans les matériaux composites est donc significativement modifiée. La caractérisation des propriétés physiques des matériaux composites après extrusion va permettre de déterminer dans quelle mesure cette modification influe sur les propriétés physiques des matériaux composites.

Les figures ci-dessous (cf. Figure 187, Figure 188, Figure 189) comparent les CT de matériaux composites avant et après extrusion. Tout d'abord, il faut remarquer que la CT du matériau référence Ag_{commercial} n'évolue pas significativement après extrusion. En ce qui concerne les CT des matériaux composites Ag/NTC après extrusion, elles sont, aux incertitudes près, égales ou supérieures aux CT des matériaux composites Ag/NTC simplement densifiés.

Dans le cas des matériaux composites Ag/NTC3SDS, la diminution des CT, observée pour les matériaux composites densifiés ayant un pourcentage volumique de NTC supérieur à 0,75 %vol., est moins marquée pour les matériaux composites densifiés-extrudés. Par exemple, pour le matériau composite Ag/NTC3SDS avec 1,9 %vol. de NTC, la CT après extrusion est égale à 400 ± 1 W/m.K tandis qu'elle est seulement égale à 372 ± 3 W/m.K après densification. Cette différence peut être attribuée à la meilleure distribution et orientation des NTC dans les zones fortement concentrées en NTC et donc à un effet composite.

Pour les matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) densifiés, les CT diminuent progressivement avec le taux de NTC et ceci quelle que soit cette fraction volumique. Pour les matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) densifiés-extrudés, les CT sont constantes pour des pourcentages volumiques de NTC inférieurs à 1 %vol. puis décroît pour des pourcentages de NTC

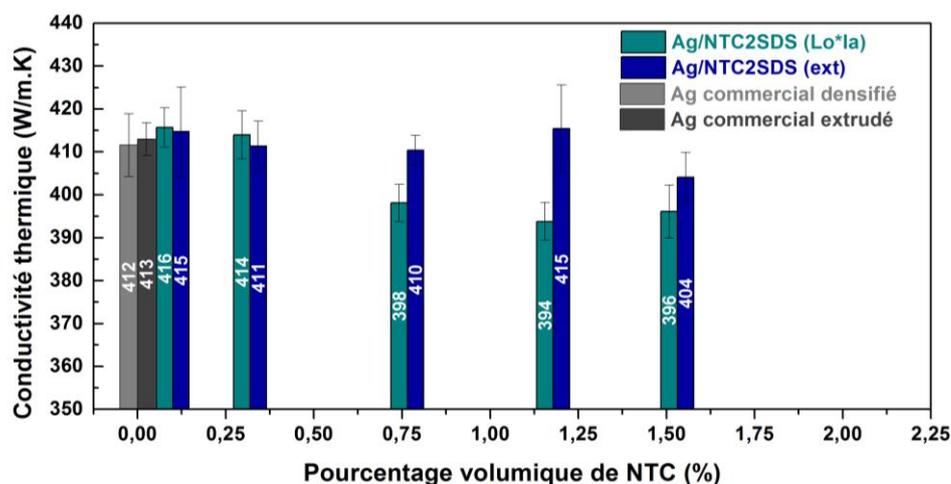


Figure 187 : Évolution de la conductivité thermique des matériaux composites Ag/NTC2SDS en fonction du pourcentage volumique de NTC avant et après extrusion

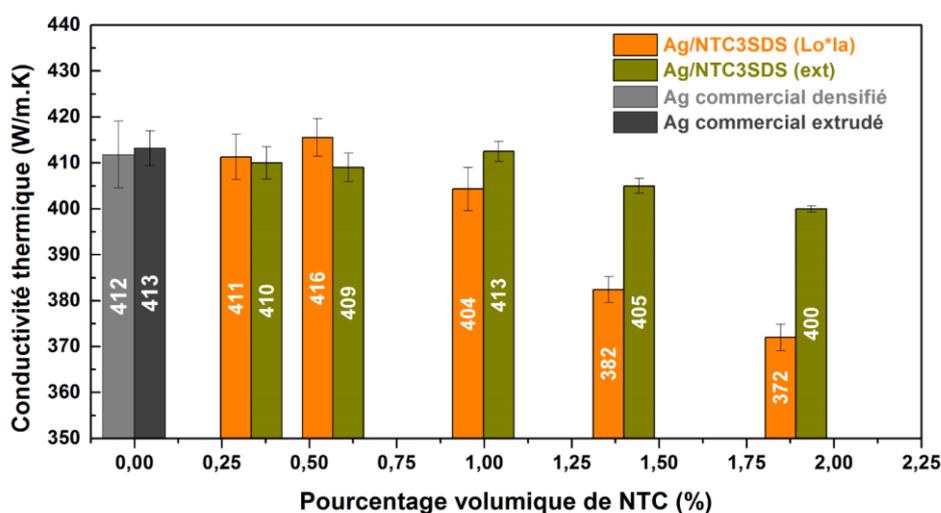


Figure 188 : Évolution de la conductivité thermique des matériaux composites Ag/NTC3SDS en fonction du pourcentage volumique de NTC avant et après extrusion

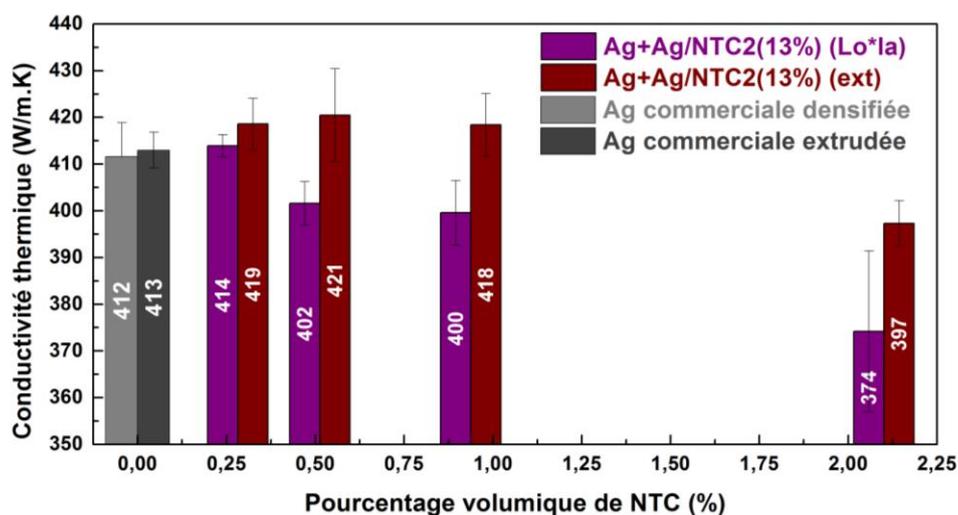


Figure 189 : Évolution de la conductivité thermique des matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) en fonction du pourcentage volumique de NTC avant et après extrusion

strictement supérieurs à 1 %vol. Pour des pourcentages volumiques de NTC inférieurs à 1 %vol., les CT des matériaux composites densifiés-extrudés sont légèrement supérieures à la CT du matériau référence Ag_{commercial}. Cette légère augmentation est à attribuer à une meilleure dispersion et orientation des NTC dans la matrice Ag. Toutefois, les incertitudes liées au calcul de la CT des matériaux composites Ag/NTC ne permet pas d'entériner cette légère augmentation de la CT.

Pour tous les matériaux composites Ag/NTC densifiés-extrudés, les CT des matériaux composites Ag/NTC sont inférieures ou égales à la CT du matériau référence Ag_{commercial}. Cette baisse de CT est liée, d'une part, à la distribution et à l'orientation non parfaite des NTC dans toute la matrice Ag et, d'autre part, à l'existence d'une résistance thermique aux interfaces entre l'Ag et les NTC. En effet, dans le cadre de cette thèse, l'optimisation des interfaces entre la matrice et les NTC n'a pas été placée au centre de l'étude. Or, l'optimisation de ces interfaces est d'autant plus cruciale que la surface de contact totale entre la matrice et les renforts nanométriques à haut facteur de forme est conséquente. De plus, il faut noter que les paramètres d'extrusion n'ont pas été l'objet d'une étude approfondie. Des études précédentes ont montré qu'un rapport d'extrusion trop élevé impacte négativement les propriétés physiques des matériaux composites réalisées.

Pour conclure, la mesure des CT des différents matériaux composites densifiés-extrudés Ag/NTC a permis de mettre en évidence l'apport de l'étape d'extrusion vis-à-vis des propriétés thermiques des matériaux composites. Les CT augmentent en effet légèrement suite à l'étape d'extrusion, par rapport aux matériaux composites Ag/NTC densifiés, grâce à une meilleure orientation des NTC. Au niveau de l'utilisation de ces matériaux composites, un pourcentage maximum de NTC existe au-dessus duquel la CT des matériaux composites diminue significativement. De nombreux travaux restent à réaliser afin d'optimiser la distribution, l'orientation ainsi que le transfert de propriétés aux interfaces entre les NTC et l'Ag.

III.5. Propriétés électriques des matériaux composites extrudés

Les figures ci-dessous (cf. Figure 190 et Figure 191) montrent l'évolution des conductivités électriques (CE) des matériaux composites densifiés-extrudés en fonction du pourcentage volumique en NTC. Même si les incertitudes liées au dispositif sont non négligeables, il faut remarquer que les conductivités électriques diminuent lorsque la concentration en NTC augmente et ceci pour les trois séries de matériaux composites Ag/NTC extrudés. De manière similaire à la CT, la CE n'évolue pas significativement pour un pourcentage volumique de NTC compris entre 0 et 1 %vol. puis diminue plus significativement pour des pourcentages plus élevés. Cependant, la CE de ces matériaux reste élevée et supérieure à 57,5 MS/m même pour des matériaux composites avec un pourcentage volumique de NTC supérieur à 2 %vol.

Comme pour les propriétés thermiques des matériaux composites, cette diminution est la conséquence de plusieurs effets :

1. **Les propriétés intrinsèques des NTC :** dans la partie bibliographique, il a été mentionné que, en moyenne, 2/3 des NTC mono-parois sont des semi-conducteurs et seulement 1/3 sont conducteurs. Ainsi, il peut être considéré que 2/3 des parois constituant les NTC multi-parois ne conduisent pas aussi bien l'électricité que l'Ag. Par conséquent, même si des études sont en cours pour déterminer la conductivité électrique des NTC multi-parois, leur CE est vraisemblablement inférieure à celle de la matrice Ag.

