

N° d'ordre : 2951

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

École doctorale des sciences chimiques

par

STÉPHANE BADAIRE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Étude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone

Soutenue le 06 janvier 2005

Après avis de : MM.

Charles Mioskowski

Rapporteurs

Henri Van Damme

Devant la commission d'examen formée de :

MM.

Philippe Barois

Directeur de recherche, CNRS

Alexander Kuhn

Professeur, Université Bordeaux I

Mme

Pascale Launois

Chargée de recherche, CNRS

Invitée

MM.

Charles Mioskowski

Directeur de recherche, CNRS

Philippe Poulin

Chargé de recherche, CNRS

Henri Van Damme

Directeur de recherche, CNRS

Mme

Cécile Zakri

Maître de conférence, Université Bordeaux I

*A Virginie,
à Orianne,
et à mes parents.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Centre de Recherche Paul Pascal. Je tiens ainsi tout d'abord à remercier Didier Roux, directeur du laboratoire lors de mon arrivée en 2001, ainsi que Philippe Barois, actuel directeur, pour m'avoir fait bénéficier d'excellentes conditions de travail.

Je remercie Messieurs Charles Mioskowski, directeur de recherches au CNRS, et Henri Van Damme, professeur à l'ESPCI, d'avoir bien voulu accepter la charge de rapporteur de cette thèse. J'adresse aussi mes vifs remerciements à Madame Pascale Launois et Messieurs Philippe Barois et Alexander Kuhn pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et leur participation au jury.

Mes plus profonds remerciements s'adressent ensuite à mes deux directeurs de thèse : Philippe Poulin et Cécile Zakri. Il me faudrait bien plus que ces quelques lignes pour leur exprimer ma sincère gratitude et ma profonde admiration. Leurs qualités humaines remarquables, ainsi que leur disponibilité et leur enthousiasme ont permis à ce travail de se dérouler dans une atmosphère décontractée et amicale, mais m'ont aussi permis de contourner les difficultés. Je reste admiratif de leurs qualités scientifiques, qui ont par ailleurs contribué en grande partie aux résultats obtenus dans cette thèse, de leur aptitude à sans cesse chercher à approfondir un sujet, à vouloir en améliorer la compréhension, et à trouver de nouvelles idées pour toujours aller plus loin. J'ai appris énormément durant ces trois années à leur contact, humainement, scientifiquement et aussi culturellement grâce à un formidable séjour en Australie, et je les en remercie.

Je souhaite aussi remercier les personnes avec lesquelles nous avons collaboré : Pascale Launois et Vincent Pichot du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) à Orsay pour les expériences de diffraction des rayons X. J'ai beaucoup apprécié les contacts que nous avons eu au cours de ces trois années et je les remercie pour les difficiles caractérisations qu'ils ont menées au LPS ou que nous avons réalisées au LURE. J'ai personnellement beaucoup appris des techniques de diffraction des rayons X à leur contact et je leur en suis très reconnaissant. Norman Barisci et Gordon Wallace m'ont chaleureusement accueilli au sein de l'Intelligent Polymer Research Institute à Wollongong en Australie, et je tiens à les en remercier. Je tiens tout particulièrement à souligner l'aide précieuse que m'a fournie Norman Barisci en électrochimie, et lui suis

reconnaissant pour sa disponibilité et ses judicieux conseils. J'adresse aussi mes vifs remerciements à John Fischer, de l'université de Pennsylvanie à Philadelphie aux Etats-Unis, ainsi qu'à Olivier Chauvet de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes pour leur aide significative sur les problèmes de conductivité électrique.

Maryse Maugey a contribué de façon importante à ce travail de par sa disponibilité permanente, ses conseils avisés, et les nombreuses expériences qu'elle a menées en parallèle aux études présentées dans cette thèse. La rigueur dont elle fait preuve lors de ces expériences et de la rédaction des plans de manipulation m'a souvent permis d'éviter quelques difficultés. J'ai beaucoup appris à ses côtés, et je lui suis extrêmement reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de ses compétences.

Je suis redevable à Thibaud Vaugien de par bien des aspects. Les résumer tous ici serait trop long, mais sa contribution n'est pas que scientifique et professionnelle. Il s'agit d'un formidable expérimentateur qui a non seulement développé le filage en continu que nous abordons au chapitre III, mais qui a aussi participé aux expériences d'électromécanique et qui a été pour moi une grande source d'inspiration. Ses qualités humaines ainsi que ses conseils judicieux m'ont toujours aidé à surmonter les difficultés et je l'en remercie ici.

J'adresse aussi mes remerciements à Alain Derre pour les expériences d'ATG et les traitements thermiques, et à Frédéric Nallet pour les discussions enrichissantes sur la diffusion de la lumière.

Je souhaite ensuite remercier les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail : - Ahmed Bentaleb pour son aide sur les systèmes électroniques, sa disponibilité permanente ainsi que l'organisation des matchs de foot qui nous a permis de nous évader et de transpirer chaque semaine. - Alexandre Desforges pour avoir rendu ce travail encore plus agréable au quotidien. Je lui souhaite bon courage pour ses projets futurs et notamment la première échéance Outre-Manche. - Wilfrid Neri avec qui j'ai pu apprécié le peu de chimie que j'ai fait durant ces trois ans, et pour les longues nuits immergées dans les univers de sa création. - Béatrice Sanchot pour son professionnalisme et sa disponibilité permanente. J'ai beaucoup apprécié les différentes conversations que nous avons eues ainsi que ses qualités humaines remarquables. - Nadine Laffargue pour sa disponibilité et l'aide qu'elle a toujours su me fournir rapidement dans mes recherches bibliographiques. - Philippe Barboteau, Emmanuel Texier, Jean-Yves Juanico et Jacky Vergès pour leur précieuse assistance technique. - Jean-Luc Laborde, Anne

Facq et Philippe Hortolland pour les multiples dépannages et demandes d'ordre informatique qu'ils ont toujours effectués rapidement et avec sérieux.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont soutenu, de par leurs conseils et leur bonne humeur, et qui ont rendu ces trois années plus agréables : Brigitte Vigolo, Jean-Christophe Loudet, Giulia Fornasieri, Lionel Chevalier, Christine Gauthier, Alain Lionet, Nelly Brielles, Florent Carn, Stéphane Arditty, Lucie Viry, Pierre Miaudet, Sébastien Dardel, Vincent Labrot, Pascale Godard-Deatribats, Pascal Masse et Stéphane Reculosa.

Je voudrais enfin souhaiter bon courage à Pierre Miaudet et Lucie Viry qui poursuivent les travaux sur les nanotubes. Je tiens à remercier tout particulièrement Lucie Viry pour sa contribution significative aux travaux d'électromécanique que nous présentons dans ce manuscrit, et avec qui travailler au quotidien a été très agréable grâce au sens de l'humour dont elle dispose ainsi qu'à la bonne humeur et à la chaleur qu'elle rayonne.

« Dans toute production scientifique, l'influence du milieu dans lequel on travaille a une importance très grande et une partie des résultats est due à cette influence. »

Pierre Curie, conférence à la Sorbonne – février 1904

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Problématique et généralités	3
I.1 Historique	
I.2 Généralités sur les nanotubes de carbone	5
I.2.1 Structure	
I.2.2 Propriétés mécaniques	7
I.2.3 Propriétés de transport électrique	8
I.2.4 Propriétés électromécaniques	10
I.2.5 Autres caractéristiques	
I.2.6 Synthèse	11
I.3 Eléments de physico-chimie des colloïdes	12
I.3.1 Tensioactifs en solution	
I.3.2 Polymères en solution	14
I.3.3 Interactions à l'échelle colloïdale	
Interactions attractives	
<u>Interactions de van der Waals</u>	
<u>Interactions de pontage</u>	15
<u>Interactions de déplétion</u>	
Interactions répulsives	16
<u>Répulsion stérique</u>	
<u>Répulsion électrostatique</u>	17
I.4 Contexte	18
I.5 Suspensions et fibres de nanotubes de carbone : état de l'art	
I.5.1 Suspensions	21
I.5.2 Fibres	26

I.6	Problématique	29
	Chapitre II : Suspensions de nanotubes de carbone	37
II.1	Introduction	
II.2	Formulation de suspensions de nanotubes de carbone	40
II.2.1	Techniques et systèmes	
	Homogénéisation ultrasonore	
	Microscopie optique	43
II.2.2	Formulation de suspensions de nanotubes multiparois à l'aide de tensioactifs	44
	Description des observations	
	Discussion	45
II.2.3	Formulation de suspensions de nanotubes monoparois à l'aide de polymères	46
	Utilisation d'un polymère adsorbant	
	<u>Détails expérimentaux</u>	47
	<u>Description des observations à basses concentrations en nanotubes</u>	48
	<u>Discussion</u>	51
	<u>Description des observations à hautes concentrations en nanotubes</u>	52
	<u>Discussion</u>	57
	Utilisation de polymères conducteurs	59
	<u>Détails expérimentaux</u>	
	<u>Description des observations</u>	60
	<u>Discussion</u>	62
II.3	Caractérisation des nanotubes en suspension	
II.3.1	Technique et système	
	Diffusion dynamique de la lumière	63
II.3.2	Diffusion dynamique dépolarisée de la lumière	
	Détails expérimentaux	
	Aspects théoriques	67
	Résultats	72
	Discussion	75
II.4	Conclusion du chapitre II	78

Chapitre III : Mise en forme macroscopique des nanotubes de carbone	79
III.1 Introduction	
III.2 Fibres de nanotubes de carbone monoparoi	80
III.2.1 Formulation à l'aide de nanotubes stabilisés par un polymère adsorbant	
Détails expérimentaux	
Résultats	81
Discussion	82
III.2.2 Formulation à l'aide de nanotubes stabilisés par des polymères conducteurs	84
Détails expérimentaux	
Résultats	
Discussion	85
III.3 Fibres de nanotubes de carbone multiparoi	86
III.3.1 Formulation à l'aide de nanotubes stabilisés par des tensioactifs	
Détails expérimentaux	
Résultats	87
Discussion	88
III.3.2 Formulation à l'aide de nanotubes stabilisés par des polymères conducteurs	89
III.4 Aspects techniques : vers le développement d'un procédé de filage en continu	
III.5 Conclusion du chapitre III	91
Chapitre IV : Traitements et caractérisation des propriétés des fibres de nanotubes de carbone	95
IV.1 Introduction	
IV.2 Traitement des fibres	

IV.2.1	Traitements thermiques	
IV.2.2	Traitements mécaniques	98
	Etirements à température ambiante	
	Etirements à chaud	99
IV.2.3	Traitements chimiques	100
IV.3	Caractérisation de la structure des fibres par diffusion des rayons X	
IV.3.1	Technique expérimentale	
IV.3.2	Corrélation entre l'orientation des nanotubes et le taux d'étirement des fibres	105
	Détails expérimentaux	
	Résultats et discussion	
IV.4	Propriétés mécaniques des fibres de nanotubes	106
IV.4.1	Technique expérimentale	
IV.4.2	Influence de la structure des fibres sur leurs propriétés mécaniques	109
	Etirements dans des solvants à température ambiante	
	<u>Description des observations</u>	
	<u>Discussion</u>	111
	Etirements à chaud	
IV.4.3	Influence de la composition chimique des fibres sur leurs propriétés mécaniques	113
	Détails expérimentaux	
	Résultats et discussion	114
IV.4.4	Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone préalablement dispersés avec un polymère adsorbant	115
	Détails expérimentaux	
	Résultats	116
	Discussion	117
IV.4.5	Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes multiparois	118
	Détails expérimentaux	119
	Résultats	
	Discussion	121

IV.5	Propriétés de transport électrique	122
IV.5.1	Techniques expérimentales	
IV.5.2	Influence de la structure des fibres sur leurs propriétés de transport électrique	125
	Détails expérimentaux	
	Résultats	
	Discussion	128
IV.5.3	Influence de la composition chimique des fibres sur leurs propriétés de transport électrique	132
	Détails expérimentaux	
	Résultats et discussion	133
IV.5.4	Influence de la taille des nanotubes sur les propriétés électriques des fibres	136
	Détails expérimentaux	
	Résultats et discussion	137
IV.5.5	Dépendance en température des propriétés électriques de fibres de nanotubes de carbone	138
IV.5.6	Propriétés électriques de fibres de nanotubes préalablement stabilisés par de l'ADN dénaturé	140
IV.5.7	Propriétés électriques de fibres de nanotubes préalablement stabilisés par des polymères conducteurs	141
IV.5.8	Propriétés électriques de fibres de nanotubes multiparois	143
IV.6	Propriétés électromécaniques de fibres de nanotubes de carbone	145
IV.6.1	Technique	146
IV.6.2	Détails expérimentaux	147
IV.6.3	Résultats	148
	Fibres de nanotubes monoparoi	
	Fibres de nanotubes multiparois	155
IV.6.4	Discussion	156
IV.7	Insertion de polymères conducteurs au sein des fibres par voie électrochimique	161
IV.7.1	Détails expérimentaux	

IV.7.2 Résultats	<i>163</i>
IV.7.3 Discussion	<i>170</i>
IV.8 Conclusion du chapitre IV	<i>171</i>
Conclusion générale	<i>175</i>
Bibliographie	<i>177</i>
Annexe I	<i>189</i>

Introduction générale

Les nanotubes de carbone sont des macromolécules cylindriques uniquement constituées de carbone et dont les dimensions latérales caractéristiques se situent, comme leur nom l'indique, à l'échelle du nanomètre. Il est maintenant bien établi que la nature chimique, la structure, ainsi que la forte anisotropie de ces particules leur confèrent des propriétés remarquables. Depuis leur observation en 1991 par Iijima, ils font l'objet de très nombreux travaux de recherche au niveau international que ce soit du point de vue de la physique, de la chimie ou encore de la biologie. Ces efforts ont notamment conduit à envisager leur utilisation dans des applications importantes comme les matériaux à hautes performances mécaniques, les capteurs pour des applications biologiques ou encore les actionneurs électromécaniques pour des applications robotiques par exemple. Alors que le verrou technologique lié à la synthèse de nanotubes plus purs et en quantités importantes semble commencer à s'effacer, l'exploitation de leurs propriétés à une échelle macroscopique reste un défi majeur pour de nombreuses applications.

Dans ce contexte, les suspensions de nanotubes suscitent un grand intérêt. Disperser les nanotubes dans un solvant se révèle en effet être une étape d'une grande souplesse pour la fabrication de matériaux aux formes et aux propriétés variées. Le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) a ainsi développé en 2000 un procédé pour produire des fibres macroscopiques de nanotubes de carbone à partir de dispersions de nanotubes.

Les objectifs de ce travail consistent d'une part à étudier le comportement des nanotubes en suspension pour optimiser leur mise en forme, et d'autre part à étudier et améliorer les propriétés des fibres formulées grâce aux acquis précédents. Nous espérons ainsi pouvoir initier une rationalisation de l'utilisation des dispersions de nanotubes, et que l'identification et la compréhension des paramètres gouvernant les propriétés des fibres permettront une meilleure exploitation des propriétés individuelles des nanotubes.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques généralités sur les nanotubes de carbone ainsi que quelques éléments de physico-chimie des colloïdes nécessaires à la compréhension des résultats présentés dans les chapitres suivants. Nous exposons ensuite la

problématique qui est à la base de ce travail de thèse et revenons sur les principaux travaux rapportés dans la littérature concernant les suspensions et les fibres de nanotubes de carbone.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des suspensions de nanotubes. Nous nous intéressons à l'influence de la structure des nanotubes et de la nature des dispersants sur la topologie des diagrammes de phases des suspensions. Il traite par ailleurs de la caractérisation des nanotubes en suspension, notamment par diffusion dynamique dépolarisée de la lumière.