2. **L'orientation des NTC suivant la direction d'extrusion** : la distribution et l'orientation des NTC n'est pas parfaite dans les matériaux composites Ag/NTC densifiés-extrudés ce qui dans le cas de renforts anisotropes comme les NTC, est préjudiciable aux propriétés électriques des matériaux composites Ag/NTC.
3. **Le transfert de propriétés entre la matrice d'Ag et les renforts NTC** : les interfaces entre les NTC et l'Ag ne sont pas optimisées dans le sens où ces interfaces sont essentiellement mécaniques alors qu'une interface chimique est nécessaire pour le transfert de propriétés entre les NTC et l'Ag
4. **L'optimisation des paramètres d'extrusion (vitesse, température et rapport d'extrusion)** : les paramètres d'extrusion ne sont pas non plus optimisés et peuvent causer l'endommagement des interfaces et des NTC engendrant la perte des propriétés électriques des matériaux composites.

La somme de ces différents effets peut expliquer la diminution des CE des matériaux composites Ag/NTC. De plus larges discussions seront engagées, en conclusion de ce chapitre, sur les futurs travaux à réaliser.

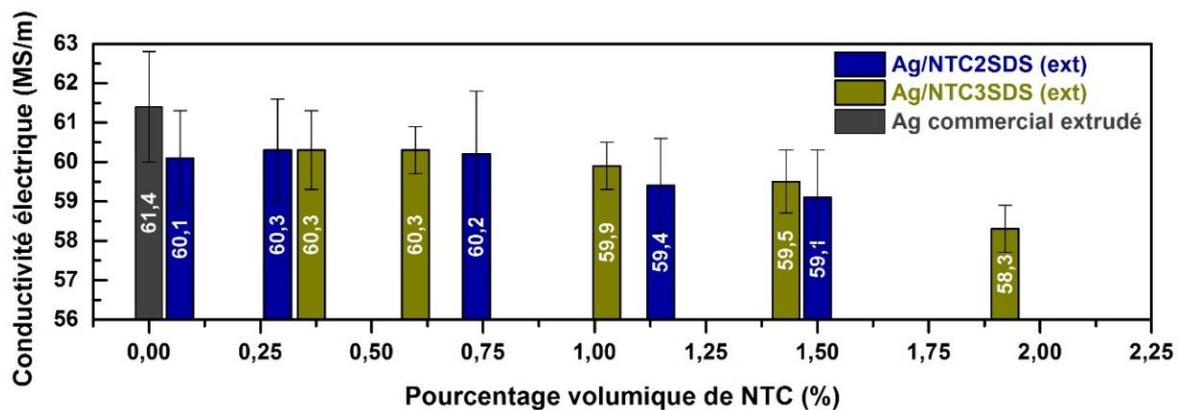


Figure 190 : Évolution de la conductivité électrique des matériaux composites Ag/NTCSDS en fonction du pourcentage volumique en NTC

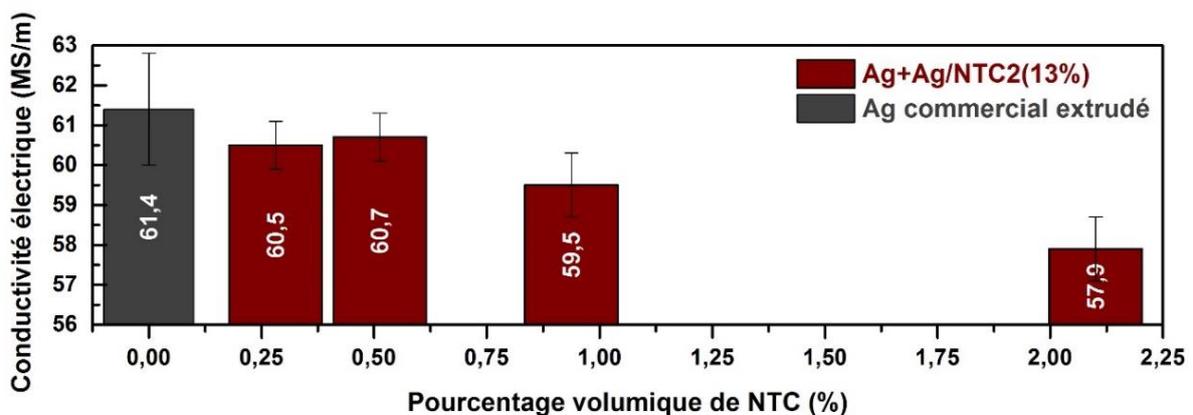


Figure 191 : Évolution de la conductivité électrique des matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%) en fonction du pourcentage volumique en NTC

IV. Retour sur l'élaboration de matériaux composites Ag/NTC

Dans ce dernier chapitre expérimental, la densification et l'extrusion des matériaux composites Ag/NTC ont été réalisées à partir des différentes poudres composites élaborées dans les chapitres précédents. Les paragraphes suivants se proposent de résumer les différentes conclusions tirées de ce chapitre

IV.1. Retour sur la distribution des NTC

Tout d'abord, l'analyse de la distribution des NTC a fait l'objet de nombreux analyses MEB. En fonction des procédés de mélanges et de mise en forme, des différences notables au niveau de la distribution des NTC au sein de la matrice Ag ont pu être analysées et interprétées.

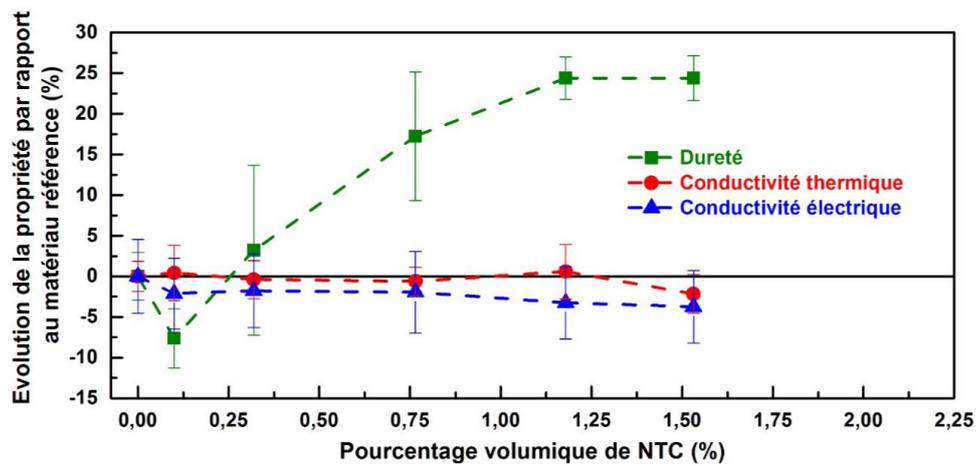
Tout d'abord, l'analyse de la distribution des NTC dans les matériaux densifiés a permis de mettre en évidence la présence de zones fortement concentrées en NTC dans les matériaux composites Ag/NTC. La taille et la distribution de ces zones a été mis en relation avec la distribution des NTC dans les poudres composites constituées d'Ag et de NTC. Par exemple, pour les matériaux composites Ag/NTCSDS, ces zones correspondent aux zones fortement concentrées en NTC présentes à la surface des particules d'Ag suite aux mélanges des particules d'Ag avec une suspension de NTC.

Cependant, suite à l'extrusion de ces matériaux composites, la distribution des NTC est significativement modifiée du fait de la déformation et de changement de microstructure de la matrice en Ag. Plus la quantité d'Ag dans les zones fortement concentrées en NTC est élevée, plus ces dernières forment des « stries » qui s'étendent sur une longueur conséquente. Dans le cas des matériaux composites Ag/NTCSDS, c'est la déformation de la matrice Ag à l'extérieur des zones fortement concentrée qui induit l'alignement des NTC. Pour les matériaux Ag+Ag/NTC2(13%), c'est la déformation de l'Ag à l'extérieur et à l'intérieur de ces zones qui est à l'origine de la formation des « stries » plus étendues. De plus, les analyses microscopiques des matériaux extrudés suivant la direction parallèle et perpendiculaire à l'axe de l'extrusion ont permis de démontrer que l'orientation des NTC suivant l'axe d'extrusion se fait au fur et à mesure que la préforme composite traverse la filière.

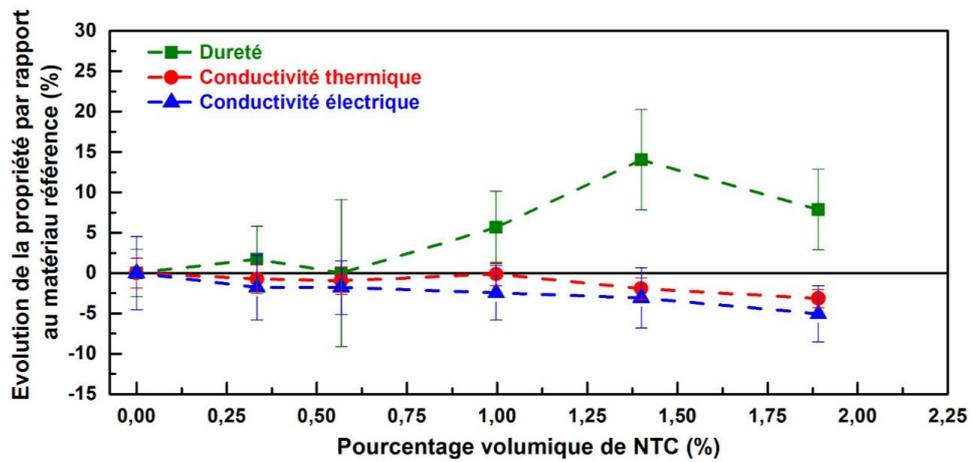
IV.2. Retour sur les propriétés des matériaux composites

Parallèlement, la caractérisation des propriétés physiques des matériaux composites Ag/NTC a été réalisée afin d'établir un lien entre la microstructure et les propriétés de ces matériaux composites.

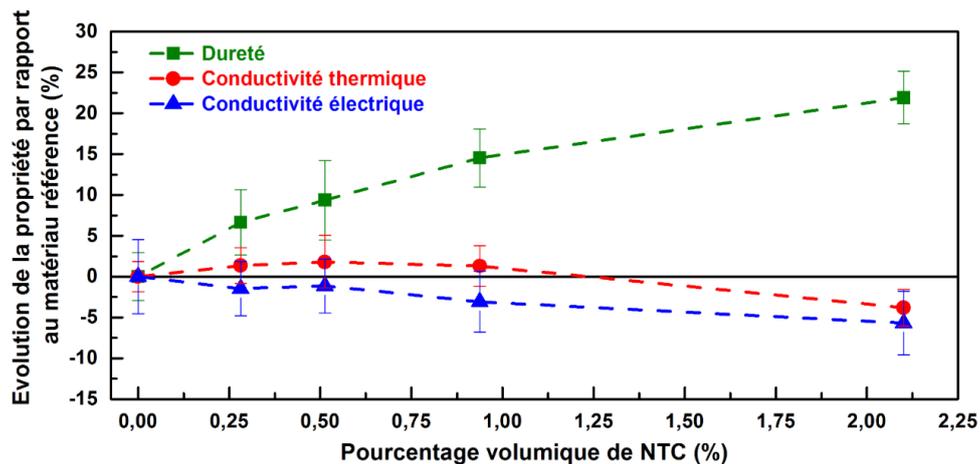
Dans le cas des matériaux densifiés, l'augmentation de la dureté la plus significative a été mesurée pour les matériaux composites A-Ag/NTC2. Cette augmentation est attribuée à un affinement de la microstructure de la matrice Ag qui est liée à la synthèse des particules composites. En effet, il a été montré que la taille des particules d'Ag produites en solution diminue lorsque la concentration en NTC augmente. Cet effet se répercute sur la dureté des matériaux densifiés. En ce qui concerne les matériaux Ag/NTCSDS, la présence des NTC à la surface des particules puis aux joints de grains d'Ag n'impacte pas, ou peu, la microstructure de la matrice en Ag ainsi que la dureté des matériaux composites. Pour les matériaux composites Ag+Ag/NTC2(13%), la légère augmentation de la dureté est attribuée à la proportion de particules composites Ag/NTC2(13%)



a) Matériaux composites extrudés Ag/NTC2SDS



b) Matériaux composites extrudés Ag/NTC3SDS



c) Matériaux composites extrudés Ag+Ag/NTC2(13%)

Figure 192 : Évolution des propriétés mécaniques, thermiques et électriques des matériaux composites extrudés en fonction du pourcentage volumique en NTC

qui augmente en fonction du pourcentage volumique total de NTC. Ces particules ont en effet une microstructure plus fine que le reste de la matrice. Enfin, la mesure de la CT a permis de mettre en évidence une diminution de cette conductivité ainsi qu'une anisotropie de plus en plus marquée en fonction du pourcentage volumique en NTC. Cette anisotropie témoigne d'une orientation des NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression appliquée en cours de densification.

Suite à l'extrusion des matériaux composites, une nouvelle série de caractérisation a été menée. L'évolution de la dureté ainsi que des conductivités thermiques et électriques des différents matériaux composites densifiés-extrudés est représentée ci-dessous (cf. Figure 192). Par rapport aux matériaux composites Ag/NTC densifiés, l'orientation des NTC selon une unique direction induit une légère augmentation des CT des matériaux composites Ag/NTC densifiés-extrudés. Ceci traduit un effet de l'orientation des NTC et, donc, un effet composite. Toutefois, les CT et CE diminuent légèrement en fonction du pourcentage volumique en NTC. Cette diminution est attribuée aux propriétés intrinsèques des NTC ainsi qu'à leur orientation et à leur distribution non parfaite. Une augmentation significative de la dureté a été mesurée et est de nouveau mis en relation à la microstructure des matériaux composites. La distribution plus homogène des NTC dans les matériaux composites Ag/NTCSDS extrudés induit l'affinement de la microstructure de la matrice Ag après recristallisation dynamique.

Au final, l'analyse des propriétés physiques des matériaux composites a permis d'expliquer, d'une part, l'augmentation des propriétés mécaniques par l'impact des NTC sur la microstructure de la matrice Ag et, d'autre part, la légère diminution des propriétés thermiques et électriques par un effet composite qu'il reste à optimiser. En effet, le procédé d'extrusion n'a pas été optimisé dans le cadre de cette thèse. Des futures expériences devraient porter sur la diminution du rapport d'extrusion ainsi que sur le tréfilage post-extrusion des fils. Un rapport d'extrusion trop élevé est connu pour endommager significativement les renforts ainsi que les interfaces matrice/renfort. Pour cette raison, de nombreux travaux sont à mener et pourraient permettre de combiner, à l'avenir, non seulement l'augmentation de la dureté, déjà constatée pour les matériaux composites présentées ici, avec une augmentation des propriétés thermiques et électriques.

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, l'élaboration de matériaux composites Ag/NTC a été étudiée du fait de leur application potentielle en tant que matériaux de contact dans des appareils électrotechniques comme les disjoncteurs et les contacteurs. Suivant leur géométrie et leur configuration, les NTC peuvent présenter des propriétés mécaniques, électriques et thermiques extraordinaires qui permettraient d'augmenter significativement les propriétés des matériaux de contact et, ainsi, le cycle de fonctionnement de ces appareils électrotechniques. Toutefois à cause de la taille nanométrique des renforts NTC, l'élaboration de matériaux composites Ag/NTC reste complexe. A ce jour, l'augmentation des propriétés physiques, par l'ajout de NTC à une matrice Ag, n'a pas encore été démontrée. C'est dans ce contexte que les travaux, présentés dans ce manuscrit, ont été initiés.

Résumé du manuscrit

Tout d'abord, un travail bibliographique a été réalisé afin de mettre en avant les spécificités de ce renfort nanométrique et les problématiques liées à son utilisation en vue de l'élaboration de matériaux composites Ag/NTC. La première remarque a été de constater qu'il existe plusieurs types de NTC définis en fonction du nombre de parois (SWNT ou MWNT) ou bien en fonction de l'arrangement des atomes de carbone constituant les NTC (configuration zig-zag, chaise, chiral). Les méthodes de synthèse actuelles ne permettent pas de contrôler la configuration des NTC produits. Les différentes publications ont montré que la quantification des propriétés physiques des NTC selon l'axe des tubes est complexe et que ces propriétés varient en fonction des NTC utilisés. L'incertitude sur les propriétés intrinsèques des NTC est telle qu'il a été choisi de concentrer les travaux de la thèse sur un des points cruciaux des matériaux composites qui est la dispersion des renforts (NTC) dans les matrices (Ag). En ce qui concerne la distribution des NTC dans une matrice métallique, différents travaux portant sur les matériaux composites Ag/NTC, Cu/NTC et Al/NTC ont été présentés. Différents procédés de mélange sont utilisés allant du mélange par broyeur planétaire au mélange en voie liquide d'une suspension de NTC avec des particules métalliques en passant par la réduction en solution d'un précurseur métallique à la surface des NTC. Les matériaux élaborés à partir de ces mélanges présentent systématiquement des conductivités thermiques et électriques inférieures à l'Ag. Face à ce constat, il a été choisi de développer de nouveaux procédés en débutant par le désenchevêtrement des NTC par leur mise en suspension pour terminer par l'obtention de matériaux composites Ag/NTC dans lesquels les NTC sont distribués de façon homogène.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit s'est donc consacré à la mise en suspension des NTC dans un solvant aqueux. Il s'agit d'une étape préliminaire indispensable puisque les NTC à l'état de poudre sont constitués d'agglomérats dont certains dépassent une centaine de micromètre de diamètre. Cette mise en suspension des NTC a été rendue possible par la combinaison d'un traitement aux ultrasons, utilisé pour désagglomérer les NTC, et d'une fonctionnalisation de surface des NTC empêchant leur ré-agglomération. Tandis que les résultats de la fonctionnalisation covalente des NTC sont contrastés, la fonctionnalisation non-covalente des NTC, par l'ajout d'un tensioactif s'adsorbant à leur surface, a permis l'obtention des suspensions de NTC stables,

Conclusion générale

reproductibles et très concentrées. Des différences notables ont été analysées pour trois lots de NTC et trois tensioactifs par spectroscopie UV-Vis, analyses élémentaires CHNS, ATG et spectroscopie Raman. Pour la mise en suspension des NTC, une concentration optimale en tensioactif existe pour laquelle la concentration des NTC en suspension est maximum et celle en tensioactif est minimale. Ce chapitre s'est alors achevé par une discussion et la sélection de deux suspensions, appelées NTC2SDS(0,4) et NTC3SDS(0,5), qui ont été utilisées dans les chapitres suivants.

Le troisième et quatrième chapitre se sont concentrés sur la mise en place de deux procédés permettant de mélanger de façon homogène les NTC avec l'Ag. Au cours du troisième chapitre, une poudre commerciale d'Ag a été désignée comme le point de départ de la technique de mélange. La technique de mélange a pour objectif de disperser les NTC à la surface des particules d'Ag. Suite à des tests préliminaires, un protocole de mélange a été proposé. Il se base sur le mélange d'un volume contrôlé d'une suspension de NTC à une masse précise de poudre d'Ag de manière à former une pâte Ag-NTCSDS. Lors du séchage de cette pâte, les NTC ne s'agglomèrent pas et s'adsorbent à la surface des particules d'Ag. La présence de zones fortement concentrées en NTC à la surface des particules d'Ag est due au fait que, lors du séchage, les NTC se déposent préférentiellement dans les reliefs des particules d'Ag. L'observation in-situ du séchage des pâtes Ag-NTCSDS permettrait de valider cette hypothèse. De plus, la détermination du pourcentage de carbone et de sodium (qui provient du SDS) a mis en évidence le fait que la quantité de NTC ajoutée peut être contrôlée avec précision et que le SDS peut être éliminé de ces mélanges par l'utilisation d'éthanol sans modifier la dispersion des NTC à la surface des particules d'Ag. Des mélanges contenant entre 0,02 et 0,4 %m. de NTC ont ainsi été réalisés. Plusieurs pistes d'amélioration de ce procédé ont été proposées dont, par exemple, la modification de la surface des particules d'Ag, l'utilisation de particules d'Ag sous la forme de plaquettes ou bien encore la réalisation d'un aérosol de NTC. Enfin, dans le cadre de cette thèse, il faut noter que ce procédé de mélange a fait l'objet de premiers essais à l'échelle industrielle du fait de sa simplicité de mise en place et de son efficacité.