Le chapitre III porte sur la formulation de fibres de nanotubes. L'objectif est d'utiliser les acquis du chapitre précédent pour fabriquer de nouveaux types de fibres et optimiser leurs propriétés. Des aspects techniques concernant le développement d'un procédé de filage en continu sont aussi présentés.

Finalement, le quatrième chapitre concerne l'étude et l'optimisation des propriétés mécaniques, électriques et électromécaniques des fibres. Nous recherchons les différents paramètres qui gouvernent les propriétés d'un tel matériau macroscopique, et nous servons des résultats obtenus pour exploiter au mieux les propriétés individuelles des nanotubes.

Chapitre I

Problématique et généralités

Ce premier chapitre a pour vocation d'introduire les notions générales relatives aux nanotubes de carbone et aux colloïdes, ainsi que la problématique qui est à la base de ce travail de thèse. Ces notions regroupent l'essentiel des éléments nécessaires à la compréhension des thèmes abordés dans ce manuscrit et des résultats présentés dans les chapitres suivants. Les différents paragraphes de ce chapitre sont tout d'abord précédés d'un bref historique relatant le cheminement qui a conduit à la découverte des nanotubes et à leur essor ces dernières années.

I.1 Historique

Élément chimique parmi les plus fréquents, le carbone est à la base de presque tous les composants essentiels à la vie, comme l'ADN, les protéines et les huiles. Il peut paraître surprenant de réaliser que cet élément, qui est à l'origine avec certains de ses voisins (par exemple l'hydrogène, l'oxygène, l'azote) de bien plus de composants que les quelques cent éléments réunis, n'existe que sous deux formes à l'état pur : le graphite et le diamant. C'est du moins ce que nous pensions encore au début des années 1980.

Le graphite est constitué de plans parallèles d'atomes distribués au sein d'un réseau hexagonal. Ces plans sont faiblement liés les uns aux autres, ce qui explique la texture friable et les propriétés de lubrification. Dans le diamant par contre, les atomes se répartissent au sein de deux réseaux cubiques faces centrées interpénétrés, de sorte qu'un atome est lié à quatre autres, et non trois comme dans le graphite. Dans des conditions extrêmes, le carbone peut se contenter de deux voisins et former de longues chaînes que l'on appelle carbynes. Elles ont été observées pour la première fois par Otto Hahn, prix Nobel en 1944 pour son travail sur la fission nucléaire.

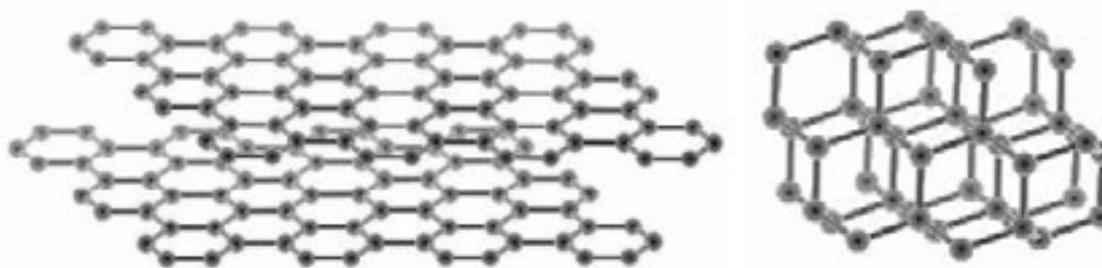


Figure I-1 – Représentation schématique de la structure atomique du graphite (à gauche) et du diamant (à droite).

Dans les années 1970, les chercheurs commencent à s'intéresser aux différentes molécules présentes au sein des gros nuages de gaz de notre galaxie. Et c'est dans ces conditions extrêmes, propices au développement d'une multitude de molécules exotiques, qu'y ont été découverts des carbynes et d'autres longues chaînes carbonées.

En 1984, des chercheurs s'associent pour simuler en laboratoire les conditions régnant au sein d'étoiles à carbone, nommées géantes rouges, et essayer de reproduire certaines molécules que l'on y trouve. Ces chercheurs s'appellent Kroto, Heath, O'Brien, Curl et Smalley. Leur procédé consiste à sublimer un peu de graphite dans un nuage chaud de particules à l'aide d'un puissant laser, puis à refroidir les vapeurs avec un faisceau d'hélium. Une analyse du mélange au spectromètre de masse révèle alors la présence de nombreuses molécules de masse atomique 720. Les seuls éléments présents étaient l'hélium, inerte, et le carbone de masse atomique 12. Kroto et ses collaborateurs en viennent alors à la conclusion qu'ils viennent de synthétiser un édifice moléculaire stable de 60 atomes de carbone. Les quantités de C_{60} sont trop faibles pour pouvoir procéder à une analyse structurale, mais une hypothèse est tout de même faite : le C_{60} est une molécule de géométrie sphérique, à l'image d'un ballon de football. A partir de la publication initiale de Kroto *et al.* ^[Kroto] en 1985 dans la revue Nature, de nombreux chercheurs vont s'atteler à essayer de produire suffisamment de fullerènes (nommés en hommage à Buckminster Fuller, créateur des dômes géodésiques) pour élucider leur structure.

C'est en 1990, avec l'article de Krätschmer *et al.* ^[Krätschmer] publié dans la revue Nature, que l'hypothèse de Kroto *et al.* sur la structure fullerène est finalement confirmée. A l'aide d'un procédé par arc électrique, les auteurs ont été capables de synthétiser en grande quantité du C_{60} et de le cristalliser. Ce procédé va alors être repris dans le monde entier pour synthétiser et étudier les propriétés des fullerènes, nouvelle forme de carbone à l'état pur.



Figure I-2 – Représentation schématique de la structure d'une molécule de C₆₀.

Nous sommes alors en 1991. Sumio Iijima, chercheur chez NEC au Japon, travaille sur la synthèse des fullerènes. A l'issue d'une expérience par arc électrique dans laquelle il a changé l'alimentation en courant alternatif par du courant continu, Iijima observe en microscopie électronique dans la suie carbonée de longs filaments tubulaires [Iijima 1991]. Il détermine qu'ils sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes, et imbriqués de façon coaxiale les uns dans les autres à l'image des poupées russes. Il les appelle nanotubes, en référence à leur diamètre de quelques nanomètres. En 1993, Iijima et Ichihashi de chez NEC, et Bethune *et al.* de chez IBM rapportent simultanément la première fabrication de nanotubes ne possédant qu'une seule paroi de carbone : les nanotubes monoparoï [Iijima 1993, Bethune].

Depuis cette avancée capitale, la recherche sur les nanotubes de carbone n'a cessé de prendre de l'ampleur. Les propriétés des nanotubes sont désormais dans l'ensemble bien établies, et, nous allons le voir dans le prochain paragraphe, leur permettent d'être potentiellement utiles dans de nombreuses applications que ce soit en physique, chimie ou encore biologie.

I.2 Généralités sur les nanotubes de carbone

I.2.1 Structure

Dans le graphite, les plans parallèles d'atomes de carbone, eux-mêmes répartis au sein d'un réseau hexagonal, forment ce que l'on appelle des feuillets de graphène. Le graphite est constitué d'un empilement de feuillets de graphène.

Un nanotube de carbone peut être décrit comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, de telle sorte qu'il génère une forme cylindrique et tubulaire. A chacune de ses deux

extrémités, un hémisphère de fullerène vient fermer la structure. Une illustration en est faite à la figure I-3 suivante :

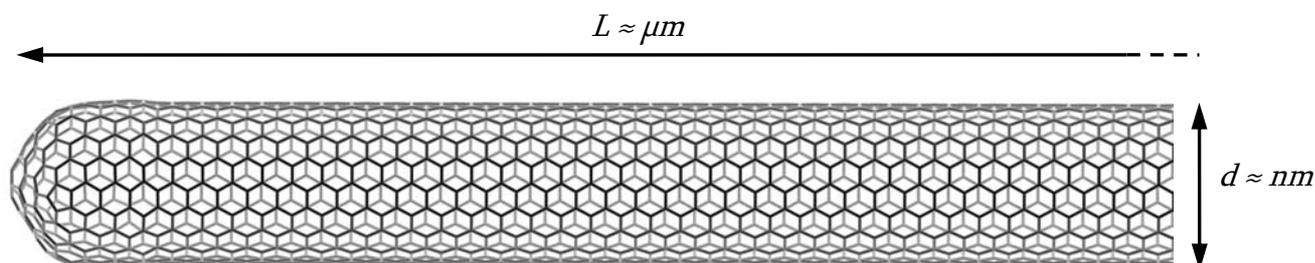


Figure I-3 – Représentation schématique de la structure d'un nanotube de carbone.

De tels nanotubes ne possédant qu'un seul feuillet enroulé sur lui-même sont dits monoparoi. Leur diamètre peut varier de 0.7 à 10 nm [Saito], bien que la plupart des nanotubes monoparoi observés aient un diamètre inférieur à 2 nm. Leur longueur, quant à elle, est en règle générale de l'ordre du micron, mais peut atteindre plusieurs dizaines de microns selon les conditions de synthèse. Si l'on se focalise sur leur très grand rapport d'anisotropie, c'est-à-dire le rapport entre leur longueur et leur diamètre qui peut être aussi grand que 10^3 à 10^5 , ces nanotubes peuvent être considérés comme des structures unidimensionnelles.

A l'issue de la synthèse, les nanotubes monoparoi ne se retrouvent toutefois que rarement isolés comme l'illustre la figure I-3, mais préfèrent plutôt s'associer au sein de faisceaux (ou fagots) de nanotubes, c'est-à-dire des agrégats constitués d'une dizaine à une centaine de nanotubes parallèles répartis au sein d'un réseau hexagonal. Des clichés de microscopie électronique à transmission (MET) sont exposés à la figure I-4 suivante :



Figure I-4 – Clichés [Thess] (MET) de fagots de nanotubes monoparoi en coupe transversale (à gauche) et en vue longitudinale (à droite). Le diamètre de chaque nanotube est ici d'environ 1 nm.

Les nanotubes composés d'un empilement coaxial de feuillets de graphène sont appelés multiparois. Leur diamètre externe peut varier de 2 à plusieurs dizaines de nanomètres selon les conditions de synthèse, bien que la plupart des nanotubes multiparois observés en microscopie électronique aient un diamètre d'environ 20 nm. Le diamètre interne est en général de l'ordre de 2 nm. Chaque feuillet est séparé d'une distance d'environ 3.4 Å de son voisin, distance correspondant à l'écartement de deux feuillets de graphène dans le graphite. Un cliché MET de nanotube multiparois est exposé à la figure I-5 suivante :

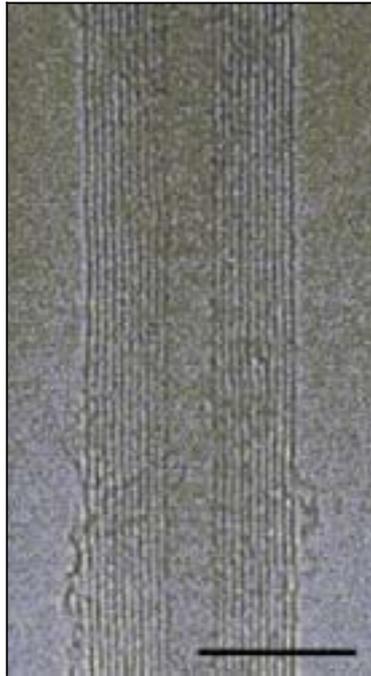


Figure I-5 – Cliché ^[Iijima 1991] (MET) d'un nanotube multiparois en vue longitudinale.

I.2.2 Propriétés mécaniques

Etant donné que la liaison C=C est une très forte liaison covalente, les nanotubes sont souvent considérés comme des fibres au potentiel exceptionnel, notamment en regard de leurs propriétés axiales. Il existe de nombreux calculs théoriques pour le module d'élasticité (ou module d'Young) dont les valeurs s'échelonnent de 500 à 1500 GPa, selon le modèle utilisé ^[Saito]. Des mesures expérimentales ont confirmé des modules d'Young d'environ 1000 GPa ^[Treacy, Wong, Krishnan], ce qui est environ 25 % plus élevé que celui des meilleures fibres de carbone produites à ce jour. Les nanotubes possèdent en outre une faible densité, 6 fois plus faible que celle de l'acier par exemple, ainsi qu'une grande résistance à la flexion ^[Iijima 1996]. La contrainte à la rupture des nanotubes, c'est-à-dire la force (par unité de surface) nécessaire pour induire leur rupture, est

comprise entre 30 et 50 GPa [Walters 1999, Yu]. En comparaison, les fibres commerciales les plus résistantes produites à ce jour sont des fibres de carbone dont la contrainte à la rupture est de 6.4 GPa (Toray T1000G®).

Les différentes propriétés que nous venons d'énoncer sont à tempérer car les nanotubes ne sont jamais exempts de défauts, et, dans le cas des nanotubes monoparoi par exemple, sont associés en faisceaux ce qui induit une légère baisse des caractéristiques mécaniques. Le module d'Young de fagots de nanotubes est estimé entre 600 et 1000 GPa [Salvetat, Yu]. Toutefois, ces propriétés restent parmi les meilleures recensées à ce jour, et, combinées à la forte anisotropie des nanotubes, en font ainsi un excellent candidat pour le renfort mécanique de matériaux.

I.2.3 Propriétés de transport électrique

À la figure I-3 nous avons représenté de façon schématisée la structure d'un nanotube monoparoi. Il n'existe toutefois pas qu'une seule façon d'enrouler un feuillet de graphène, et les nanotubes présentent en général différentes conformations à l'issue de la synthèse. On peut ainsi dans un premier temps distinguer deux types de nanotubes : les nanotubes chiraux et les nanotubes achiraux. Un nanotube de carbone achiral est défini par un nanotube dont l'image miroir est identique à l'original. Il n'existe que deux cas de nanotubes achiraux : les nanotubes armchair (configuration chaise) et les nanotubes zigzag, représentés respectivement aux figures I-6a et I-6b.