Le quatrième chapitre traite de la synthèse de poudre composite Ag/NTC par réduction d'un sel métallique d'Ag à la surface des NTC en suspension dans milieu aqueux. De cette manière, les NTC ne sont pas uniquement dispersés à la surface des particules d'Ag comme c'est le cas dans le troisième chapitre. Une étude préliminaire s'est portée, dans un premier temps, sur la significativité de la température, de l'excès en acide ascorbique (AA), du pH et de la formation ou non d'un complexe d'Ag sur la morphologie et la taille des particules d'Ag produites. En milieu acide, l'augmentation de la température et de l'excès en AA augmente la cinétique de croissance des particules d'Ag et induit la formation de particules d'Ag dendritiques. En milieu basique, la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ diminue la taille des particules d'Ag produites sans que leur morphologie soit modifiée par la température et l'excès en AA. Ceci est attribué à un taux de germination plus élevé en milieu basique qui prévaut sur la cinétique de croissance des particules. Dans un second temps, l'étude de la stabilité des suspensions dans différents milieux a permis de mettre en place le protocole final de synthèse des particules composites Ag/NTC. La stabilité de la suspension permet en effet une distribution homogène des NTC dans les particules composites. Ces particules ont été synthétisées en milieu acide et basique. En milieu acide, la présence de NTC dans le milieu induit une germination hétérogène des particules d'Ag à la surface des NTC. Le taux de germination des particules d'Ag est ainsi augmenté et impacte la morphologie et la taille des particules d'Ag. Pour des poudres composites Ag/NTC avec plus de 0,4 %m. de NTC, il est considéré que la germination est très majoritairement hétérogène. En milieu basique, le taux de germination des particules étant élevé, la morphologie et la taille des particules d'Ag ne sont pas

Conclusion générale

significativement modifiées. Afin de décomposer au maximum les composés organiques présents à la surface de ces particules composites sans calciner les NTC, un traitement thermique (TTH) a été également mis en place. Tous les travaux expérimentaux, effectués au cours de ce chapitre, aboutissent ainsi à la synthèse de particules composites Ag/NTC pour lesquelles les NTC sont distribués de manière homogène.

Enfin, au cours du dernier chapitre de ce manuscrit, les poudres composites Ag/NTC des deux chapitres précédents ont été densifiées puis extrudées. Trois types de matériaux composites ont été densifiés avec succès : Ag/NTCSDS pour les poudres issues du mélange en voie liquide, A-Ag/NTC pour les poudres composites produites en milieu acide et Ag+Ag/NTC2(13%) pour désigner la dilution d'une poudre composite produite en milieu acide ayant 13 %vol. de NTC avec la poudre commerciale d'Ag. L'analyse des matériaux composites densifiés a permis de mettre en relation la distribution des NTC dans les matériaux composites avec celle dans les différentes poudres composites élaborées. Lors de l'étape d'extrusion, les zones fortement concentrées en NTC s'orientent suivant l'axe d'extrusion. Les propriétés physiques des matériaux composites densifiés et extrudés ont été corrélées à la distribution des NTC et à la microstructure de la matrice Ag. Par exemple, l'augmentation significative de la dureté des échantillons A-Ag/NTC2 densifiés, en fonction du pourcentage volumique de NTC, a été attribuée à la diminution de la taille moyenne des grains d'Ag. De manière générale, la modification de la dureté est attribuée à un effet de microstructure plus qu'à un effet composite. Des analyses microstructurales complémentaires seraient à entreprendre afin de valider ces résultats. En ce qui concerne la CT des matériaux composites, plus l'orientation des NTC est unidirectionnelle, plus la conductivité thermique est élevée pour un pourcentage volumique de NTC fixe. Cette dépendance de la CT en fonction de l'orientation des NTC témoigne d'un effet composite entre l'Ag et les NTC. Cependant, les CT et CE des matériaux composites extrudés sont égales ou inférieures aux conductivités du matériau référence sans NTC (Ag pur). Ces valeurs de conductivités sont expliquées par une orientation et une distribution non parfaite des NTC ainsi que par des interfaces non optimisées entre l'Ag et les NTC. L'optimisation de la mise en forme des matériaux composites Ag/NTC reste en effet à réaliser afin d'améliorer l'orientation et les interfaces entre les NTC et la matrice Ag. Toutefois la faible diminution des conductivités thermiques et électriques des matériaux composites Ag/NTC est largement compensée par l'augmentation significative de la dureté de ces mêmes matériaux.

Perspectives

En plus des études complémentaires mentionnées dans le résumé des différents chapitres, de nombreuses pistes d'étude existent afin d'élaborer des matériaux composites Ag/NTC aux propriétés optimisées.

Tout d'abord, il faut rappeler que les NTC utilisés dans ce manuscrit sont des NTC multi-parois (MWNT). Or, les propriétés intrinsèques des NTC mono-paroi (SWNT) sont théoriquement très supérieures aux propriétés des MWNT. L'application des procédés mis en place dans cette thèse avec des SWNT pourrait ainsi permettre l'obtention de matériaux composites Ag/NTC avec des conductivités thermiques et électriques supérieures à celles de l'Ag. Néanmoins, l'endommagement de l'unique paroi des SWNT lors des différents procédés d'élaboration pourrait diminuer significativement ces propriétés intrinsèques. De plus, à l'échelle industrielle, il faut considérer que leur coût est bien supérieur à celui des MWNT.

L'augmentation des propriétés des matériaux composites Ag/NTC passe par l'optimisation de l'interface entre l'Ag et les NTC. Par conséquent, il serait intéressant de réaliser une fonctionnalisation covalente des NTC en amont de la mise en suspension des NTC par l'application

Conclusion générale

conjointe d'ultrasons et d'un tensioactif. En effet, l'utilisation conjointe de la fonctionnalisation covalente et non-covalente pourrait permettre d'appliquer les procédés mis en place et d'ajouter des NTC avec des groupements de surface permettant un meilleur transfert de propriétés avec l'Ag. Du point de vue de la conductivité thermique, le meilleur transfert de propriété se traduirait par une diminution de la résistance thermique d'interface et, par conséquent, par une augmentation de la conductivité thermique. Cette optimisation des interfaces est d'autant plus importante que, dans les cas de renforts nanométriques, la surface globale de contact entre la matrice et le renfort est conséquente. Toutefois, la fonctionnalisation covalente des NTC engendre une modification de la structure des NTC ce qui pourrait diminuer leurs propriétés intrinsèques.

L'optimisation des interfaces entre l'Ag et les NTC doit également se faire lors de la mise en forme des matériaux composites. Un rapport d'extrusion trop élevé peut endommager les interfaces, même optimisées, entre l'Ag et les NTC. La diminution du rapport d'extrusion et l'ajout d'étapes de tréfilage post-extrusion pourraient permettre de sauvegarder l'intégrité des interfaces mise en place.

Pour conclure, il est important de préciser que, dans le cadre de cette thèse, l'élaboration de matériaux Ag/NTC avait non seulement pour objectif d'augmenter la dureté, la conductivité thermique et la conductivité électrique de l'Ag mais aussi d'augmenter sa résistance à l'abrasion et au soudage et ceci pour l'utilisation de ces matériaux en tant que matériaux de contact Ag/NTC. Afin de juger de l'intérêt des matériaux Ag/NTC par rapport à l'Ag, des tests électriques sur des réels appareils électrotechniques (contacteurs ou disjoncteurs) doivent être réalisés. Il s'agit de travaux complémentaires qui finiront de démontrer l'apport positif des NTC pour ce type d'application.

Bibliographie

- [1] K. Pietrzak, K. Frydman, D. Wójcik-Grzybek, A. Gładki, *et al.*, « Effect of Carbon Forms on Properties of Ag-C Composites Contact Materials », *Materials Science*, vol. 24, n° 1, p. 69-74, 2018.
- [2] H. Zhang, X. Wang, Y. Li, C. Guo, *et al.*, « Preparation and characterization of silver-doped graphene-reinforced silver matrix bulk composite as a novel electrical contact material », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 2, p. 86, 2019.
- [3] F. P. Bundy et J. S. Kasper, « Hexagonal Diamond—A New Form of Carbon », *J. Chem. Phys.*, vol. 46, n° 9, p. 3437-3446, 1967.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, *et al.*, « C₆₀: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, p. 162-163, 1985.
- [5] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56-58, 1991.
- [6] M. Monthieux et V. L. Kuznetsov, « Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? », *Carbon*, vol. 44, n° 9, p. 1621-1623, 2006.
- [7] T. W. Hughes et C. R. Chambers, « Manufacture of carbon filaments », *Letters Patent No. 405 480*, 1889.
- [8] L. V. Radushkevich et V. M. Lukyanovich, « About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate », *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 26, p. 88–95, 1952.
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, *et al.*, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, 2004.
- [10] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, *et al.*, « Two-dimensional atomic crystals », *PNAS*, vol. 102, n° 30, p. 10451-10453, 2005.
- [11] A. K. Geim et K. S. Novoselov, « The rise of graphene », *Nature Mater*, vol. 6, p. 183-191, 2007.
- [12] S. Iijima et T. Ichihashi, « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *Nature*, vol. 363, n° 6430, p. 603-605, 1993.
- [13] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, *et al.*, « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », *Nature*, vol. 363, n° 6430, p. 605-607, 1993.
- [14] R. M. Reilly, « Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine », *J Nucl Med*, vol. 48, n° 7, p. 1039-1042, 2007.
- [15] N. Hamada, S. Sawada, et A. Oshiyama, « New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, n° 10, p. 1579-1581, 1992.
- [16] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, « Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀ », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 3, p. 1804-1811, 1992.
- [17] J. C. Charlier, X. Blase, et S. Roche, « Electronic and transport properties of nanotubes », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, n° 2, p. 677-732, 2007.
- [18] R. H. Telling et M. I. Heggie, « Radiation defects in graphite », *Philosophical Magazine*, vol. 87, n° 31, p. 4797-4846, 2007.
- [19] A. V. Krashenninikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, et R. M. Nieminen, « Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes », *Chemical Physics Letters*, vol. 418, n° 1, p. 132-136, 2006.
- [20] P. G. Collins, « Defects and disorder in carbon nanotubes », *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology*, vol. 2, 2010.
- [21] A. J. Stone et D. J. Wales, « Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species », *Chemical Physics Letters*, vol. 128, n° 5, p. 501-503, 1986.
- [22] A. Dergan, « Electronic and transport properties of carbon nanotubes », *University of Ljubljana, Department of physics*, 2010.
- [23] B. Chandra, J. Bhattacharjee, M. Purewal, Y. W. Son, *et al.*, « Molecular-Scale Quantum Dots from Carbon Nanotube Heterojunctions », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 4, p. 1544-1548, 2009.

Bibliographie

- [24] H. Dai, E. W. Wong, et C. M. Lieber, « Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 272, n° 5261, p. 523-526, 1996.
- [25] M. J. Biercuk, S. Ilani, C. M. Marcus, et P. L. McEuen, « Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes », in *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, A. Jorio, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 455-493.
- [26] J. Kong, E. Yenilmez, T. W. Tombler, W. Kim, *et al.*, « Quantum Interference and Ballistic Transmission in Nanotube Electron Waveguides », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n° 10, p. 106801, 2001.
- [27] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, et W. A. de Heer, « Carbon Nanotube Quantum Resistors », *Science*, vol. 280, n° 5370, p. 1744-1746, 1998.
- [28] A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, J.-M. Bonard, *et al.*, « Aharonov–Bohm oscillations in carbon nanotubes », *Nature*, vol. 397, n° 6721, p. 673-675, 1999.
- [29] C. Schönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, *et al.*, « Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes », *Appl Phys A*, vol. 69, n° 3, p. 283-295, 1999.
- [30] A. Naeemi et J. D. Meindl, « Compact physical models for multiwall carbon-nanotube interconnects », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, n° 5, p. 338-340, 2006.
- [31] H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, *et al.*, « Multichannel Ballistic Transport in Multiwall Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 8, p. 086601, 2005.
- [32] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, *et al.*, « Electrical conductivity of individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 382, n° 6586, p. 54-56, 1996.
- [33] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, *et al.*, « Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature », *Nano Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 96-100, 2006.
- [34] A. M. Marconnet, M. A. Panzer, et K. E. Goodson, « Thermal conduction phenomena in carbon nanotubes and related nanostructured materials », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, n° 3, p. 1295-1326, 2013.
- [35] Z. Han et A. Fina, « Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n° 7, p. 914-944, 2011.
- [36] A. A. Balandin, « Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials », *Nature Materials*, vol. 10, n° 8, p. 569-581, 2011.
- [37] S. Berber, Y. K. Kwon, et D. Tománek, « Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 20, p. 4613-4616, 2000.
- [38] J. Che, T. Çağın, et W. A. Goddard, « Thermal conductivity of carbon nanotubes », *Nanotechnology*, vol. 11, n° 2, p. 65–69, 2000.
- [39] L. Lindsay, D. A. Broido, et N. Mingo, « Lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: Beyond the relaxation time approximation and phonon-phonon scattering selection rules », *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 12, p. 125407, 2009.
- [40] M. A. Osman et D. Srivastava, « Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes », *Nanotechnology*, vol. 12, n° 1, p. 21-24, 2001.
- [41] S. Maruyama, « A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of a Finite Length Single-Walled Carbon Nanotube », *Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 7, n° 1, p. 41-50, 2003.
- [42] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, et P. L. McEuen, « Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n° 21, p. 215502, 2001.
- [43] J. Hone, M. C. Llaguno, M. J. Biercuk, A. T. Johnson, *et al.*, « Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials », *Appl Phys A*, vol. 74, n° 3, p. 339-343, 2002.
- [44] A. E. Aliev, M. H. Lima, E. M. Silverman, et R. H. Baughman, « Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: radiation losses and quenching of phonon modes », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 3, p. 035709, 2009.
- [45] D. J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. F. Yoon, *et al.*, « Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 16, p. 165440, 2002.
- [46] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, *et al.*, « Mechanical and physical properties on carbon nanotube », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, n° 7, p. 1153-1158, 2000.
- [47] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, *et al.*, « Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain », *Nature*, vol. 389, n° 6651, p. 582-584, 1997.
- [48] M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, et R. S. Ruoff, « Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 24, p. 5552-5555, 2000.

Bibliographie

- [49] W. Shen, B. Jiang, B. S. Han, et S. Xie, « Investigation of the Radial Compression of Carbon Nanotubes with a Scanning Probe Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 16, p. 3634-3637, 2000.
- [50] Z. L. Wang, R. P. Gao, P. Poncharal, W. A. de Heer, *et al.*, « Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes and nanowires », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 16, n° 1, p. 3-10, 2001.
- [51] E. W. Wong, P. E. Sheehan, et C. M. Lieber, « Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes », *Science*, vol. 277, n° 5334, p. 1971-1975, 1997.
- [52] J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A. D. Briggs, *et al.*, « Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes », *Advanced Materials*, vol. 11, n° 2, p. 161-165, 1999.
- [53] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, et J. M. Gibson, « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 381, n° 6584, p. 678-680, 1996.
- [54] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, *et al.*, « Young's modulus of single-walled nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 20, p. 14013-14019, 1998.
- [55] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, *et al.*, « Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 334, n° 1, p. 173-178, 2002.
- [56] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, et J. Bernholc, « Structural flexibility of carbon nanotubes », *J. Chem. Phys.*, vol. 104, n° 5, p. 2089-2092, 1996.
- [57] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, et J. Bernholc, « Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, n° 14, p. 2511-2514, 1996.
- [58] M. F. Yu, T. Kowalewski, et R. S. Ruoff, « Investigation of the Radial Deformability of Individual Carbon Nanotubes under Controlled Indentation Force », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 7, p. 1456-1459, 2000.
- [59] Y. H. Yang et W. Z. Li, « Radial elasticity of single-walled carbon nanotube measured by atomic force microscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 4, p. 041901, 2011.
- [60] M. Minary-Jolandan et M. F. Yu, « Reversible radial deformation up to the complete flattening of carbon nanotubes in nanoindentation », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n° 7, p. 073516, 2008.
- [61] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, *et al.*, « Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization », *Chemical Physics Letters*, vol. 243, n° 1, p. 49-54, 1995.
- [62] R. L. Vander Wal, G. M. Berger, et T. M. Ticich, « Carbon nanotube synthesis in a flame using laser ablation for in situ catalyst generation », *Appl Phys A*, vol. 77, n° 7, p. 885-889, 2003.
- [63] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, *et al.*, « Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 273, n° 5274, p. 483-487, 1996.
- [64] M. Yudasaka, F. Kokai, K. Takahashi, R. Yamada, *et al.*, « Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes: Comparison of CO₂ Laser Ablation and Nd:YAG Laser Ablation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 18, p. 3576-3581, 1999.
- [65] E. T. Thostenson, Z. Ren, et T.-W. Chou, « Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review », *Composites Science and Technology*, vol. 61, n° 13, p. 1899-1912, 2001.
- [66] R. Chavan, U. Desai, P. Mhatre, et R. Chinchole, « A review : Carbon Nanotubes », *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, vol. 13, n° 1, 2012.
- [67] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, et J. G. Santiesteban, « Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, n° 6, p. 657-659, 1993.
- [68] M. G. Donato, S. Galvagno, M. Lanza, G. Messina, *et al.*, « Influence of Carbon Source and Fe-Catalyst Support on the Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, n° 6, p. 3815-3823, 2009.
- [69] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, *et al.*, « Fe-catalyzed carbon nanotube formation », *Carbon*, vol. 34, n° 10, p. 1249-1257, 1996.
- [70] J. Sengupta et C. Jacob, « The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition », *J Nanopart Res*, vol. 12, n° 2, p. 457-465, 2010.
- [71] Y. M. Shyu et F. C. N. Hong, « Low-temperature growth and field emission of aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 72, n° 2, p. 223-227, 2001.
- [72] G. Wang, H. Wang, Z. Tang, W. Li, *et al.*, « Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al₂O₃ catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, n° 1, p. 142-151, 2009.

Bibliographie

- [73] V. K. Varadan et J. Xie, « Large-scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes by microwave CVD », *Smart Mater. Struct.*, vol. 11, n° 4, p. 610-616, 2002.
- [74] R. Xue, Z. Sun, L. Su, et X. Zhang, « Large-scale Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using a Co-based Catalyst from Layered Double Hydroxides », *Catal Lett*, vol. 135, n° 3, p. 312-320, 2010.
- [75] M. D. Yadav, A. W. Patwardhan, J. B. Joshi, et K. Dasgupta, « Selective synthesis of metallic and semi-conducting single-walled carbon nanotube by floating catalyst chemical vapour deposition », *Diamond and Related Materials*, vol. 97, p. 107432, 2019.
- [76] M. Cheng, B. W. Wang, P. X. Hou, J. C. Li, *et al.*, « Selective growth of semiconducting single-wall carbon nanotubes using SiC as a catalyst », *Carbon*, vol. 135, p. 195-201, 2018.
- [77] X. Wang, M. He, et F. Ding, « Chirality-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes—From mechanistic studies toward experimental realization », *Materials Today*, vol. 21, n° 8, p. 845-860, 2018.
- [78] K. Koziol, B. O. Boskovic, et N. Yahya, « Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method », *Carbon and Oxide Nanostructures*, vol. 5, p. 23-49, 2010.
- [79] J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, *et al.*, « Gas-Phase Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 5, p. 1361-1366, 2000.
- [80] E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, *et al.*, « Purification of single-wall carbon nanotubes by using ultrafine gold particles », *Chemical Physics Letters*, vol. 321, n° 3, p. 297-301, 2000.
- [81] S. C. Tsang, P. J. F. Harris, et M. L. H. Green, « Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide », *Nature*, vol. 362, n° 6420, p. 520-522, 1993.
- [82] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, et K. Tanigaki, « Purification of nanotubes », *Nature*, vol. 367, n° 6463, p. 519-519, 1994.
- [83] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, *et al.*, « Purification des nanotubes de carbone monofeuillets », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Astronomy*, vol. 327, n° 9, p. 925-931, 1999.
- [84] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, *et al.*, « Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 46, n° 6, p. 833-840, 2008.
- [85] K. Domagala, M. Borlaf, J. Traber, D. Kata, *et al.*, « Purification and functionalisation of multi-walled carbon nanotubes », *Materials Letters*, vol. 253, p. 272-275, 2019.
- [86] P. X. Hou, S. Bai, Q. H. Yang, C. Liu, *et al.*, « Multi-step purification of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 40, n° 1, p. 81-85, 2002.
- [87] M. S. Y. Tang, E. P. Ng, J. C. Juan, C. W. Ooi, *et al.*, « Metallic and semiconducting carbon nanotubes separation using an aqueous two-phase separation technique: a review », *Nanotechnology*, vol. 27, n° 33, p. 332002, 2016.
- [88] R. Krupke, F. Hennrich, M. M. Kappes, et H. v. Löhneysen, « Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 8, p. 1395-1399, 2004.
- [89] R. Krupke et F. Hennrich, « Separation Techniques for Carbon Nanotubes », *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, n° 3, p. 111-116, 2005.
- [90] R. Krupke, S. Linden, M. Rapp, et F. Hennrich, « Thin Films of Metallic Carbon Nanotubes Prepared by Dielectrophoresis », *Advanced Materials*, vol. 18, n° 11, p. 1468-1470, 2006.
- [91] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, *et al.*, « Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation », *Nature Nanotech.*, vol. 1, n° 1, p. 60-65, 2006.
- [92] W. Z. Wang, A. S. Mahasin, P. Q. Gao, K. H. Lim, *et al.*, « Mild Bromination-Assisted Density-Gradient Ultracentrifugation to Sort Single-Walled Carbon Nanotubes by Metallicity », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 43, p. 23027-23035, 2012.
- [93] S. Ghosh, S. M. Bachilo, et R. B. Weisman, « Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, n° 6, p. 443-450, 2010.
- [94] Y. Maeda, K. Komoriya, K. Sode, M. Kanda, *et al.*, « Separation of metallic single-walled carbon nanotubes using various amines », *physica status solidi (b)*, vol. 247, n° 11-12, p. 2641-2644, 2010.
- [95] X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, et M. Zheng, « DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes », *Nature*, vol. 460, n° 7252, p. 250-253, 2009.