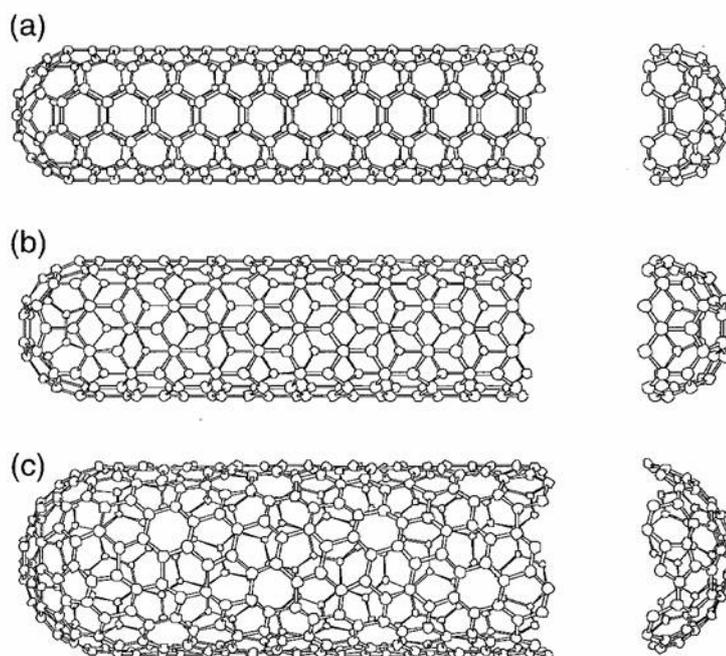


Figure I-6 – Classification des nanotubes de différentes conformations. (a) armchair – (b) zigzag – (c) chiral.

Les nanotubes chiraux présentent une hélicité dont l'image miroir ne peut être superposée au nanotube original, comme représenté à la figure I-6c. Il existe de nombreux types de nanotubes chiraux, qui sont définis selon l'enroulement du feuillet de graphène. Le lecteur intéressé pourra consulter des ouvrages comme 'Physical Properties of Carbon Nanotubes' [Saito] (p.36) pour y recueillir des informations plus détaillées.

Selon le mode d'enroulement, les nanotubes présentent donc une variété de conformations différentes. Ces conformations ont une forte influence sur les propriétés électriques des nanotubes puisqu'ils peuvent avoir un comportement semi-conducteur ou métallique selon leur diamètre et leur hélicité [Saito]. Des calculs théoriques montrent ainsi que les nanotubes de type armchair sont exclusivement métalliques, alors que les nanotubes chiraux ou ceux de type zigzag peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon le mode d'enroulement de leur feuillet de graphène. Les procédés de synthèse n'autorisent pas à l'heure actuelle une discrimination des différents types de nanotubes, mais des techniques de microscopie à effet tunnel permettent toutefois d'observer leur hélicité et de déterminer leur caractère chiral ou achiral [Zhang 1993, Ge, Odom]. En utilisant un nanotube semi-conducteur, IBM a ainsi pu réaliser un transistor de plus faible taille que ceux à base de silicium, supportant de plus fortes densités de courant et avec des temps de réponse rapides, ce qui sont trois des paramètres les plus importants dans la course à l'augmentation de fréquence des processeurs [Martel, Collins]. Cet exemple n'est pas unique mais illustre tout de même assez bien l'intérêt que les nanotubes peuvent avoir pour des applications en électronique.

Les nanotubes de carbone ont une résistivité électrique relativement faible (environ 10^{-4} ohm.cm contre 10^{-6} ohm.cm pour le cuivre) de sorte qu'ils pourraient être potentiellement utiles pour l'amélioration de la conductivité de matériaux composites. Leur conductivité combinée à leur grande surface spécifique [Saito] pourrait avoir un intérêt pour le développement de micro-électrodes. Une des applications qui pourrait aussi voir le jour concerne les matériaux antistatiques. De tels matériaux sont fabriqués à l'heure actuelle en mélangeant des noirs de carbone, c'est-à-dire des particules sphériques micrométriques ou sub-micrométriques de carbone, au sein d'une matrice polymère. L'avantage des nanotubes réside dans leur grande anisotropie qui pourrait être utile pour faire diminuer le taux de percolation [Balberg] nécessaire et atteindre les conductivités requises. Ceci n'est bien entendu envisageable que si le prix des nanotubes devient suffisamment attractif. Ces quelques exemples ne sont pas exhaustifs, mais ils illustrent tout de même assez bien en quoi les nanotubes pourraient avoir un intérêt d'un point de vue électrique.

I.2.4 Propriétés électromécaniques

Il s'agit ici de convertir de l'énergie électrique en énergie mécanique, c'est-à-dire d'induire une déformation ou de générer une contrainte en réponse à une sollicitation électrique. Les applications visées concernent les dispositifs actionneurs, en robotique par exemple.

Les dispositifs employés à l'heure actuelle sont à base de céramiques piézo-électriques ou encore par exemple de polymères conducteurs dopés. En réponse à un champ électrique extérieur, les liaisons covalentes de leur structure se déforment et induisent la déformation globale du matériau. Il a toutefois été montré pour les nanotubes que le mécanisme est différent et qu'une déformation ou une contrainte peuvent être générées à l'aide d'une injection de charges électriques [Baughman]. Des simulations théoriques pour un nanotube monoparoï isolé indiquent que l'allongement maximal développable est de 1 %, valeur comprise entre les déformations générées par un dispositif piézo-électrique (quelques dixièmes de %) et un dispositif à base de polymère (4 à 5 %) [Bar-Cohen]. Cependant, la contrainte générée selon l'axe du nanotube peut atteindre 6400 MPa, ce qui est environ 50 fois plus élevé que les meilleures valeurs rapportées pour des dispositifs électromécaniques. Les nanotubes possèdent de plus une bien plus faible densité que la plupart des actionneurs actuellement disponibles et opèrent sous de faibles tensions de travail (environ 1 V). Les nanotubes pourraient ainsi se révéler potentiellement utiles pour le développement de matériaux actionneurs.

I.2.5 Autres caractéristiques

Nous avons listé dans les paragraphes précédents quelques propriétés dont la connaissance est nécessaire pour les paragraphes suivants. Il faut toutefois savoir que cette liste est loin d'être exhaustive. D'autres caractéristiques telles que les propriétés d'émission de champ ou le transport thermique dans les nanotubes sont très étudiées. Des écrans à émission de champ (FED – Field Emission Display) dont les dalles sont constituées de nanotubes de carbone ont par exemple déjà été développés par Samsung [Choi]. La forte densité de courant que peuvent supporter les nanotubes, ainsi que les faibles tensions auxquelles ils pourraient opérer intéressent vivement les communautés scientifiques et industrielles. Par ailleurs, l'intérêt pour les nanotubes de carbone ne réside pas uniquement dans des applications liées à la physique, mais aussi dans la chimie ou dans des applications à l'interface avec la biologie. Ils peuvent par exemple servir à la

crystallisation de protéines [Balavoine]. La forte courbure d'un feuillet de graphène dans un nanotube induit de plus une réactivité plus forte que dans le cas du graphite et autorise de nombreuses molécules à être greffées. Ces molécules peuvent avoir des fonctions de reconnaissance moléculaire et fournir ainsi aux nanotubes un intérêt pour des applications de types micro-capteurs, pour la détection de molécules d'origine biologique par exemple.

I.2.6 Synthèse

Nous présentons ici quelques-unes des méthodes les plus utilisées dans la synthèse des nanotubes. La forte effervescence qui règne dans le domaine a conduit au développement de nombreux procédés qui ne diffèrent parfois que sur quelques petits aspects techniques. Ces aspects techniques peuvent certes avoir une grande influence quant à la quantité ou à la qualité des nanotubes, mais il nous faudrait bien plus que ces quelques lignes pour tous les décrire. Nous n'aborderons donc que les procédés de synthèse les plus couramment employés.

La synthèse par sublimation du graphite, tout d'abord, consiste à sublimer du graphite à l'aide d'un arc électrique [Iijima 1991, Journet] ou d'un faisceau laser [Guo 1995], dans des conditions de température et de pression adaptées. Le carbone en phase vapeur peut alors dans certaines conditions se recondenser sous forme de nanotubes dans des zones de plus basses températures. Lorsque des particules catalytiques (cobalt, nickel, yttrium par exemple) sont présentes au sein du réacteur, le procédé conduit préférentiellement à la formation de nanotubes monoparois, assemblés en faisceaux. L'absence de catalyseurs conduit à la formation de nanotubes multiparois, comme l'avait observé Iijima pour la première fois en 1991. A l'issue de la synthèse, la poudre obtenue contient toutefois des impuretés catalytiques ainsi que des impuretés carbonées difficiles à éliminer. Les traitements utilisent en général des attaques acides ou oxydantes fortes, ce qui a pour effet de détériorer la qualité des nanotubes [Zhang 2004].

Une autre méthode très utilisée et dont il existe plusieurs variantes est la synthèse par décomposition chimique en phase vapeur (CVD). Elle consiste à décomposer des précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, à des températures variant entre 800 et 1200°C. Ce procédé conduit à l'obtention de nanotubes monoparois et multiparois. Selon les conditions expérimentales, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes. Un des avantages du procédé CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en molécules précurseurs, ce qui autorise des productions de nanotubes à grande échelle.

Une des variantes de ce genre de procédé de synthèse est le procédé HiPCO [Hafner, Nikolaev] (High Pressure CO (carbon monoxide)). Il consiste à décomposer un précurseur carbonyle ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) dans un flux de monoxyde de carbone à des pressions pouvant atteindre 10 atm et des températures comprises entre 800 et 1200 °C. En se décomposant, le précurseur forme des particules de fer à partir desquelles des faisceaux de nanotubes monoparoï croissent. Cette méthode a comme avantage de produire une suie exempte d'impuretés carbonées et dans laquelle les particules catalytiques (fer) peuvent être relativement facilement éliminées [Chiang].

Les mécanismes de synthèse impliqués sont complexes et parfois encore mal compris. Il faut toutefois noter que les nombreuses études à ce sujet apportent une contribution significative à la production des nanotubes, notamment au niveau des rendements de fabrication. De grandes marges de progression sont encore accessibles en ce qui concerne la qualité des nanotubes, notamment pour avoir des nanotubes avec moins de défauts ou plus anisotropes.

I.3 Eléments de physico-chimie des colloïdes

Nous abordons dans ce paragraphe quelques éléments de physico-chimie des colloïdes nécessaires à la compréhension du comportement des nanotubes en suspension dont nous parlons au chapitre II. Ces éléments peuvent être retrouvés dans des ouvrages de référence tels que « Intermolecular and surface forces » de J. N. Israelachvili [Israelachvili 1985] ou « Foundations of colloid science » de R. J. Hunter [Hunter].

I.3.1 Tensioactifs en solution

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qui présentent deux fonctions chimiques antagonistes, l'une hydrophile, l'autre hydrophobe :

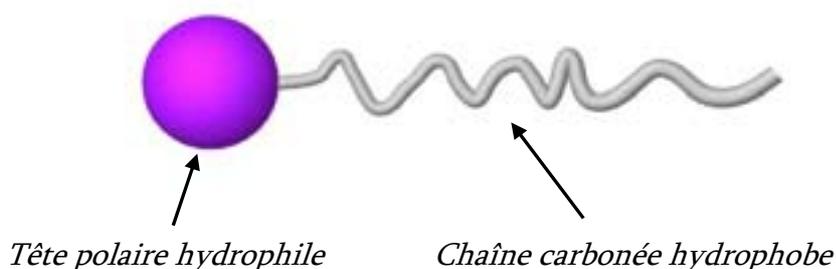


Figure I-7 – Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

A cause de ces deux fonctions, les molécules se placent préférentiellement aux interfaces de milieux dont les polarités diffèrent, comme l'huile et l'eau par exemple, et en diminuent la tension interfaciale. Il est ainsi possible de stabiliser des composés non miscibles, comme des gouttes d'huile dans de l'eau ou des gouttes d'eau dans une phase organique apolaire. Ces dispersions de deux phases liquides non miscibles sont appelées émulsions. De la même façon, les tensioactifs peuvent s'adsorber sur des particules solides pour les stabiliser dans un liquide, ce que l'on appelle une suspension. De nombreuses peintures, par exemple, sont des suspensions colloïdales de particules solides stabilisées par des tensioactifs dans des solvants aqueux.

Une des caractéristiques des tensioactifs réside dans leur capacité à former des agrégats en solution que l'on appelle micelles. En dessous d'une certaine concentration, dénommée concentration micellaire critique (cmc), les molécules se trouvent à l'état libre, isolées. Au dessus de la cmc, les molécules s'auto-assemblent pour former des micelles et il se forme un équilibre entre les molécules isolées et ces micelles. Tout ajout supplémentaire de tensioactif au-delà de la cmc contribue à la formation de micelles, la fraction volumique en molécules isolées restant constante.

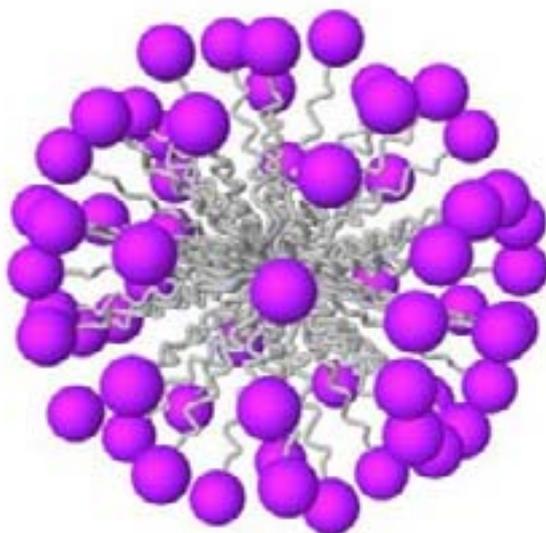


Figure I-8– Représentation schématique d'une micelle de tensioactif soluble en milieu polaire. Les chaînes carbonées des molécules s'agrègent, formant un agrégat sphérique et exposant au milieu les têtes polaires des molécules. Il est à noter que, selon les conditions et la géométrie des molécules, des micelles non sphériques peuvent exister.

I.3.2 Polymères en solution

Comme les tensioactifs, les polymères peuvent être amphiphiles, neutres ou chargés, et présenter une affinité pour des composés de polarités différentes. Ils ont ainsi la capacité de s'adsorber sur des surfaces et de les stabiliser dans des solvants pour lesquels elles n'ont pas originellement d'affinité. Il est à noter que les polymères adsorbants ne sont pas nécessairement amphiphiles. Des particules solides ne peuvent alors être stabilisées que s'il existe des interactions répulsives entre les chaînes de polymère. Nous décrivons plus en détail ce type d'interaction au paragraphe I.3.3. De la même façon que les tensioactifs présentent différentes phases selon la concentration, les polymères présentent différents régimes selon leur concentration en solution. Le lecteur intéressé pourra consulter des livres comme « Polymeric stabilization of colloidal dispersions » ^[Napper] pour y trouver des informations détaillées quant au comportement de chaînes de polymère en solution.

I.3.3 Interactions à l'échelle colloïdale

La stabilisation de particules colloïdales dans un milieu nécessite la connaissance des interactions qui interviennent entre ces particules, et souvent d'induire des interactions répulsives entre ces dernières. Nous présentons ici les interactions les plus couramment rencontrées.

Interactions attractives

Interactions de van der Waals (VDW)

Elles proviennent des interactions dipolaires entre particules. Pour la plupart des corps, il s'agit principalement d'interactions entre dipôles induits, ce que l'on appelle des interactions de London. Le potentiel d'interaction, pour des particules séparées d'une distance D grande devant leur taille, a pour expression ^[Israelachvili 1985] :

$$U_{VDW} = -\frac{C}{D^6} \quad \text{équation I-A}$$

où C est lié à la constante de Hamaker qui dépend de la polarisabilité des molécules et de la densité du milieu. Si D est suffisamment faible, les interactions de VDW peuvent être assez fortes pour maintenir le système dans un état agrégé. L'agitation thermique $k_B T$ n'est pas suffisante pour redisperser les particules, et il est en général nécessaire d'apporter de l'énergie par le biais d'une agitation mécanique ou par ultrasons par exemple, puis d'utiliser des stabilisants pour éviter leur réaggrégation

Interactions de pontage

Les interactions de pontage sont attractives et proviennent de l'adsorption d'une chaîne de polymère sur deux particules. Ces phénomènes ne sont possibles que si la surface est faiblement couverte en polymère [Israelachvili 1980]. Au-delà d'une certaine concentration en polymère, les interactions répulsives de type stériques empêchent les particules d'entrer en contact, ce qui les stabilise dans le solvant.