Bibliographie

- [96] S. Y. Ju, J. Doll, I. Sharma, et F. Papadimitrakopoulos, « Selection of carbon nanotubes with specific chiralities using helical assemblies of flavin mononucleotide », *Nature Nanotechnology*, vol. 3, n° 6, p. 356-362, 2008.
- [97] M. S. Y. Tang, P. L. Show, Y. K. Lin, K. L. Woon, *et al.*, « Separation of single-walled carbon nanotubes using aqueous two-phase system », *Separation and Purification Technology*, vol. 125, p. 136-141, 2014.
- [98] C. Y. Khripin, J. A. Fagan, et M. Zheng, « Spontaneous Partition of Carbon Nanotubes in Polymer-Modified Aqueous Phases », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 18, p. 6822-6825, 2013.
- [99] N. K. Subbaiyan, S. Cambré, A. N. G. Parra-Vasquez, E. H. Hároz, *et al.*, « Role of Surfactants and Salt in Aqueous Two-Phase Separation of Carbon Nanotubes toward Simple Chirality Isolation », *ACS Nano*, vol. 8, n° 2, p. 1619-1628, 2014.
- [100] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, et J. K. Kim, « Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n° 10, p. 1345-1367, 2010.
- [101] L. Vanyorek, R. Meszaros, et S. Barany, « Surface and electro-surface characterization of surface-oxidized multi-walled N-doped carbon nanotubes », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 448, p. 140-146, 2014.
- [102] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, *et al.*, « Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 16, p. 3712-3718, 2003.
- [103] Y. Miyata, Y. Maniwa, et H. Kataura, « Selective Oxidation of Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Hydrogen Peroxide », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 1, p. 25-29, 2006.
- [104] R. Marega, G. Accorsi, M. Meneghetti, A. Parisini, *et al.*, « Cap removal and shortening of double-walled and very-thin multi-walled carbon nanotubes under mild oxidative conditions », *Carbon*, vol. 47, n° 3, p. 675-682, 2009.
- [105] E. Garrido, F. Cansell, et M. Lamirand, « Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques », *thèse, Université de Bordeaux*, 2010.
- [106] K. J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng, E. L. Flor, *et al.*, « Controlled Oxidative Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 5, p. 1541-1547, 2005.
- [107] O. Byl, J. Liu, et J. T. Yates, « Etching of Carbon Nanotubes by Ozone : A Surface Area Study », *Langmuir*, vol. 21, n° 9, p. 4200-4204, 2005.
- [108] W. Xia, C. Jin, S. Kundu, et M. Muhler, « A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor », *Carbon*, vol. 47, n° 3, p. 919-922, 2009.
- [109] A. Felten, C. Bittencourt, J. J. Pireaux, G. Van Lier, *et al.*, « Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O₂, NH₃, and CF₄ treatments », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 7, p. 074308, 2005.
- [110] X.-Y. Yu, T. Luo, Y. X. Zhang, Y. Jia, *et al.*, « Adsorption of Lead(II) on O₂-Plasma-Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes: Thermodynamics, Kinetics, and Desorption », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, n° 7, p. 2585-2593, 2011.
- [111] M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, F. Pourfayaz, *et al.*, « Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment », *Carbon*, vol. 48, n° 5, p. 1369-1379, 2010.
- [112] Z. Jiang, X. Yu, Z. Jiang, Y. Meng, *et al.*, « Synthesis of monodispersed Pt nanoparticles on plasma processed carbon nanotubes for methanol electro-oxidation reaction », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 37, p. 6720-6726, 2009.
- [113] T. Xu, J. Yang, J. Liu, et Q. Fu, « Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 22, p. 8945-8951, 2007.
- [114] A. Hirsch, « Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, n° 11, p. 1853-1859, 2002.
- [115] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *et al.*, « Fluorination of single-wall carbon nanotubes », *Chemical Physics Letters*, vol. 296, n° 1, p. 188-194, 1998.
- [116] Z. Gu, H. Peng, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *et al.*, « Cutting Single-Wall Carbon Nanotubes through Fluorination », *Nano Lett.*, vol. 2, n° 9, p. 1009-1013, 2002.

Bibliographie

- [117] Y. Li, X. Wu, C. Liu, S. Wang, *et al.*, « Fluorinated multi-walled carbon nanotubes as cathode materials of lithium and sodium primary batteries: effect of graphitization of carbon nanotubes », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 12, p. 7128-7137, 2019.
- [118] J. L. Stevens, A. Y. Huang, H. Peng, I. W. Chiang, *et al.*, « Sidewall Amino-Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes through Fluorination and Subsequent Reactions with Terminal Diamines », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 3, p. 331-336, 2003.
- [119] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, *et al.*, « Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 48, p. 14893-14900, 2003.
- [120] E. Unger, A. Graham, F. Kreupl, M. Liebau, *et al.*, « Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification », *Current Applied Physics*, vol. 2, n° 2, p. 107-111, 2002.
- [121] K. S. Kim, D. J. Bae, J. R. Kim, K. A. Park, *et al.*, « Modification of Electronic Structures of a Carbon Nanotube by Hydrogen Functionalization », *Advanced Materials*, vol. 14, n° 24, p. 1818-1821, 2002.
- [122] O. S. Zueva, O. N. Makshakova, B. Z. Idiyatullin, D. A. Faizullin, *et al.*, « Structure and properties of aqueous dispersions of sodium dodecyl sulfate with carbon nanotubes », *Russian Chemical Bulletin*, vol. 65, n° 5, p. 1208-1215, 2016.
- [123] E. Ramos, W. A. Pardo, M. Mir, et J. Samitier, « Dependence of carbon nanotubes dispersion kinetics on surfactants », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 13, p. 135702, 2017.
- [124] K. Yurekli, C. A. Mitchell, et R. Krishnamoorti, « Small-Angle Neutron Scattering from Surfactant-Assisted Aqueous Dispersions of Carbon Nanotubes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 32, p. 9902-9903, 2004.
- [125] O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, *et al.*, « Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 48, p. 13357-13367, 2003.
- [126] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, *et al.*, « Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 300, n° 5620, p. 775-778, 2003.
- [127] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, et F. Lockwood, « Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids », *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 24, n° 1, p. 1-41, janv. 2003.
- [128] K. S. Suslick, « Sonochemistry », *Science*, vol. 247, n° 4949, p. 1439-1445, 1990.
- [129] N. Grossiord, O. Regev, J. Loos, J. Meuldijk, *et al.*, « Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV-Visible Spectroscopy », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 16, p. 5135-5139, 2005.
- [130] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, *et al.*, « Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound », *Carbon*, vol. 34, n° 6, p. 814-816, 1996.
- [131] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, *et al.*, « Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration », *Chemical Physics Letters*, vol. 282, n° 5, p. 429-434, 1998.
- [132] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, *et al.*, « Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 297, n° 5581, p. 593-596, 2002.
- [133] M. J. Assael, I. N. Metaxa, J. Arvanitidis, D. Christofilos, *et al.*, « Thermal Conductivity Enhancement in Aqueous Suspensions of Carbon Multi-Walled and Double-Walled Nanotubes in the Presence of Two Different Dispersants », *Int J Thermophys*, vol. 26, n° 3, p. 647-664, 2005.
- [134] B. Krause, M. Mende, P. Pötschke, et G. Petzold, « Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time », *Carbon*, vol. 48, n° 10, p. 2746-2754, 2010.
- [135] Q. Li, Y. Ma, C. Mao, et C. Wu, « Grafting modification and structural degradation of multi-walled carbon nanotubes under the effect of ultrasonics sonochemistry », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 16, n° 6, p. 752-757, 2009.
- [136] Q. Cheng, S. Debnath, E. Grogan, et H. J. Byrne, « Ultrasound-Assisted SWNTs Dispersion: Effects of Sonication Parameters and Solvent Properties », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 19, p. 8821-8827, 2010.
- [137] Z. Wu et S. Mitra, « Length reduction of multi-walled carbon nanotubes via high energy ultrasonication and its effect on their dispersibility », *J Nanopart Res*, vol. 16, n° 8, p. 2563, 2014.