Interactions de déplétion

Lorsque des petites particules sont mises en présence de plus grosses particules, elles définissent autour de ces dernières une zone de volume exclu, c'est-à-dire un volume dans lequel leur centre de gravité ne peut pénétrer en raison d'interactions stériques.

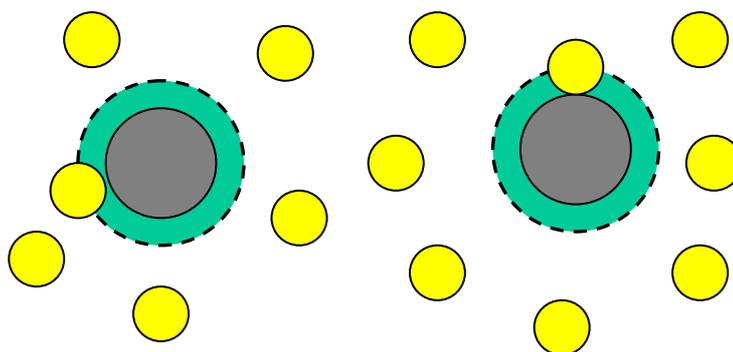


Figure I-9 – Représentation schématique de petites particules en solution définissant une zone de volume exclu (en vert – traits pointillés) autour de plus grosses particules.

Ces petites particules peuvent être solides, mais peuvent aussi être des micelles de tensioactif ou des pelotes de polymère non-adsorbant. Lorsque les grosses particules sont suffisamment éloignées les unes des autres, les petits colloïdes induisent autour de celles-ci une

pression osmotique uniforme. Dès lors que les grosses particules sont suffisamment proches pour qu'il y ait recouvrement des zones de volume exclu, les petites particules n'ont plus la possibilité de se glisser entre les gros colloïdes et la pression osmotique s'exerçant sur ces derniers n'est alors plus uniforme. Il apparaît alors une interaction attractive, dite de déplétion, entre les grosses particules.

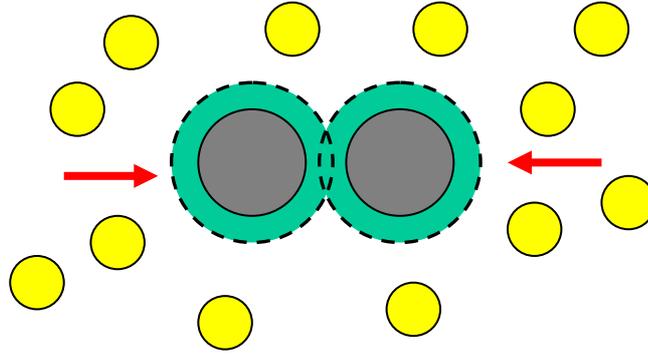


Figure I-10 – Représentation schématique de l'interaction attractive (flèches rouges) induite entre les grosses particules par le recouvrement des zones de volume exclu.

Le potentiel d'interaction pour deux sphères séparées d'une distance D peut s'écrire ^[Larson] :

$$U_D = -\frac{4\pi}{3}(R+r)^3 \cdot \left[1 - \frac{3D}{4(R+r)} + \frac{D^3}{16(R+r)^3} \right] \cdot \Pi \quad \text{si } D < 2(R+r) \text{ ou } 0 \text{ sinon} \quad \text{équation I-B}$$

où R est le rayon de la grosse particule, r le rayon des petites particules et Π la pression osmotique. Π dépend notamment de la concentration en petites particules, ce qui indique que des effets d'agrégation par déplétion peuvent être d'autant plus facilement obtenus lorsque cette concentration augmente.

Interactions répulsives

Répulsion stérique

Il s'agit d'une interaction à très courte portée liée à l'impossibilité qu'ont deux particules de s'interpénétrer. Le potentiel décrivant ce type d'interaction cœur dur pour des particules sphériques de rayon r et séparées d'une distance D s'écrit :

$$U_s = \infty \text{ pour } D = 2r \text{ et } U_s = 0 \text{ pour } D > 2r \quad \text{équation I-C}$$

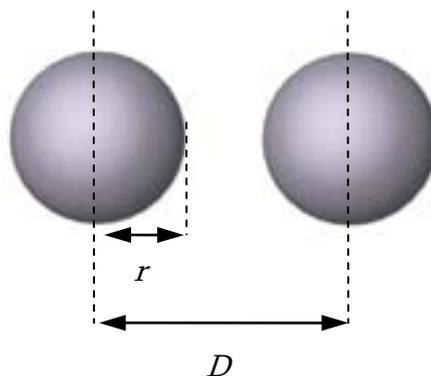


Figure I-11 – Représentation schématique de deux particules sphériques de rayon r , séparées d'une distance D et soumises à des interactions stériques. Le potentiel d'interaction tend vers l'infini quand $D = 2r$.

Si des particules sont soumises à des interactions attractives type VDW par exemple, les seules répulsions stériques ne sont pas suffisantes pour stabiliser ces particules en solution car leur portée est beaucoup trop courte. Il est nécessaire d'induire entre les particules des répulsions à plus longue portée pour les stabiliser et contrebalancer les interactions de VDW.

Répulsion électrostatique

Lorsque des particules colloïdales sont chargées, à cause de l'adsorption de molécules de tensioactif ionique par exemple, la couche de charges adsorbées va induire une certaine distribution des espèces ioniques en solution près de la surface de la particule. Elle est appelée couche diffuse.

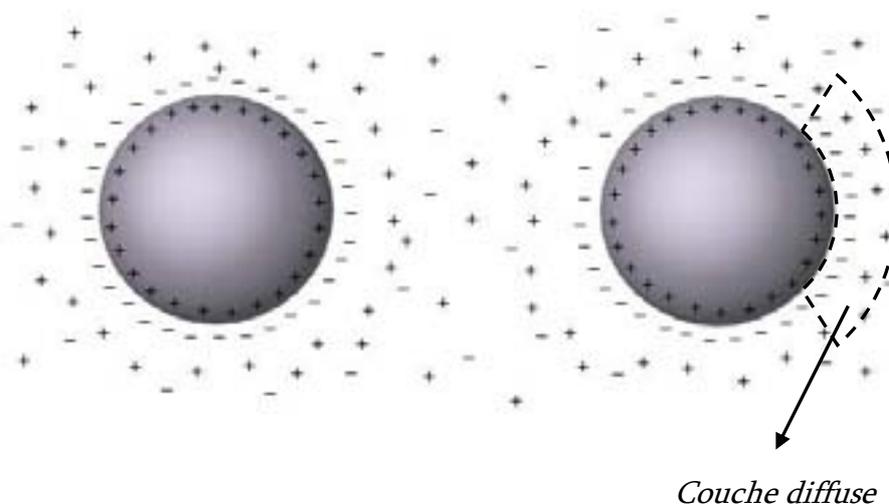


Figure I-12 – Schéma de deux particules colloïdales chargées positivement dans une solution ionique.

Les interactions entre les particules chargées résultent du recouvrement de leurs couches diffuses lors du rapprochement des surfaces. Pour des particules séparées par une distance D , et dans le cadre de certaines approximations, le potentiel d'interaction électrostatique s'écrit [Israelachvili 1985] :

$$U_E = B \cdot \exp(-D \cdot \kappa) \quad \text{équation I-D}$$

où B est un facteur dépendant de la taille, de la géométrie et de la charge des particules et κ^{-1} est la longueur de Debye, longueur caractéristique décrivant la portée de la répulsion électrostatique.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{e^2 I}} \quad \text{équation I-E}$$

où ϵ est la permittivité diélectrique du solvant ($\epsilon \approx 80$ dans l'eau), e la charge d'un électron et I la force ionique du système. $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$, c_i étant la concentration en ions i de charge z_i . κ^{-1} décroît avec la force ionique. Le terme 'écrantage' est parfois employé pour désigner l'action d'un sel. Plus la concentration en ions est élevée, plus l'écrantage est dit fort car la portée de l'interaction est réduite. Loin de la surface chargée, typiquement quelques longueurs de Debye, le potentiel électrostatique peut être considéré comme négligeable.

I.4 Contexte

Le paragraphe I.2 a été l'occasion de recenser quelques unes des propriétés des nanotubes. Que ce soit d'un point de vue mécanique, électromécanique, ou encore par exemple vis-à-vis des propriétés de transport, les nanotubes possèdent d'excellentes propriétés individuelles. Il existe cependant encore à l'heure actuelle plusieurs aspects qui limitent une exploitation de ces propriétés. A part quelques cas particuliers (comme les transistors par exemple) n'ayant recours qu'à des nanotubes isolés, il est en effet nécessaire dans de nombreux cas de pouvoir assembler les nanotubes à une échelle macroscopique pour tirer profit de leurs propriétés. Mais certaines caractéristiques des nanotubes freinent significativement le développement de leur mise en forme.

Le premier facteur limitant est directement lié à la synthèse des nanotubes. Dans la plupart des cas, les nanotubes se retrouvent en effet, à l'issue de la synthèse, enchevêtrés au sein de la poudre et distribués de façon totalement isotrope. Les interactions de van der Waals qui maintiennent les nanotubes agrégés sont un des obstacles qu'il faut contourner pour pouvoir les

distribuer de façon homogène au sein d'un milieu. L'enchevêtrement des nanotubes est donc un obstacle supplémentaire qui va demander un apport d'énergie lors des étapes de mise en forme. De plus, pour tirer pleinement parti des propriétés des nanotubes, il est essentiel de prendre en compte leur forte anisotropie et donc de les aligner au sein des matériaux. A part quelques cas où les nanotubes croissent alignés [Terrones, Mayne, Li], le fait que la grande majorité des suies de synthèse soient isotropes et composées de nanotubes enchevêtrés réduit considérablement la possibilité de les utiliser directement dans la réalisation d'un matériau. Il est ainsi nécessaire d'inclure une étape intermédiaire entre la suie issue de la synthèse et la mise en forme macroscopique.

Dans ce genre de situation, observer la nature peut souvent s'avérer instructif. Prenons par exemple la nacre des coquillages, qui est constituée d'assemblages complexes en milieu aqueux de matière organique et de particules de carbonate de calcium. Leur superposition ordonnée conduit à de superbes reflets irisés très prisés par les joailliers, mais aussi à des propriétés mécaniques remarquables que les chercheurs essaient activement de reproduire en laboratoire. L'utilisation de particules inorganiques en suspension dans un liquide, ici l'eau, est un bon moyen qu'a trouvé la nature pour fabriquer des matériaux aux propriétés intéressantes. Cet engouement des chercheurs pour reproduire des matériaux créés par le monde du vivant a d'ailleurs débouché sur une branche nouvelle de la recherche, appelée biomatériaux, et dont l'un des axes majeurs consiste à agencer des particules colloïdales en suspension, de silice ou de carbonate de calcium par exemple, autour d'un moule organique (cf. figure I-13). Mais un meilleur exemple, et certainement celui qui présente le plus d'analogie avec les fibres de nanotubes de carbone dont nous parlerons plus tard, est celui du fil d'araignée. Présenté par certains comme le matériau du futur, car il combine à la fois légèreté, d'excellentes propriétés mécaniques et biodégradabilité, ce n'est que depuis quelques années que l'on commence à comprendre les mécanismes de sa formation. Et, là encore, la nature nous donne un indice sur la voie à suivre. Cette soie d'araignée est en effet le fruit d'un procédé complexe de filage à partir de cristallites d'une protéine spécifique, appelée spidroïne, mais en suspension dans l'eau ce qui est essentiel. Le liquide visqueux est acheminé dans un premier temps à travers des conduits de plus en plus fins, ce qui à pour conséquence d'étirer les protéines et de les forcer à un premier alignement sommaire. A l'issue de ces canaux, un orifice de géométrie conique cisaille encore plus la suspension et sert de filière à l'araignée qui n'a plus qu'à attraper le fil et à s'y suspendre. La gravité exerçant son rôle, le fil est soumis à une contrainte supplémentaire ce qui a pour effet d'aligner les protéines dans l'axe du fil, d'expulser l'eau vers ses bords, et finalement, après évaporation, de cristalliser partiellement la structure, rendant le fil insoluble dans l'eau.

La soie d'araignée doit bien sûr ses propriétés à la composition chimique de la protéine qui la constitue, mais aussi en grande partie à l'alignement et à la cristallisation partielle de ces protéines au sein du fil. Et tout comme dans les squelettes de silice produits par les diatomées (cf. figure I-13), ces particules ne pourraient s'assembler, s'organiser et s'orienter sans leur mise en suspension préliminaire. Ces exemples pourraient être complétés de nombreux autres mais suffisent à illustrer tout de même assez bien l'intérêt des suspensions colloïdales pour la fabrication de matériaux aux formes et aux propriétés variées.



Figure I-13 – Clichés de microscopie électronique à balayage. **(a)** Structure de nacre de la coquille de l'huître *Pinctada margaritifera* (largeur de l'image = 15.3 μm). La composition chimique (aragonite/organique) de même que la structure stratifiée de cette nacre lui confère une grande résistance aux fractures. **(b)** Frustule de diatomée (x 950), algue unicellulaire produisant un exosquelette de silice à partir de particules de silicates. La forme, la symétrie et la grande porosité de cette coque lui permet de bien capter les éléments nutritifs qui lui sont nécessaires tout en laissant passer suffisamment de lumière à sa photosynthèse et en se protégeant du milieu environnant. **(c)** Particule de silice mésoporeuse créée en laboratoire par voie sol-gel (largeur de l'image = 10 μm). La silice, organisée autour d'un moule organique périodique – des micelles cylindriques de tensioactif arrangées de façon hexagonale – présente une grande surface spécifique ($\approx 1500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ce qui en fait un candidat potentiel pour des applications de type catalyse ou extraction en phase solide.

Si l'on prend exemple sur la nature, la mise en suspension des nanotubes semble donc pouvoir être une voie judicieuse pour leur mise en forme macroscopique. Un des inconvénients majeurs des nanotubes réside toutefois dans leur faible solubilité vis-à-vis de nombreux solvants. De nombreuses études ont été menées pour accroître de manière indirecte leur solubilité, et deux approches se dégagent : une approche que nous nommerons covalente consistant à greffer de façon covalente des espèces chimiques possédant une affinité avec le solvant, et une approche

(a) © E. Lopez / MNHN / CNRS

(b) © Dennis Kunkel Microscopy Inc.

(c) Yang H., Coombs N., Ozin G. A. *Nature*, **386**, 692 (1997)

non-covalente qui consiste principalement à adsorber des espèces amphiphiles à la surface des nanotubes. Le paragraphe I.5 en donne quelques exemples.

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à la seconde approche. Outre l'intérêt que les suspensions peuvent avoir pour la réalisation de matériaux, la connaissance du comportement des nanotubes en suspension dans des solutions de tensioactifs ou de polymères est un aspect de première importance. Ceci est abordé au cours du chapitre II avec l'étude de suspensions de nanotubes multiparois stabilisées par des tensioactifs, l'étude de suspensions de nanotubes monoparois stabilisés par des polymères et leur caractérisation par des techniques de microscopie et de diffusion de la lumière. Nous essaierons de montrer quels sont les paramètres clés qui gouvernent le comportement des nanotubes en suspension et de voir quels sont les avantages que peuvent nous apporter ces nouvelles suspensions.

Avec les acquis du chapitre II et selon un procédé que nous décrivons en détail au paragraphe I.5, nous formulerons ensuite des fibres de nanotubes de carbone. L'idée est d'essayer de dégager les paramètres majeurs qui gouvernent les propriétés d'un tel matériau macroscopique à base de nanotubes. Nous espérons que l'identification et la compréhension de ces paramètres permettront une meilleure exploitation des propriétés individuelles des nanotubes et ouvriront de nouvelles perspectives quant aux applications potentielles dans lesquelles les matériaux à base de nanotubes sont impliqués.

I.5 Suspensions et fibres de nanotubes de carbone : état de l'art

I.5.1 Suspensions

Historiquement, la première voie explorée pour mettre les nanotubes de carbone en suspension consiste à appliquer des ultrasons en solvant organique ^[Lu]. Les taux de nanotubes suspendus de cette façon restent toutefois faibles, de l'ordre de 0.1 mg/ml dans le diméthylformamide par exemple, et restent par conséquent difficilement exploitables pour une mise en forme macroscopique. Les espoirs se sont donc tournés vers la modification de la surface des nanotubes afin de les rendre plus compatibles avec certains solvants ^[Chen 1998]. Le greffage par voie chimique de groupes hydroxy –OH ou acide carboxylique –COOH a notamment pu

augmenter sensiblement la solubilité des nanotubes dans l'eau (≈ 50 mg/ml ^[Shaffer]). De nombreuses études continuent à l'heure actuelle d'élargir le spectre des espèces pouvant être greffées aux nanotubes, et des applications très intéressantes dans le domaine des capteurs ou des biocapteurs pourraient voir le jour, à condition de mettre en forme ces nanotubes modifiés à une échelle macroscopique. Mais bien que très riche, cette voie demeure difficile à mettre en œuvre. De plus, la modification chimique des nanotubes peut affecter et dégrader leurs propriétés.

Parallèlement au développement de ces techniques, dans la deuxième moitié des années 1990, la problématique de la purification des suies de nanotubes a ouvert la voie à des méthodes de dispersion plus douces. Au cours du paragraphe I.2.6, nous avons vu en effet que la majorité des procédés de synthèse consistait à utiliser de fines particules métalliques catalytiques. A l'issue de la synthèse, ces nanoparticules se retrouvent en quantité variable dans la suie. Le besoin de travailler sur des échantillons purs pour les études fondamentales ou l'élaboration de matériaux a ainsi conditionné l'apparition dans un premier temps de méthodes de purification par voie acide ^[Ebbesen, Chen 1996, Tohji]. Des acides forts comme l'acide nitrique ou l'acide sulfurique ont ainsi été employés, réduisant de façon significative le taux de certaines particules métalliques. Mais ces méthodes ne sont pas efficaces sur tous les métaux, et, inconvénient potentiel, nombre d'oxydants forts détériorent les nanotubes ^[Zhang 2004]. La séparation des nanotubes de leurs impuretés s'est donc finalement dirigée vers l'utilisation des tensioactifs pour suspendre les nanotubes. Le caractère amphiphile de ces molécules leur permet de s'adsorber sur la surface hydrophobe des nanotubes, ce qui n'altère pas la structure de ces derniers et contraste donc avec les techniques de fonctionnalisation covalente par voie chimique. A l'aide de techniques de microfiltration par exemple ^[Bandow], les nanotubes peuvent ensuite être séparés des autres constituants indésirables comme les impuretés graphitiques ou métalliques. L'efficacité des tensioactifs à stabiliser les nanotubes, en particulier en solution aqueuse, a ainsi été démontrée ^[Bonnard].

Dans ce que l'on appelle les superacides, à savoir des mélanges concentrés d'acide sulfurique, d'oléum, d'acide chlorosulfonique et d'acide triflique, Davis *et al.* ont montré récemment que les nanotubes monoparoï peuvent aussi être suspendus à haute concentration (jusqu'à environ 10 %_{wt} soit ~ 100 mg/ml) ^[Davis 2004a]. La stabilisation des nanotubes dans ces solutions provient de leur protonation par les acides, ce qui induit des répulsions électrostatiques entre les particules. Cependant, cette approche présente une limitation intrinsèque puisqu'une modification chimique des nanotubes peut affecter leur structure et leurs propriétés physiques, introduire des défauts, et réduire leurs dimensions ^[Zhang 2004]. De plus, il ne s'agit pas de solvants d'utilisation aisée.

La fonctionnalisation non-covalente des nanotubes, c'est-à-dire l'adsorption de molécules amphiphiles à leur surface, est plus simple et permet à une large variété d'espèces d'être utilisées sans affecter les propriétés intrinsèques des nanotubes. Nous avons évoqué les tensioactifs, mais de nombreux autres composés présentent aussi une capacité à s'adsorber à la surface des nanotubes. Nous pouvons par exemple citer l'enroulement de certaines chaînes de polymères diblocs [Curran] ou encore la cristallisation de protéines telles que la streptavidine [Balavoine] autour des nanotubes. Notons par ailleurs que l'intérêt de l'adsorption de molécules à la surface des nanotubes ne réside pas seulement dans la stabilisation des nanotubes en suspension. La cristallisation de protéines à la surface des nanotubes pourrait par exemple être intéressante pour le développement de biocapteurs puisque les propriétés électroniques des nanotubes peuvent être combinées aux propriétés de reconnaissance moléculaire de ces espèces.

En 2000, Vigolo et collaborateurs [Vigolo 2000] ont rapporté une étude détaillée de systèmes [Nanotubes/Tensioactifs/Eau]. Dans leur publication, un des principaux aspects étudiés est l'évolution du système avec la concentration en tensioactif ou en nanotubes. Des nanotubes monoparoi produits par arc électrique sont tout d'abord dispersés à l'aide d'ultrasons dans des solutions aqueuses de dodécyl sulfate de sodium (SDS), tensioactif anionique qui s'adsorbe à la surface des fagots de nanotubes. A faible concentration en tensioactif, des agrégats issus de la suie sont encore présents en solution (cf. fig. I-14a). Les ultrasons ne font que réduire la taille de ces agrégats car la quantité de tensioactif est trop basse pour produire un recouvrement efficace qui puisse contrebalancer les interactions attractives de van der Waals. En augmentant légèrement la concentration en tensioactif, les nanotubes sont dispersés de façon homogène et une seule phase est observable en microscopie optique (cf. fig. I-14b). Dans ce régime, la stabilité des suspensions, qui est d'ordre cinétique, est assurée par les répulsions électrostatiques entre les molécules de tensioactifs adsorbées à la surface des nanotubes, les protégeant ainsi des interactions attractives de van der Waals. Cependant, à plus haute concentration en SDS, une texture qui reflète la présence d'agrégats peu denses peut être observée (cf. fig. I-14c). Ces agrégats coexistent avec une phase homogène de nanotubes, ce qui suggère que des interactions attractives apparaissent quand la concentration en tensioactif augmente. Les agrégats grossissent et se densifient avec cette concentration, et la viscosité de la suspension augmente significativement. Un tel comportement a été attribué à l'augmentation de la concentration en micelles de SDS dans la solution. Lorsque deux fagots de nanotubes sont assez proches l'un de l'autre, les micelles ne disposent plus d'assez de place pour s'insérer entre eux. Cela a pour conséquence de déséquilibrer la balance des forces osmotiques que les micelles impriment aux fagots, et tout se passe comme si des

interactions attractives tendent à agréger ces derniers. Ce type d'interaction, nous l'avons vu au paragraphe I.3.3, est appelé interaction de déplétion.

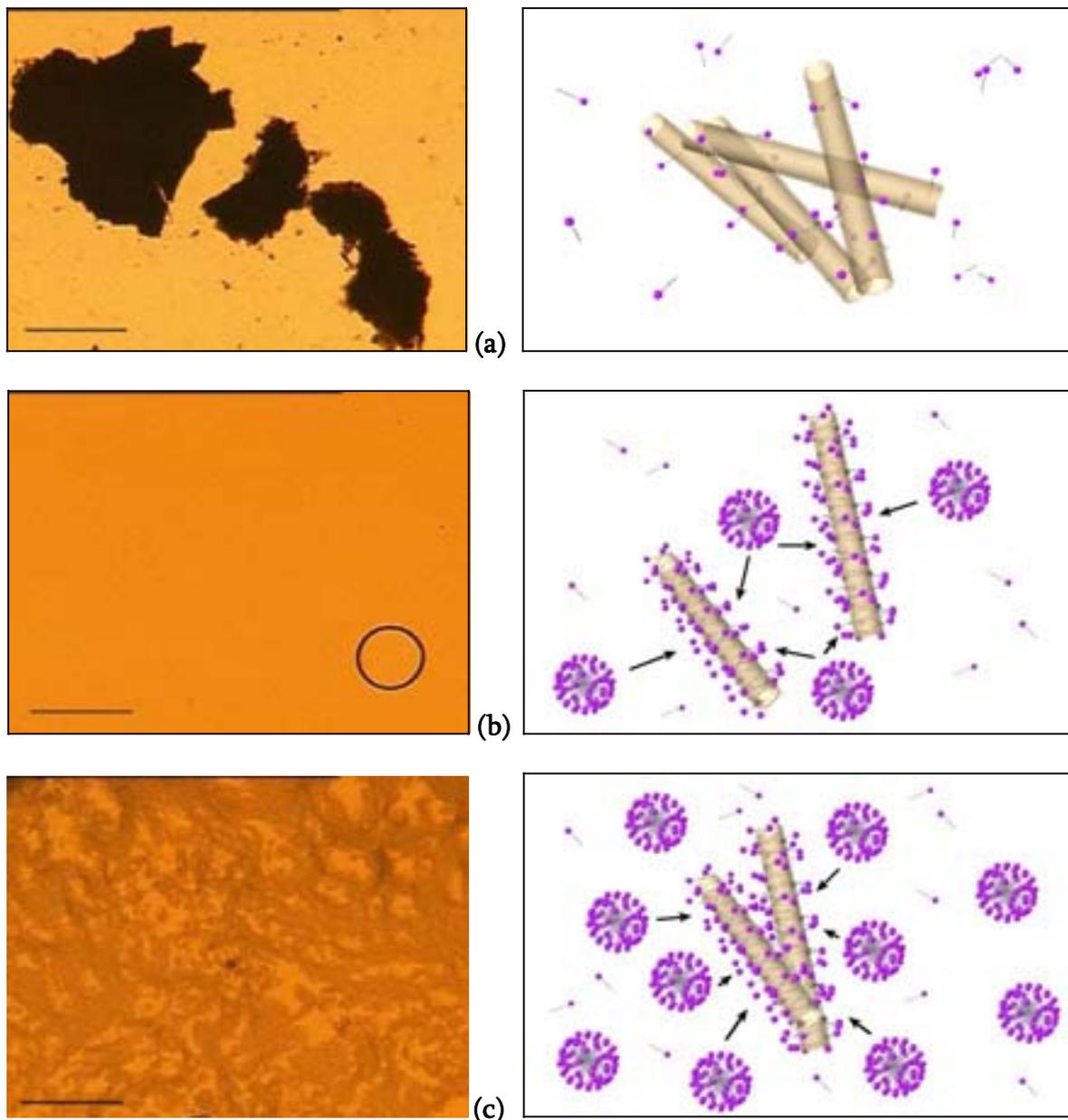


Figure I-14 – A gauche, clichés de microscopie optique (échelle = 200 μm) de nanotubes de carbone monoparoi dans des solutions de SDS. Respectivement, de haut en bas, à basse concentration, à concentration intermédiaire et à concentration élevée en SDS. Les schémas sur la droite représentent le comportement des fagots de nanotubes dans ces solutions. Les flèches schématisent la pression osmotique qu'effectuent les micelles sur les fagots de nanotubes. Plus la concentration en SDS est élevée, et plus cette pression augmente, jusqu'à contrebalancer les répulsions électrostatiques entre fagots. Ces derniers restent alors agrégés tant que la concentration en micelles ne diminue pas.

Un système [Nanotubes monoparoi / SDS / Eau] présente ainsi la topologie suivante :

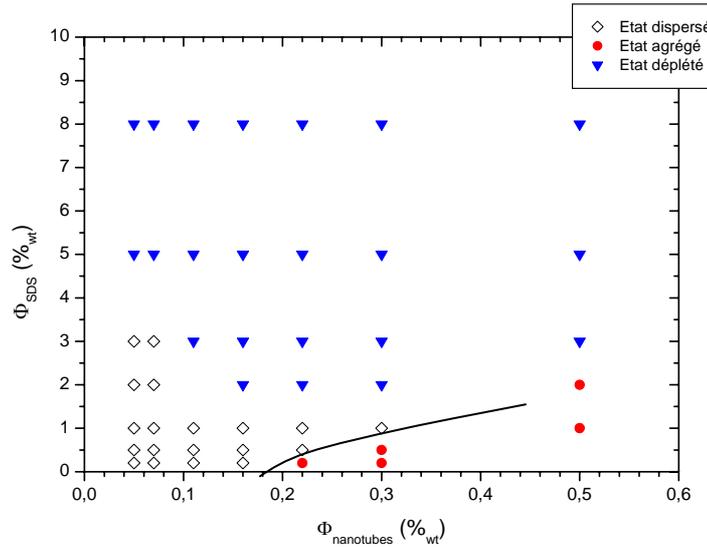


Figure I-15 – Etat du système [Nanotubes monoparoi / SDS / Eau] selon les différentes observations en microscopie optique (d'après thèse B. Vigolo [Vigolo 2002a])

Il est important de noter que dans le régime où les interactions de déplétion sont dominantes, les agrégats formés en solution n'ont pas tendance à sédimenter. Alors que de gros agrégats dus à un manque de tensioactif peuvent être assez facilement détectés à l'œil, les suspensions homogènes ne présentent par contre visuellement aucune différence avec leurs homologues trop concentrées en tensioactif. Il est par conséquent primordial d'effectuer une vérification au microscope optique avant d'utiliser une suspension.

L'étude d'un diagramme d'état est un travail fastidieux, mais se révèle d'une très grande utilité car il permet d'optimiser les concentrations à employer pour chaque application donnée. Pour des matériaux composites, il est en règle générale nécessaire d'utiliser les suspensions les plus concentrées possibles en nanotubes afin d'améliorer leurs propriétés. Le travail effectué par Vigolo *et al.* a ainsi permis de déterminer que le couple 0.3 % SWNT / 1.2 % SDS est optimal pour le filage des nanotubes. Cependant, le diagramme de la figure I-15 révèle aussi une limitation liée à l'utilisation de tensioactifs dans les suspensions. Il est en effet difficile dans ce genre de système d'augmenter la concentration en nanotubes au-delà d'un certain point à cause des interactions de déplétion. Pour atteindre de plus hautes concentrations que celles indiquées à la figure I-15, il faudrait un composé amphiphile qui n'induit pas d'interactions de déplétion entre les nanotubes, ce qui revient à chercher un composé ne créant pas de volume exclu autour des particules. Pour cela, l'utilisation de polymères adsorbants pourrait se révéler intéressante [Vrij]. Cette voie sera abordée au paragraphe II.2.3.