Bibliographie

- [138]S. Javadian, A. Motae, M. Sharifi, H. Aghdastinat, *et al.*, « Dispersion stability of multi-walled carbon nanotubes in cationic surfactant mixtures », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 531, p. 141-149, 2017.
- [139]J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, et J. Loos, « Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution », *Carbon*, vol. 45, n° 3, p. 618-623, 2007.
- [140]S. A. Ntim, O. Sae-Khow, C. Desai, F. A. Witzmann, *et al.*, « Size dependent aqueous dispersibility of carboxylated multiwall carbon nanotubes », *J. Environ. Monit.*, vol. 14, n° 10, p. 2772-2779, 2012.
- [141]J. Rausch, R.-C. Zhuang, et E. Mäder, « Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, n° 9, p. 1038-1046, 2010.
- [142]E. A. Zakharychev, M. A. Kabina, E. N. Razov, et L. L. Semenycheva, « A study of the stability of aqueous suspensions of functionalized carbon nanotubes », *Colloid J*, vol. 78, n° 5, p. 602-607, 2016.
- [143]Y. Bai, F. Wu, D. Lin, et B. Xing, « Aqueous stabilization of carbon nanotubes: effects of surface oxidization and solution chemistry », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 21, n° 6, p. 4358-4365, 2014.
- [144]P. C. Ma, N. A. Siddiqui, E. Mäder, et J. K. Kim, « Correlation between electrokinetic potential, dispersibility, surface chemistry and energy of carbon nanotubes », *Composites Science and Technology*, vol. 71, n° 14, p. 1644-1651, 2011.
- [145]T. P. Teng, Y. B. Fang, Y. C. Hsu, et L. Lin, « Evaluating Stability of Aqueous Multiwalled Carbon Nanotube Nanofluids by Using Different Stabilizers », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, 2014.
- [146]L. Jiang, L. Gao, et J. Sun, « Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 260, n° 1, p. 89-94, 2003.
- [147]J. F. Silvain, J. M. Heintz, et A. Veillere, « Matériaux composites à matrices métalliques », *Techniques de l'ingénieur*, 2018.
- [148]I. Karakaya et W. T. Thompson, « The Ag-C (Silver-Carbon) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 9, n° 3, p. 226-227, 1988.
- [149]S. R. Bakshi, D. Lahiri, et A. Agarwal, « Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review », *International Materials Reviews*, vol. 55, n° 1, p. 41-64, 2010.
- [150]Y. Feng et H. Yuan, « Electroless plating of carbon nanotubes with silver », *Journal of Materials Science*, vol. 39, n° 9, p. 3241-3243, 2004.
- [151]A. K. Shukla, N. Nayan, S. V. S. N. Murty, S. C. Sharma, *et al.*, « Processing of copper-carbon nanotube composites by vacuum hot pressing technique », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 560, p. 365-371, 2013.
- [152]A. K. Shukla, N. Nayan, S. V. S. N. Murty, K. Mondal, *et al.*, « Processing copper-carbon nanotube composite powders by high energy milling », *Materials Characterization*, vol. 84, p. 58-66, 2013.
- [153]K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, et S. H. Hong, « Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 430, n° 1, p. 27-33, 2006.
- [154]K. Chu, Q. Wu, C. Jia, X. Liang, *et al.*, « Fabrication and effective thermal conductivity of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites for heat sink applications », *Composites Science and Technology*, vol. 70, n° 2, p. 298-304, 2010.
- [155]B. Cheng, R. Bao, J. Yi, C. Li, *et al.*, « Interface optimization of CNT/Cu composite by forming TiC nanoprecipitation and low interface energy structure via spark plasma sintering », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 722, p. 852-858, 2017.
- [156]P. Yang, X. You, J. Yi, D. Fang, *et al.*, « Simultaneous achievement of high strength, excellent ductility, and good electrical conductivity in carbon nanotube/copper composites », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 752, p. 431-439, 2018.
- [157]F. Housaer, A. Legris, et F. Beclin, « Elaboration et caractérisation de composites Aluminium/Nanotubes de Carbone obtenus par métallurgie des poudres », *thèse, Lille 1*, 2015.
- [158]X. Wang, B. Guo, S. Ni, J. Yi, *et al.*, « Acquiring well balanced strength and ductility of Cu/CNTs composites with uniform dispersion of CNTs and strong interfacial bonding », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 733, p. 144-152, 2018.
- [159]J. Li, Y. Li, H. He, et F. Wang, « Preparation and Characterization of solution-processed MWCNT/Ag matrix composite films », *16th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, p. 1010-1013, 2015.

Bibliographie

- [160]S. Cho, K. Kikuchi, et A. Kawasaki, « On the role of amorphous intergranular and interfacial layers in the thermal conductivity of a multi-walled carbon nanotube–copper matrix composite », *Acta Materialia*, vol. 60, n° 2, p. 726-736, 2012.
- [161]P. Yang, X. You, J. Yi, D. Fang, *et al.*, « Influence of dispersion state of carbon nanotubes on electrical conductivity of copper matrix composites », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 752, p. 376-380, 2018.
- [162]S. Cho, K. Kikuchi, T. Miyazaki, K. Takagi, *et al.*, « Multiwalled carbon nanotubes as a contributing reinforcement phase for the improvement of thermal conductivity in copper matrix composites », *Scripta Materialia*, vol. 63, n° 4, p. 375-378, 2010.
- [163]M. Uysal, R. Karslioglu, A. Alp, et H. Akbulut, « Nanostructured core–shell Ni deposition on SiC particles by alkaline electroless coating », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 24, p. 10601-10606, 2011.
- [164]J. N. Pang, S. W. Jiang, H. Lin, et Z. Q. Wang, « Significance of sensitization process in electroless deposition of Ni on nanosized Al₂O₃ powders », *Ceramics International*, vol. 42, n° 3, p. 4491-4497, 2016.
- [165]B. D. Barker, « Electroless deposition of metals », *Surface Technology*, vol. 12, n° 1, p. 77-88, 1981.
- [166]L. M. Ang, T. S. A. Hor, G. Q. Xu, C. H. Tung, *et al.*, « Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel », *Carbon*, vol. 38, n° 3, p. 363-372, 2000.
- [167]F. Z. Kong, X. B. Zhang, W. Q. Xiong, F. Liu, *et al.*, « Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method », *Surface and Coatings Technology*, vol. 155, n° 1, p. 33-36, 2002.
- [168]Q. Li, S. Fan, W. Han, C. Sun, *et al.*, « Coating of carbon nanotube with nickel by electroless plating method », *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, vol. 36, n° 4 B, p. L501-L503, 1997.
- [169]F. Wang, S. Arai, et M. Endo, « Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process », *Electrochemistry Communications*, vol. 6, n° 10, p. 1042-1044, 2004.
- [170]A. A. Sahraei, H. N. Saeed, A. Fathi, M. Baniassadi, *et al.*, « Formation of homogenous copper film on MWCNTs by an efficient electroless deposition process », *Science and Engineering of Composite Materials*, vol. 24, n° 3, 2017.
- [171]S. Arai et J. Fujii, « Electroless Deposition of Silver on Multiwalled Carbon Nanotubes Using Iodide Bath », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 8, p. D506, 2011.
- [172]M. Lis, A. Wrona, J. Mazur, C. Dupont, *et al.*, « Fabrication And Properties Of Silver Based Multiwall Carbon Nanotube Composite Prepared By Spark Plasma Sintering Method », *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 60, n° 2, p. 1351-1355, 2015.
- [173]Y. X. You, Y. Ye, Y. J. Su, Q. Z. Tang, *et al.*, « Preparation and Field Emission Properties of Ag-CNTs by Electroless Plating », *AMR*, vol. 148-149, p. 983-986, 2010.
- [174]C. S. Wu, C. Y. Lee, J. K. Chen, S. W. Kuo, *et al.*, « Microwave-assisted Electroless Deposition of Silver Nanoparticles onto Multiwalled Carbon Nanotubes », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, p. 10, 2012.
- [175]Q. Zhao, M. Xie, Y. Liu, et J. Yi, « Improved electroless plating method through ultrasonic spray atomization for depositing silver nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes », *Applied Surface Science*, vol. 409, n° Supplement C, p. 164-168, 2017.
- [176]W. M. Daoush, B. K. Lim, D. H. Nam, et S. H. Hong, « Microstructure and mechanical properties of CNT/Ag nanocomposites fabricated by spark plasma sintering », *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 9, n° 6, p. 588-596, 2014.
- [177]Q. Zhao, S. Tan, M. Xie, Y. Liu, *et al.*, « A study on the CNTs-Ag composites prepared based on spark plasma sintering and improved electroless plating assisted by ultrasonic spray atomization », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 737, p. 31-38, 2018.
- [178]W. M. Daoush, B. K. Lim, C. B. Mo, D. H. Nam, *et al.*, « Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 513-514, p. 247-253, 2009.
- [179]H. Wang, Z.-H. Zhang, Z.-Y. Hu, Q. Song, *et al.*, « Improvement of interfacial interaction and mechanical properties in copper matrix composites reinforced with copper coated carbon nanotubes », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 715, p. 163-173, 2018.
- [180]X. Chen, J. Tao, J. Yi, Y. Liu, *et al.*, « Enhancing the strength of carbon nanotubes reinforced copper matrix composites by optimizing the interface structure and dispersion uniformity », *Diamond and Related Materials*, vol. 88, p. 74-84, 2018.