La faible reproductibilité de la composition des poudres de nanotubes est encore un obstacle important pour le développement de matériaux et la standardisation des suspensions. Il est toutefois intéressant de remarquer que, quelque soit le procédé de synthèse, le taux et la nature des impuretés ne modifient pas significativement le comportement des nanotubes en suspension. L'effet principal demeure, à savoir que plus les nanotubes sont dilués et plus il faut une attraction forte pour créer des agrégats, c'est-à-dire des concentrations en tensioactif élevées (pression osmotique plus forte des micelles).

I.5.2 Fibres

A ce jour, les procédés employés pour la production de fibres de nanotubes monoparoi se répartissent en quatre catégories principales : la croissance à l'état solide directement issue de la synthèse [Zhang 2002, Li], la fabrication par électrophorèse [Gommans], l'extrusion en voie fondue [Haggenmueller] et le filage en voie humide [Vigolo 2000, Dalton]. L'intérêt grandissant pour la mise en forme des nanotubes se reflète dans le nombre croissant de publications portant sur le sujet, à tel point que la description de chaque méthode et de ses avantages réclamerait bien plus que les quelques pages que nous pouvons allouer à ce paragraphe. Nous ne décrivons ici que les bases essentielles à la compréhension de la formulation des fibres abordée dans les chapitres suivants, et proposons donc au lecteur intéressé par une description détaillée des autres méthodes de parcourir par exemple l'article de revue écrit par V. Davis et M. Pasquali dans « Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials » [Davis 2004b]. Nous avons choisi de nous intéresser à la technique de filage en voie humide développée par Vigolo *et al.* [Vigolo 2000], technique permettant d'obtenir de façon simple, rapide, à température ambiante et en grandes quantités des fibres de nanotubes orientés. L'objectif général de ce travail, comme nous le verrons plus loin, est d'améliorer ces fibres en optimisant le procédé, en variant les nanotubes ainsi que les traitements, et de caractériser des propriétés non étudiées jusqu'alors.

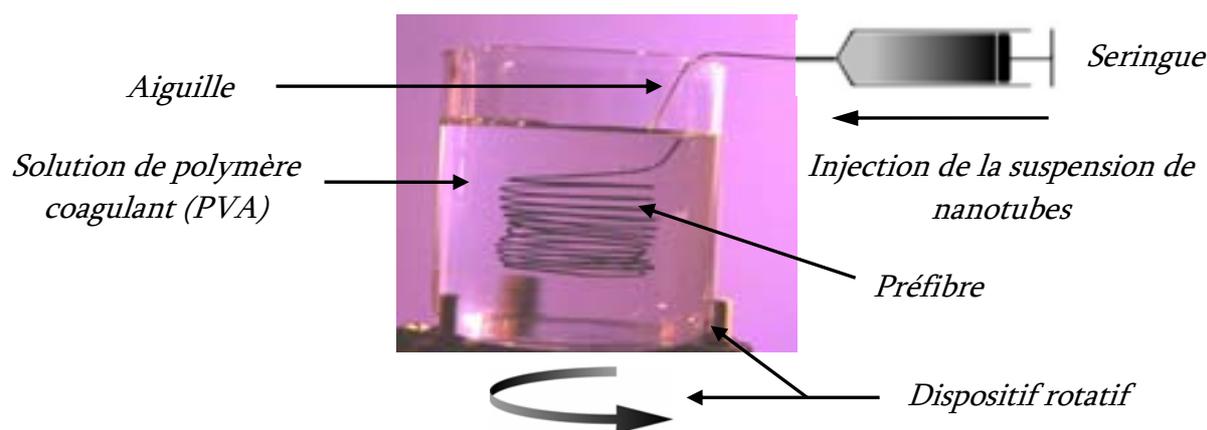


Figure I-16 – Représentation schématique du dispositif expérimental de filage des nanotubes en voie humide développé par Vigolo *et al.*

Le procédé, schématisé à la figure I-16, consiste à injecter, au moyen d'une seringue et d'une aiguille, les nanotubes préalablement suspendus de façon homogène dans le flux d'un polymère coagulant. L'état dans lequel se trouve la dispersion, à savoir un état agrégé, déplété ou homogène, est de première importance car les agrégats en suspension peuvent à la fois nuire à la coagulation des nanotubes par le polymère mais aussi introduire des défauts au sein du matériau final et ainsi nuire à ses différentes propriétés. La connaissance du diagramme de phases des suspensions employées est donc un atout pour le filage des nanotubes, et qui permet de plus, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, d'optimiser les concentrations à employer.

L'agrégation des nanotubes est obtenue à l'aide d'une solution aqueuse de polymère, du poly(vinyl alcool) (PVA). À cause de son caractère amphiphile, il s'adsorbe à la surface des nanotubes et crée des interactions de pontage qui les lient au sein d'une structure gonflée en solvant que nous nommerons 'pré-fibre'. Comme pour les solutions de polymères rigides ou de colloïdes anisotropes [Doi, Clarke], le flux imposé à la suspension pour son injection dans le bain de polymère aligne les nanotubes dans la direction du flux. Ceci peut être confirmé expérimentalement en observant en microscopie optique la biréfringence induite dans la direction d'un cisaillement appliqué à une suspension de nanotubes entre lame et lamelle. Un des avantages de ce procédé réside dans le fait que le PVA s'adsorbe rapidement à la surface des nanotubes dès leur sortie de l'aiguille d'injection. Il en résulte que l'orientation des nanotubes obtenue grâce au flux de la suspension est relativement bien maintenue au sein de la pré-fibre. Une preuve en est la biréfringence observée en microscopie optique dans l'axe de la pré-fibre, comme le montre la figure I-17 suivante.

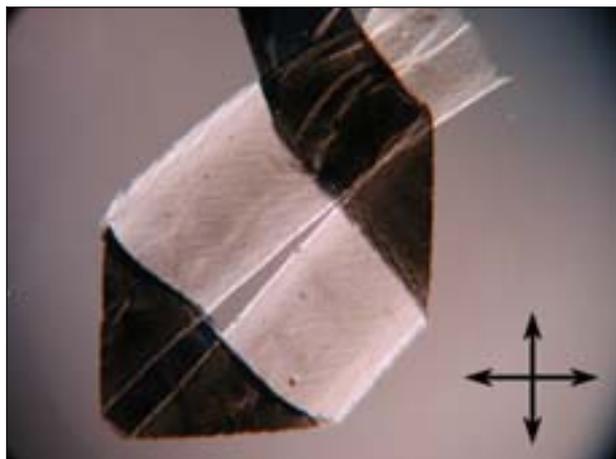


Figure I-17 – Cliché de microscopie optique d'une préfibre. Les flèches représentent le polariseur et l'analyseur croisés. La préfibre est optiquement anisotrope lorsqu'elle se situe à 45 ° des polariseurs, indiquant que les nanotubes sont principalement orientés selon l'axe de la préfibre. Largeur de l'image = 4 mm.

Les préfibres ont en règle générale une section du même ordre de grandeur que le diamètre de l'aiguille d'injection. Le contrôle de la vitesse de rotation de la solution de PVA, ainsi que le contrôle du débit d'injection de la suspension à l'aide d'un pousse-seringue, permettent toutefois d'obtenir des préfibres plus ou moins fines. Il existe en effet à l'extrémité de l'aiguille d'injection un gradient de vitesses provenant de la différence entre la vitesse d'injection de la suspension et la vitesse du flux de PVA. Ce gradient crée un cisaillement élongationnel qui, lorsqu'il croît, affine les préfibres.

Une fois obtenues, ces préfibres peuvent être rincées à l'eau pour éliminer l'excès de PVA et désorber une partie du SDS. Le fait que la structure ne se désagrège pas lors de ces rinçages successifs démontre une forte interaction entre les chaînes de PVA et les nanotubes. En sortant les préfibres à l'air libre, l'eau s'évapore et s'évacue par drainage. Il en résulte une fibre de section cylindrique, comme l'illustre le cliché présenté à la figure I-18.

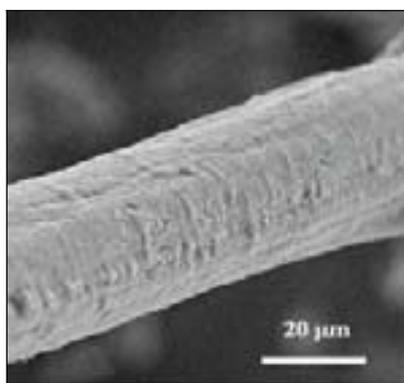


Figure I-18 – Cliché de microscopie électronique à balayage d'une fibre de nanotubes de carbone monoparoi.

Le diamètre des fibres est généralement compris entre 10 et 80 μm , selon les conditions de filage. Il est possible d'associer, à l'extrémité de l'aiguille d'injection dont le diamètre est en règle générale de 0.5 mm, une buse conique d'un diamètre inférieur (300 μm environ) et dont les contours sont mieux définis. Elle a pour principal effet de créer un premier cisaillement élongationnel qui force les nanotubes à s'orienter dans le sens du flux, et d'améliorer la qualité du jet de suspension injectée dans le bain coagulant, ce qui améliore l'homogénéité des préfibres et donc des fibres de nanotubes. La figure I-19 expose des clichés de cette buse conique. La procédure classique utilisée par Vigolo *et al.* pour formuler des fibres de nanotubes de carbone monoparoi consiste à injecter la suspension à l'aide d'une aiguille de diamètre 0.5 mm dans un bain de PVA (70000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 5 %_wt dans l'eau, l'extrémité de l'aiguille étant placée à 2 cm du centre de ce dernier et de façon tangentielle au flux de PVA. Le débit d'injection de la suspension est typiquement de l'ordre de 50 ml/h alors que la vitesse de rotation du bain coagulant est elle de l'ordre de 100 trs/min.



Figure I-19 – Clichés de la buse de filage (longueur : environ 1 cm, diamètre du conduit à l'extrémité : 300 μm).

I.6 Problématique

Dans le paragraphe I.5 précédent, nous avons décrit quelques travaux liés aux suspensions et aux fibres de nanotubes de carbone. Les études effectuées et les principaux résultats obtenus jusqu'à présent peuvent se résumer en deux points :

- Le comportement détaillé des nanotubes en suspension n'est connu que pour des nanotubes monoparoi stabilisés par des tensioactifs courts comme le SDS. La principale limitation de ce genre de système réside dans la difficulté d'atteindre des régimes fortement concentrés en nanotubes à cause de l'apparition d'interactions de déplétion. Ce phénomène est lié à la présence de micelles de tensioactifs en solution.

- La formulation de fibres en voie aqueuse est décrite pour des nanotubes monoparoi préalablement stabilisés par des tensioactifs. Les fibres obtenues par le procédé rotatif de Vigolo *et al.* ont une résistivité électrique comprise entre 1 et 10 ohm.cm, un module d'Young en moyenne entre 7 et 15 GPa et une contrainte à la rupture de 200 MPa au maximum. Il a en outre été montré [Vigolo 2002b] que l'orientation des nanotubes au sein des fibres peut être améliorée à l'aide de traitements mécaniques consistant à étirer les fibres dans un solvant. La meilleure orientation obtenue par ce genre de traitement en 2002 est de 25 ° par rapport à l'axe de la fibre. L'influence de l'orientation des nanotubes sur les propriétés électriques des fibres n'est toutefois pas connue, et l'amélioration des propriétés mécaniques avec l'orientation des nanotubes a été démontrée de façon ponctuelle. Plus récemment, en 2004, un procédé de coagulation qui est aussi en voie liquide a permis d'atteindre la meilleure orientation publiée pour des fibres de nanotubes : 15.5° [Ericson].

Dans cette thèse, l'objectif est d'aller plus loin sur plusieurs aspects concernant les suspensions et les fibres de nanotubes de carbone.

Le premier concerne le fait que seuls des nanotubes monoparoi ont été étudiés jusqu'à présent. De par leur structure différente, les nanotubes multiparois présentent pourtant un intérêt fondamental évident, qui s'accompagne de plus de l'intérêt marqué des industriels étant donné leur plus faible coût. Nous nous intéresserons donc au cours du chapitre II à l'influence de la structure des nanotubes sur leur comportement en suspension en étudiant le diagramme de phases de nanotubes multiparois stabilisés par des tensioactifs en milieu aqueux. Nous montrerons que les phénomènes et interactions impliqués dans les systèmes de nanotubes monoparoi et multiparois sont identiques, ce qui signifie que la structure des nanotubes ne modifie pas de façon significative les propriétés d'adsorption des tensioactifs ni les interactions entre tubes. Par ailleurs, nous montrerons au chapitre III qu'il est possible, au prix d'un certain travail de formulation, d'obtenir des fibres de nanotubes multiparois. Il s'agit de la première démonstration du filage des nanotubes multiparois en voie aqueuse, ce qui constitue une étape importante pour l'exploitation de leurs propriétés individuelles et une potentielle utilisation des fibres de nanotubes à l'échelle industrielle. L'exploitation du diagramme de phases présenté au chapitre II se révèle essentielle et démontre l'importance du travail en amont sur les suspensions avant la fabrication de matériaux. Nous exposerons ensuite au chapitre IV les premières caractérisations des propriétés mécaniques et électriques de ces fibres. L'intérêt réside ici dans leur comparaison avec les propriétés de fibres de nanotubes monoparoi. Nous verrons notamment que, malgré des propriétés mécaniques légèrement inférieures aux fibres de nanotubes monoparoi, les fibres de nanotubes multiparois

présentent une bien meilleure conductivité électrique, probablement en raison du plus gros diamètre de ces nanotubes.

Un autre aspect concerne la limitation liée à l'utilisation de tensioactifs pour stabiliser les nanotubes en suspension. Pour remédier au problème des interactions de déplétion dans ces systèmes, nous proposons d'utiliser des polymères adsorbants. Nous nous intéresserons au comportement de nanotubes monoparoi stabilisés par des brins d'ADN dénaturé en solution aqueuse, et montrerons que la topologie du diagramme de phases d'un tel système est significativement différente de celle de nanotubes stabilisés par des tensioactifs courts comme le SDS. Notamment, l'absence de phénomène de déplétion permet d'atteindre des régimes de haute concentration en nanotubes où prennent place des phénomènes d'organisation spontanée tels que l'on peut les rencontrer avec des particules hautement anisotropes (particules d'argile, d'alumine ou encore polymères rigides par exemple). Nous montrerons plus particulièrement qu'il est possible d'obtenir une phase nématique de nanotubes monoparoi, c'est-à-dire une phase dans laquelle les nanotubes ont une orientation préférentielle et un désordre de position. Ce résultat est important car il s'agit de la première démonstration d'une phase nématique de nanotubes Browniens non fonctionnalisés ni dopés. Il s'agit d'une approche douce qui n'influe pas sur la structure des nanotubes comme le font les autres approches à l'heure actuelle, et qui, par conséquent, garde intactes les propriétés individuelles des nanotubes. Après avoir étudié l'influence de la nature du dispersant sur le comportement des nanotubes en suspension, nous nous intéresserons à son influence sur les propriétés mécaniques et électriques des fibres de nanotubes. Nous montrerons notamment que la présence d'un polymère adsorbant comme l'ADN dénaturé à la surface des nanotubes permet de doubler le module d'Young des fibres, en contribuant probablement au pontage des nanotubes et ainsi à une meilleure cohésion de l'ensemble du matériau.

Pour exploiter au mieux les propriétés individuelles des nanotubes au sein de matériaux macroscopiques, il est essentiel de disposer au préalable de suspensions homogènes. Le principal moyen utilisé à l'heure actuelle pour éliminer les agrégats de nanotubes est l'homogénéisation par ultrasons. Il a toutefois été montré récemment ^[Lu] que les ultrasons peuvent affecter les dimensions des nanotubes. Or, les propriétés de matériaux à base de nanotubes sont présumées fortement dépendantes des dimensions des nanotubes ou des fagots. Par exemple, le taux de percolation dans un composite devrait diminuer avec l'augmentation de l'anisotropie des nanotubes ^[Balberg]. Le renforcement mécanique dans les matériaux composites devait aussi être optimisé avec des nanotubes ou des fagots longs et fins ^[Thostenson, Cox, Cadek]. A contrario, des

nanotubes plus courts peuvent présenter une chimie plus riche en raison des liaisons pendantes à leurs extrémités, et devraient être plus adaptés pour des applications en électronique [Liu 1998, Yudasaka]. Il est donc essentiel de pouvoir caractériser et contrôler les dimensions des nanotubes avant la formulation de matériaux. Il s'agit d'un des aspects que nous allons développer dans cette thèse. Nous montrerons au chapitre II que les dimensions des nanotubes peuvent être caractérisées directement en suspension par diffusion dynamique dépolarisée de la lumière [Badaire 2004a]. Comme préalablement observé par des techniques de comptage par imagerie telles que la microscopie à force atomique (AFM) ou la microscopie électronique à balayage (MEB) [Ausman, Islam 2003, O'Connell 2002], nous confirmons que les conditions d'homogénéisation peuvent affecter fortement les dimensions des nanotubes en les coupant et en réduisant le diamètre des fagots. Cependant, à l'opposé des techniques de comptage, la diffusion de la lumière ne requiert pas le séchage de la suspension sur un substrat pour son analyse. De plus, la diffusion s'opère sur une large population de particules ce qui conduit à une statistique bien plus importante que les techniques utilisées jusqu'alors. La diffusion de la lumière pourrait par conséquent devenir une technique particulièrement intéressante pour la standardisation des dispersions et le développement de futures applications à base de nanotubes. Pour illustrer l'efficacité de cette technique et l'importance des dimensions des nanotubes, nous montrerons au chapitre IV que de légères variations des conditions d'homogénéisation peuvent affecter significativement les propriétés électriques des fibres de nanotubes. Des fibres préparées avec les mêmes lots de nanotubes et les mêmes produits chimiques peuvent ainsi présenter des différences de résistivité de plus de deux ordres de grandeur.

Bien que les nanotubes aient une faible résistivité électrique (environ 10^{-4} ohm.cm, cf. paragraphe I.2.3), les fibres telles que filées dans les conditions initialement utilisées par Vigolo *et al.* présentent une résistivité supérieure de 4 à 5 ordres de grandeur à celle des nanotubes. Ceci peut être une limitation dans la mesure où certaines applications importantes comme les actionneurs électromécaniques ou les capteurs électrochimiques par exemple nécessitent une meilleure conductivité électrique. La limitation provient principalement du polymère utilisé pour la coagulation des nanotubes, le PVA, qui est un isolant électrique. Le principal procédé visant à améliorer les propriétés de conduction des fibres est ainsi à l'heure actuelle un procédé de traitement thermique post-synthèse consistant à éliminer le PVA. Cependant, ce type de traitement conduit à une dégradation des propriétés mécaniques des fibres en les rendant cassantes. Il serait par conséquent particulièrement intéressant de pouvoir inclure, dès l'étape de dispersion, un agent conducteur qui se retrouverait dans la fibre finale et lui transférerait ses propriétés. Une des voies que nous proposons est d'utiliser des polymères conducteurs, non

comme simples additifs, mais comme dispersants des nanotubes. En s'adsorbant à la surface des nanotubes, les polymères devraient en effet avoir plus de chance de résister au procédé de filage et de ne pas être dilués dans le bain coagulant. Le chapitre II sera donc l'occasion de présenter la formulation de suspensions de nanotubes stabilisés par de tels polymères. Nous montrerons que des polymères conducteurs de la classe des polyanilines et des polythiophènes sont aptes à stabiliser les nanotubes dans des concentrations suffisantes pour réaliser leur filage. Après la présentation de la formulation de telles fibres au chapitre III, nous présenterons ainsi au chapitre IV la caractérisation de leurs propriétés électriques. Nous montrerons que les polymères conducteurs permettent de diminuer significativement la résistivité des fibres de plus d'un ordre de grandeur sans pour autant dégrader leurs propriétés mécaniques. Ceci est un avantage important pour les applications potentielles au sein desquelles elles pourraient être utilisées.

Un des aspects développés dans cette thèse concerne la recherche des paramètres qui gouvernent les propriétés mécaniques et électriques des fibres de nanotubes. Outre l'influence de la taille des nanotubes dont nous venons de parler, nous étudierons en détail l'impact de la structure des nanotubes au sein des fibres ainsi que de la composition chimique de ces dernières. Les nanotubes étant des macromolécules fortement anisotropes, nous confirmerons au cours du chapitre IV l'importance de leur orientation au sein des fibres par une étude détaillée de l'évolution des comportements mécaniques de celles-ci. Jusqu'alors, le principal procédé employé pour améliorer l'orientation des nanotubes au sein des fibres consistait à étirer ces dernières dans un solvant. Ce procédé n'est toutefois pas optimal car il n'autorise les fibres à s'allonger que d'environ 100 % au maximum, ce qui n'est pas suffisant pour obtenir une importante amélioration de la structure des fibres. A l'aide d'un procédé d'étirement à chaud dans l'air, nous montrerons toutefois qu'il est possible d'atteindre des étirements de 1000 % et ainsi d'améliorer significativement les propriétés des fibres. Les fibres obtenues par ce procédé ont un module d'Young qui peut atteindre 40 GPa et une contrainte à la rupture de 1.7 GPa, avec un allongement à la rupture d'environ 5 %. L'orientation des nanotubes, caractérisée par diffraction des rayons X, est de 8 ° par rapport à l'axe de la fibre, ce qui constitue à ce jour la meilleure orientation constatée pour une fibre de nanotubes et de façon plus générale pour un matériau à base de nanotubes. La ténacité, qui caractérise l'énergie nécessaire pour casser la fibre, atteint ainsi plus de 40 J/g, ce qui dépasse d'ores et déjà la ténacité de fibres hautes performances telles que les fibres de Kevlar (dont la ténacité est d'environ 30 J/g). Ces fibres présentent ainsi un intérêt potentiel pour des applications nécessitant une grande capacité d'absorption d'énergie, comme les ceintures de sécurité ou les gilets pare-balles par exemple. Les prédictions théoriques de Liu et Kumar ^[Liu 2003] (cf. figure I-20), avec lesquelles nos résultats s'accordent, laissent de plus

envisager une grande marge de progression, pour peu que l'on puisse réduire l'orientation des nanotubes de quelques degrés supplémentaires. Par ailleurs, nous montrerons aussi que l'orientation des nanotubes n'est pas le seul paramètre à gouverner les propriétés des fibres. Il sera ainsi établi au cours du chapitre IV que la composition chimique des fibres influe sur leurs propriétés mécaniques, mais aussi fortement sur leurs propriétés électriques. A l'aide d'un modèle simple, nous montrerons que la résistivité des fibres est principalement gouvernée par les contacts entre nanotubes. Il est en effet possible d'obtenir des diminutions importantes en jouant soit sur la résistance intrinsèque de ces contacts via une élimination totale ou partielle du PVA ou via l'adsorption de polymères conducteurs à la surface des nanotubes, soit sur la surface des contacts via l'augmentation du diamètre des nanotubes ou de leurs faisceaux.

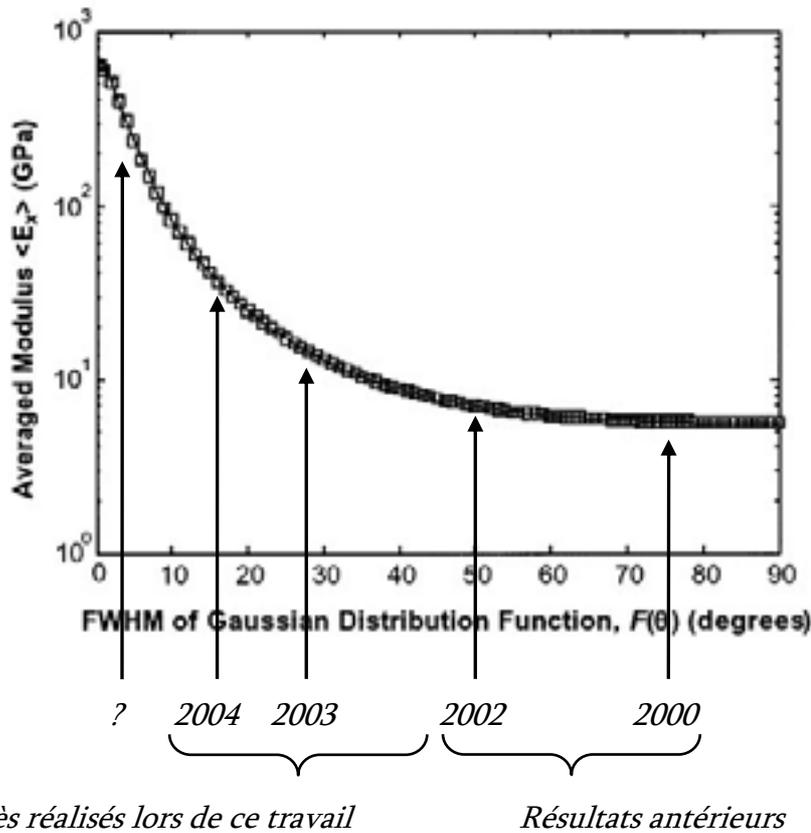


Figure I-20 – Evolution théorique du module d'Young de fibres de nanotubes en fonction de leur orientation (FWHM = 2 x orientation des nanotubes par rapport à l'axe de la fibre, cf. paragraphe IV.3.1), selon Liu et Kumar [Liu 2003]. Les dates indiquent les évolutions réelles effectuées sur l'orientation des nanotubes au sein des fibres depuis la publication initiale de Vigolo *et al.* [Vigolo 2000].

Enfin, un autre aspect de cette thèse concerne la caractérisation de propriétés non étudiées jusqu'alors. Nous étudierons les propriétés électromécaniques de fibres de nanotubes monoparois mais aussi de nanotubes multiparois. La réponse électromécanique des nanotubes multiparois à une injection de charges électriques sera ainsi mise en évidence pour la première fois. Bien que la

réponse de fibres faites à partir de tels nanotubes reste faible devant celle de fibres de nanotubes monoparoi, nous montrerons que les propriétés électromécaniques de ces deux types de fibres sont directement liées à leur capacitance électrochimique (cf. paragraphe IV.6.2), à l'orientation des nanotubes, ainsi qu'à la précontrainte à laquelle elles sont soumises. Les fibres de nanotubes monoparoi sont capables de générer des contraintes supérieures d'un ordre de grandeur à celles de papiers de nanotubes isotropes, ce qui démontre l'intérêt d'utiliser un matériau dans lequel les nanotubes ont une orientation privilégiée, et 18 fois supérieures à ce qu'est capable de générer un muscle humain. Ces fibres pourraient ainsi par exemple être potentiellement intéressantes pour le développement d'applications robotiques. Le chapitre IV sera aussi l'occasion de s'intéresser à un aspect lié à l'électrochimie des fibres en y incorporant un polymère conducteur par voie électrochimique. En alternative à l'utilisation de polymères conducteurs comme dispersants, nous montrerons en effet qu'il est possible de polymériser un composé intrinsèquement conducteur dans la porosité accessible des fibres et de leur transférer une partie de ses propriétés. Il sera notamment établi qu'une fibre infiltrée, au départ fragile en raison du traitement thermique employé pour éliminer le PVA isolant, voit ses propriétés de conduction électrique légèrement améliorées et sa résistance mécanique à la flexion qualitativement accrue. Sachant que les actionneurs électromécaniques sont intrinsèquement limités par leur seuil de rupture mécanique, ces résultats pourraient potentiellement être exploités pour produire des actionneurs avec des courses de travail plus grandes et des temps de vie améliorés.

Chapitre II

Suspensions de nanotubes de carbone

Après un paragraphe introductif, ce deuxième chapitre commence par présenter la formulation de suspensions de nanotubes de carbone. Nous nous intéressons plus précisément à moduler les types de nanotubes et de dispersants au sein des dispersions et à comprendre leur influence sur les diagrammes de phases. Le chapitre enchaîne ensuite sur la caractérisation des nanotubes en suspension. La diffusion de la lumière va nous permettre notamment de quantifier les dimensions des nanotubes en suspension, aspect majeur dont nous verrons l'importance au cours du chapitre IV.

II.1 Introduction

Pour disperser les nanotubes dans un solvant, deux approches sont possibles. La première est de greffer chimiquement à la surface des nanotubes des espèces qui leur confèrent une plus grande affinité avec le solvant [Chen 1998]. Cette approche présente cependant l'inconvénient d'affecter la structure et donc les propriétés des nanotubes. Nous avons par conséquent choisi l'autre approche, non-covalente, qui consiste à adsorber des espèces amphiphiles à la surface des nanotubes. Et là encore, deux possibilités s'offrent à nous. La première est d'utiliser des tensioactifs, comme le SDS qui a largement fait ses preuves [Bonnard]. Sa taille moléculaire lui permet de diffuser assez vite vers les interfaces ce qui est un atout non négligeable compte tenu de la surface importante de nanotubes qu'il faut stabiliser. Mais, nous l'avons vu au cours du premier chapitre, les tensioactifs s'auto-assemblent en solution en formant des micelles, ce qui est préjudiciable à la stabilité des suspensions au-delà d'une certaine concentration à cause de l'apparition de phénomènes de déplétion. Il reste toutefois une question à laquelle nous allons essayer de répondre dans les prochains paragraphes : Que se passe-t-il lorsque l'on change la nature des nanotubes ? Notamment, le diagramme de phases présenté au paragraphe I.5.1 est-il

totallement modifié par l'emploi de nanotubes multiparois, ou seule la nature du dispersant influence t-elle sa topologie ?