Bibliographie

- [181]Z. Zhu, M. Li, Q. Xiao, et Y. Zhang, « Properties of Carbon Nanotubes (CNTs) Reinforced Copper Matrix Composites by Ultrasonic Welding », *Advances in Materials Processing*, p. 145-156, 2018.
- [182]S. I. Cha, K. T. Kim, S. N. Arshad, C. B. Mo, *et al.*, « Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing », *Advanced Materials*, vol. 17, n° 11, p. 1377-1381, 2005.
- [183]K. T. Kim, S. I. Cha, et S. H. Hong, « Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 449-451, p. 46-50, 2007.
- [184]S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, *et al.*, « Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process », *Scripta Materialia*, vol. 53, n° 7, p. 793-797, 2005.
- [185]S. H. Baik, B. S. Lim, S. J. Ryu, D. H. Choi, *et al.*, « Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotubes in Copper-Matrix Nanocomposites », *Solid State Phenomena*, vol. 120, p. 285-288, févr. 2007.
- [186]K. T. Kim, S. I. Cha, T. Gemming, J. Eckert, *et al.*, « The Role of Interfacial Oxygen Atoms in the Enhanced Mechanical Properties of Carbon-Nanotube-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites », *Small*, vol. 4, n° 11, p. 1936-1940, 2008.
- [187]F. A. Khalid, M. Bashir, et S. N. Arshad, « Synthesis and characterisation of carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites », *International Journal of Nanoparticles*, vol. 1, n° 2, p. 164, 2008.
- [188]K. T. Kim, J. Eckert, S. B. Menzel, T. Gemming, *et al.*, « Grain refinement assisted strengthening of carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 12, p. 121901, 2008.
- [189]K. T. Kim, J. Eckert, G. Liu, J. M. Park, *et al.*, « Influence of embedded-carbon nanotubes on the thermal properties of copper matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing », *Scripta Materialia*, vol. 64, n° 2, p. 181-184, 2011.
- [190]R. Vignesh Babu et S. Kanagaraj, « Thermal, electrical and mechanical characterization of microwave sintered Copper/carbon nanotubes (CNT) composites against sintering duration, CNT diameter and its concentration », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 258, p. 296-309, 2018.
- [191]B. Duan, Y. Zhou, D. Wang, et Y. Zhao, « Effect of CNTs content on the microstructures and properties of CNTs/Cu composite by microwave sintering », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 771, p. 498-504, 2019.
- [192]P. C. Tsai, Y. R. Jeng, J. T. Lee, I. Stachiv, *et al.*, « Effects of carbon nanotube reinforcement and grain size refinement mechanical properties and wear behaviors of carbon nanotube/copper composites », *Diamond and Related Materials*, vol. 74, p. 197-204, 2017.
- [193]M. Lal, S. K. Singhal, I. Sharma, et R. B. Mathur, « An alternative improved method for the homogeneous dispersion of CNTs in Cu matrix for the fabrication of Cu/CNTs composites », *Appl Nanosci*, vol. 3, n° 1, p. 29-35, 2013.
- [194]K. S. Kim, B. G. Park, H. Kim, H. S. Lee, *et al.*, « Fabrication of Ag-MWNT nanocomposite paste for high-power LED package », *Current Applied Physics*, vol. 15, p. S36-S41, 2015.
- [195]H. Pal, V. Sharma, R. Kumar, et N. Thakur, « Facile Synthesis and Electrical Conductivity of Carbon Nanotube Reinforced Nanosilver Composite », *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 67, n° 12, p. 679-684, 2012.
- [196]H. Pal, V. Sharma, et M. Sharma, « Thermal expansion behavior of CNT/Ag nanocomposite », *IJMR*, vol. 105, n° 6, p. 566-570, 2014.
- [197]H. Pal, V. Sharma, et M. Sharma, « Influence of functionalization on mechanical and electrical properties of carbon nanotube-based silver composites », *Philosophical Magazine*, vol. 94, n° 13, p. 1478-1492, 2014.
- [198]H. Pal et V. Sharma, « Effect of sintering on mechanical and electrical properties of carbon nanotube based silver nanocomposites », *Indian J Phys*, vol. 89, n° 3, p. 217-224, 2015.
- [199]M. Sharma, H. Pal, et V. Sharma, « Thermal expansion of multiwall carbon nanotube reinforced nanocrystalline silver matrix composite », *AIP Conference Proceedings*, vol. 1591, n° 1, p. 374-376, 2014.
- [200]H. Pal et V. Sharma, « Thermal conductivity of carbon nanotube-silver composite », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, n° 1, p. 154-161, 2015.

Bibliographie

- [201]H. Kwon, C. R. Bradbury, et M. Leparoux, « Fabrication of Functionally Graded Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Matrix Composite », *Advanced Engineering Materials*, vol. 13, n° 4, p. 325-329, 2011.
- [202]H. Kwon et M. Leparoux, « Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 41, p. 415701, 2012.
- [203]R. Saito, A. Grüneis, G. G. Samsonidze, V. W. Brar, *et al.*, « Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes », *New J. Phys.*, vol. 5, p. 157, 2003.
- [204]M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, et A. Jorio, « Raman spectroscopy of carbon nanotubes », *Physics Reports*, vol. 409, n° 2, p. 47-99, 2005.
- [205]P. Düngen, M. Prenzel, C. V. Stappen, N. Pfänder, *et al.*, « Investigation of Different Pre-Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy », *Materials Sciences and Applications*, vol. 8, n° 8, p. 628-641, 2017.
- [206]A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, *et al.*, « Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information », *Carbon*, vol. 43, n° 8, p. 1731-1742, 2005.
- [207]J. M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, et G. Chollon, « Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques », *Carbon*, vol. 44, n° 9, p. 1833-1844, 2006.
- [208]H. M. van der Kooij, G. T. van de Kerkhof, et J. Sprakel, « A mechanistic view of drying suspension droplets », *Soft Matter*, vol. 12, n° 11, p. 2858-2867, 2016.
- [209]R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, *et al.*, « Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 328, n° 2, p. 421-428, 2008.
- [210]C. Chen, B. Liang, A. Ogino, X. Wang, *et al.*, « Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 18, p. 7659-7665, 2009.
- [211]K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, et D. Howard Fairbrother, « Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces », *Anal Bioanal Chem*, vol. 396, n° 3, p. 1003-1014, 2010.
- [212]H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, *et al.*, « Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration », *Chemical Physics Letters*, vol. 345, n° 1, p. 25-28, 2001.
- [213]L. M. Sun, F. Meunier, N. Brodu, et M.-H. Manero, « Adsorption - Aspects théoriques », p. 24, 2016.
- [214]L. Jiang, G. Fan, Z. Li, X. Kai, *et al.*, « An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder », *Carbon*, vol. 49, n° 6, p. 1965-1971, 2011.
- [215]A. Madeira, M. Trégué-Delapierre, et I. Goldthorpe, « Amélioration des performances d'électrodes conductrices et transparentes en modifiant le design de nanofils d'argent », *thèse, Université de Bordeaux*, 2018.
- [216]P. S. Mdluli, N. M. Sosibo, P. N. Mashazi, T. Nyokong, *et al.*, « Selective adsorption of PVP on the surface of silver nanoparticles: A molecular dynamics study », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1004, n° 1, p. 131-137, 2011.
- [217]Z. Grbavcic, Z. Arsenijević, et R. Garic-Grulovic, « Drying of suspension and pastes in fluidized bed of inert particles », *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 65, n° 12, p. 963-974, 2000.
- [218]A. Dusanter, K. Saleh, et P. Guigon, « Formulation of Highly Concentrated Suspensions for Spray Drying in a Fluidized Bed », *KONA*, vol. 26, n° 0, p. 215-226, 2008.
- [219]G. Guo, W. Gan, J. Luo, F. Xiang, *et al.*, « Preparation and dispersive mechanism of highly dispersive ultrafine silver powder », *Applied Surface Science*, vol. 256, n° 22, p. 6683-6687, 2010.
- [220]S. Wu et S. Meng, « Preparation of ultrafine silver powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCI », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 89, n° 2, p. 423-427, 2005.
- [221]S. Gu, W. Wang, H. Wang, F. Tan, *et al.*, « Effect of aqueous ammonia addition on the morphology and size of silver particles reduced by ascorbic acid », *Powder Technology*, vol. 233, p. 91-95, 2013.
- [222]B. Thomas et J. F. Silvain, « Matériaux composites Argent/Carbone à propriétés thermiques adaptatives », *thèse, Université de Bordeaux*, 2019.
- [223]H. Imai, H. Nakamura, et T. Fukuyo, « Anisotropic Growth of Silver Crystals with Ethylenediamine Tetraacetate and Formation of Planar and Stacked Wires », *Crystal Growth & Design*, vol. 5, n° 3, p. 1073-1077, 2005.

Bibliographie

- [224]J. Fang, H. You, P. Kong, Y. Yi, *et al.*, « Dendritic Silver Nanostructure Growth and Evolution in Replacement Reaction », *Crystal Growth & Design*, vol. 7, n° 5, p. 864-867, 2007.
- [225]E. Ben-Jacob et P. Garik, « The formation of patterns in non-equilibrium growth », *Nature*, vol. 343, n° 6258, p. 523-530, 1990.
- [226]N. Chamroune et J. F. Silvain, « Matériaux composites Aluminium/Carbone : architecture spécifique et propriétés thermiques adaptatives », *thèse, Université de Bordeaux*, 2018.
- [227]C. Azina, J. F. Silvain, et Y. Lu, « Optimisation de multi-matériaux à base de diamant pour la gestion thermique », *thèse, Université de Bordeaux*, 2017.
- [228]G. Lacombe, J. F. Silvain, et J. M. Heintz, « Rôle des paramètres d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques de matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres : études théoriques et expérimentales », *thèse, Université de Bordeaux*, 2011.
- [229]C. Vincent, J. F. Silvain, J. M. Heintz, et N. Chandra, « Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, n° 3, p. 499-504, 2012.
- [230]F. J. Humphreys et M. Hatherly, « Recrystallization and related annealing phenomena », *Elsevier*, 2004.
- [231]C. W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, et H. Gleiter, « Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance », *Journal of Applied Physics*, vol. 81, n° 10, p. 6692-6699, 1997.
- [232]C. W. Nan, X. P. Li, et R. Birringer, « Inverse problem for composites with imperfect interface: Determination of interfacial thermal resistance, thermal conductivity of constituents, and microstructural parameters », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, n° 4, p. 848-854, 2000.
- [233]I. Firkowska, A. Boden, B. Boerner, et S. Reich, « The Origin of High Thermal Conductivity and Ultralow Thermal Expansion in Copper–Graphite Composites », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 7, p. 4745-4751, 2015.
- [234]A. Simoncini, V. Tagliaferri, et N. Ucciardello, « High Thermal Conductivity of Copper Matrix Composite Coatings with Highly-Aligned Graphite Nanoplatelets », *Materials*, vol. 10, n° 11, p. 1226, 2017.
- [235]G. M. Vallet, J. F. Silvain, et J. M. Heintz, « Elaboration des matériaux composites à matrice métallique (Cu-NTC) ayant des propriétés électriques améliorées pour application filaire », *thèse, Université de Bordeaux*, 2014.