Si dans les réponses que nous allons apporter à ces interrogations il apparaît que des phénomènes de déplétion subsistent à hautes concentrations, nous allons être amenés à nous interroger à nouveau. Car concentrer les nanotubes de façon homogène au-delà des limites affichées par le diagramme de phases de la figure I.15 pourrait s'avérer utile pour au moins deux raisons. Le filage des nanotubes, tout d'abord, pourrait en profiter car il faut par exemple savoir que de nombreuses fibres hautes performances comme les fibres aramide (Kevlar®, Nomex®...) sont filées à partir de solutions concentrées ($\approx 20\%$ pour le kevlar). Mais il serait aussi intéressant d'étudier le comportement des nanotubes à plus haute concentration, et de voir notamment si une phase organisée de nanotubes non fonctionnalisés ni dopés peut apparaître. En effet, nous rappelons que des phases nématiques de nanotubes ont été rapportées ; mais jusqu'à présent uniquement avec des tubes fonctionnalisés [Song], dopés [Davis 2004a] ou encore inclus dans un gel de polymère [Islam 2004]. Afin d'éviter les problèmes de déplétion, nous proposons d'utiliser d'autres types de dispersants : des polymères adsorbants [Barisci, Badaire 2004b]. Même s'il existe un large répertoire de telles espèces, seules quelques unes d'entre elles seront adaptées pour disperser les nanotubes, et un travail de formulation va se révéler nécessaire pour les découvrir. Prenons un exemple : Le PVA est un polymère adsorbant qui possède une longue chaîne carbonée hydrophobe sur laquelle sont greffées des fonctions alcool qui, elles, préfèrent amplement être entourées de molécules d'eau. Le PVA est à l'heure actuelle largement employé dans la stabilisation d'émulsions, huile dans eau ou eau dans huile, dans celle de pigments minéraux pour les peintures, etc... Malheureusement, même s'il possède de nombreux avantages, il est inefficace dans la dispersion des nanotubes de carbone [Vigolo 2000]. Nos recherches nous ont amené à utiliser de l'ADN dénaturé comme dispersant, polymère qui s'adsorbe efficacement sur les nanotubes [Guo 1998, Matyshevska]. Nous allons donc essayer d'étudier au cours du paragraphe II.2.3 les différences induites par ce dispersant au niveau de la topologie du diagramme de phases du système.

Enfin, dans le cadre de l'optimisation des propriétés de conduction électrique des fibres de nanotubes de carbone, nous nous intéressons à des suspensions stabilisées par des polymères qui sont intrinsèquement conducteurs. La majeure partie des procédés visant à améliorer les propriétés de conduction des fibres sont en effet à l'heure actuelle des procédés post-synthèse [Vigolo 2002a]. De plus, certains d'entre eux conduisent à une dégradation des propriétés mécaniques des fibres. Il serait par conséquent particulièrement intéressant de pouvoir inclure, dès l'étape de dispersion, un agent conducteur qui se retrouverait dans la fibre finale et lui transférerait ses propriétés. Une des voies que nous proposons est d'utiliser des polymères conducteurs, non comme simples additifs, mais comme dispersants des nanotubes. L'adsorption des polymères à la

surface des nanotubes devrait en effet avoir plus de chance de résister au procédé de filage et de ne pas être dilué dans le bain coagulant. Nous présentons donc au paragraphe II.2.3 des formulations type à partir de ces dispersants.

Au-delà de la question essentielle du comportement des nanotubes en présence de tensioactifs ou de polymères, il en est une qui est tout aussi importante mais pourtant encore peu étudiée. Il s'agit de l'influence des conditions d'homogénéisation sur les dimensions des nanotubes. Les ultrasons sont en effet aujourd'hui le principal moyen utilisé pour homogénéiser des suspensions de nanotubes de carbone. Or leur influence sur la taille des nanotubes a été mise en évidence récemment dans la littérature [Lu]. Il est donc primordial de contrôler l'impact des ultrasons sur les nanotubes quand on sait que leur taille pourrait être un des paramètres majeurs influençant les propriétés des matériaux macroscopiques. Obtenir des informations sur la taille des nanotubes en suspension présente aussi un grand intérêt pour mieux comprendre le comportement thermodynamique et rhéologique de leurs suspensions. Des études récentes ont notamment démontré que des suspensions de nanotubes peuvent présenter un ordre cristallin et de riches comportements rhéologiques [Davis 2004a].

Nous montrerons dans les prochains paragraphes que les dimensions des nanotubes en suspension peuvent être caractérisées par diffusion dynamique de la lumière. Cette technique, qui est largement employée pour caractériser des systèmes colloïdaux, consiste à analyser les fluctuations temporelles de la lumière diffusée par des particules soumises au mouvement Brownien dans un fluide de viscosité donnée. De cette analyse, la taille des particules peut être déterminée. Elle peut être notamment reliée au taux d'ultrasons appliqué lors de l'homogénéisation de la suspension, ce qui va être d'une grande utilité pour mettre en lumière l'importance des dimensions des nanotubes sur les propriétés électriques des fibres de nanotubes de carbone, dont le paragraphe IV.5.4 fait l'objet.

II.2 Formulation de suspensions de nanotubes de carbone

II.2.1 Techniques et systèmes

Nous décrivons dans ce paragraphe les deux principales techniques expérimentales qui sont nécessaires à la formulation des suspensions de nanotubes de carbone et à la caractérisation de routine de leur homogénéité. Il s'agit respectivement de l'homogénéisation aux ultrasons et de

la microscopie optique. La première est très utilisée pour la réalisation des suspensions car c'est une des seules techniques à apporter suffisamment d'énergie au milieu pour désenchevêtrer les nanotubes tels qu'ils se présentent en général dans la suie issue de la synthèse. La microscopie optique, quant à elle, est l'une des principales techniques de caractérisation des suspensions que nous avons utilisé. Même s'il s'agit d'une technique connue, nous en rappellerons quelques caractéristiques.

Homogénéisation ultrasonore

Comme son nom l'indique, cette technique implique des ondes ultrasonores, c'est-à-dire des vibrations acoustiques dont la fréquence est supérieure à 18 kHz. La figure II-1 schématise le montage employé. L'énergie électrique provenant du secteur à une fréquence de 50 Hz est tout d'abord convertie à une fréquence de 20 kHz, puis en énergie mécanique de même fréquence par un transducteur (convertisseur) magnétostrictif. Une sonde couplée au convertisseur permet alors d'augmenter l'amplitude des vibrations ultrasonores et les transmet à une microsonde interchangeable qui permet de s'adapter au volume d'échantillon à homogénéiser. Sauf précision contraire, nous avons employé au cours de nos expériences un homogénéisateur Branson Sonifier 250A associé à une microsonde conique (en titane) d'un diamètre de 3 mm à son extrémité.

* C'est à dire compose d'un matériau dont les dimensions changent dans un champ magnétique variable. Pour des fréquences supérieures à 20 kHz, les dispositifs emploient des transducteurs piézoélectriques (électrostrictifs).

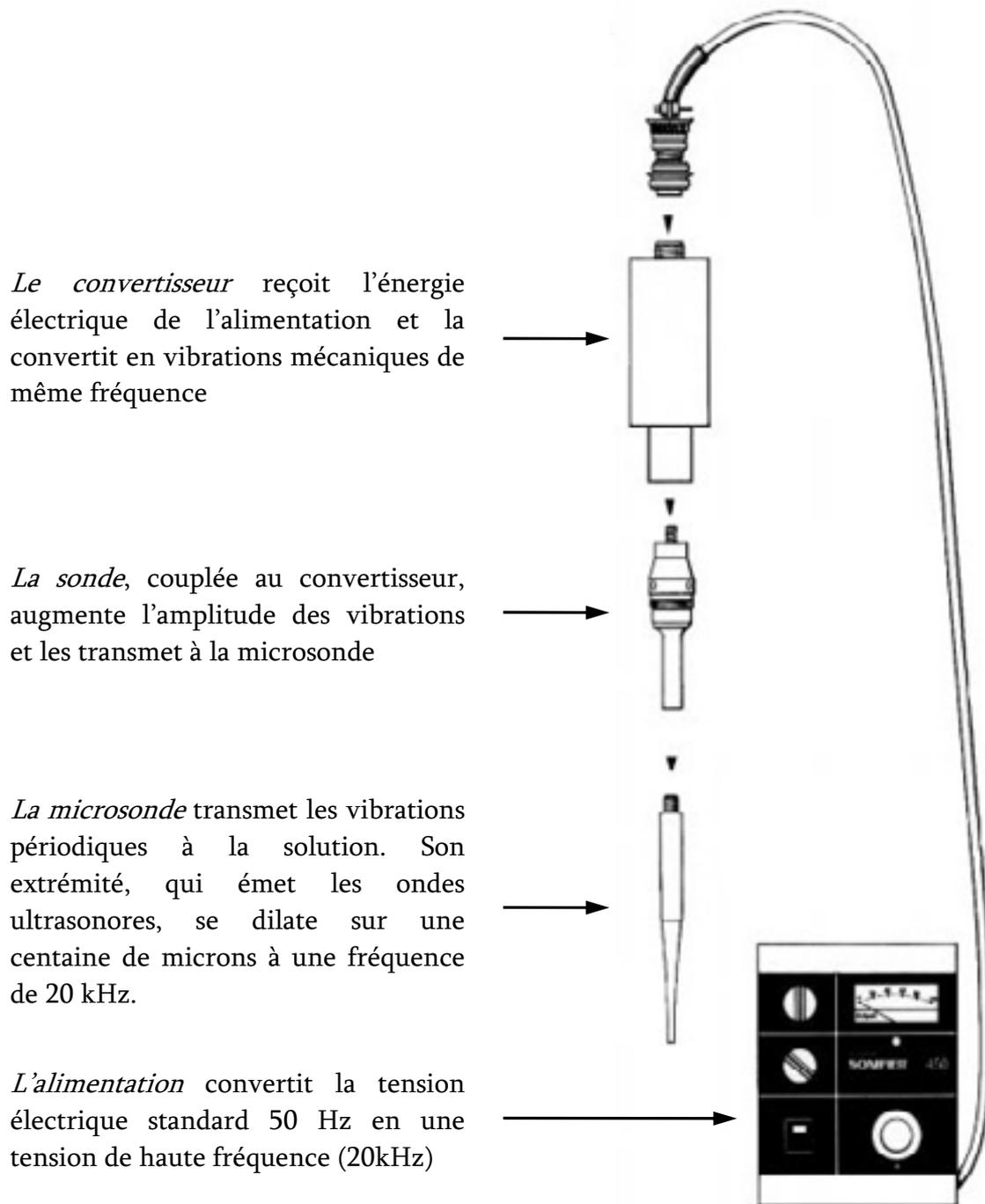
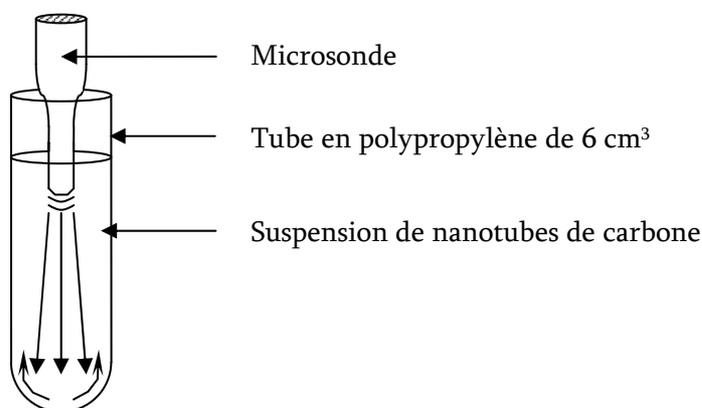


Figure II-1 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour homogénéiser les suspensions par ultrasons. Seule l'extrémité de la microsonde plonge dans l'échantillon. Par l'intermédiaire d'un bouton de réglage et d'un afficheur analogique il est possible de contrôler la puissance ultrasonore délivrée dans la solution (liée à l'amplitude des vibrations mécaniques à l'extrémité de la microsonde).

La morphologie de la verrerie utilisée pour contenir la dispersion est un élément primordial qu'il ne faut pas négliger lors de la formulation de suspensions de nanotubes de carbone. Un des paramètres importants à prendre en compte est l'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu par unité de volume. Dans un souci de reproductibilité, nous avons choisi d'utiliser des tubes à fond hémisphérique dont un schéma est représenté ci-après, et ce pour toutes les expériences de formulation de suspensions dont nous parlons dans ce manuscrit. Ces tubes, qui ont un volume d'environ 6 cm³, sont parfaitement adaptés pour que les 4 cm³ de suspension qui y sont contenus soient agités dans des conditions optimales. Ainsi, les conditions d'homogénéisation que nous évoquons par la suite s'appliquent toujours à un volume de 4 cm³ de dispersion dans une géométrie bien définie.

Figure II-2 – Représentation schématique partielle du dispositif mis en place pour homogénéiser une suspension de nanotubes de carbone. La microsonde imprime à la dispersion des cycles successifs de compression-détente, créant ainsi un phénomène de cavitation qui agite le milieu. Ce phénomène est représenté par les trois flèches verticales dans le tube.



Les ultrasons, comme toute onde acoustique, sont une série de compressions et de dépressions périodiques se déplaçant dans un milieu. Cependant, dans un liquide, il peut apparaître un phénomène particulier si ces ondes sont d'intensité suffisante. La dépression créée lors d'une demie période de l'onde peut former rapidement, autour d'impuretés ou de gaz dissous, de petites bulles ou plus exactement de petites cavités car la pression y est très faible. Les phénomènes de compression suivants vont alors avoir tendance à faire imploser violemment ces cavités, créant ainsi une très forte et effective agitation dans tout le milieu. Ce phénomène est connu sous le nom de cavitation.

Il a été estimé, par des calculs théoriques, que des températures de plus de 5000 K et des pressions supérieures à 300 atm peuvent régner lors de l'implosion d'une cavité. Des ondes de chocs irradient alors le milieu dans toutes les directions. L'implosion de ces cavités peut aussi être générée par le contact avec une surface solide, ce qui a pour conséquence d'émettre vers cette dernière un jet de liquide à très haute vitesse ($\approx 100 \text{ m.s}^{-1}$). C'est en tirant parti de ce phénomène

qu'il est possible de nettoyer de façon très efficace une surface. L'énergie libérée par l'implosion d'une seule cavité est très faible, mais des millions de cavités implosent chaque seconde. Cumulativement, cet effet est donc très intense et on comprend qu'il puisse avoir une action érosive sur des surfaces solides et par extension sur celle des nanotubes.

Microscopie optique

Bien qu'étant une technique classique de caractérisation, la microscopie optique reste encore aujourd'hui un outil, simple et efficace, pour décrire et étudier des systèmes colloïdaux. Elle permet une observation directe et en temps réel du système. Sa résolution, de l'ordre de 300 nm, ne permet malheureusement pas d'observer directement un nanotube en suspension. Les dimensions des objets ou leur degré de polydispersité, qui sont des informations quantitatives auxquelles on peut avoir accès en microscopie optique et qui sont par exemple très utiles quand on observe une émulsion, ne sont, dans notre cas, pas accessibles. Par contre, il est possible de déceler la présence d'agrégats. La microscopie optique va donc s'avérer dans notre cas très utile pour décrire l'homogénéité des suspensions et la qualité des tensioactifs ou des polymères adsorbants à stabiliser et à concentrer les nanotubes. Enfin, dans des systèmes qui permettent de concentrer fortement les nanotubes, une simple observation en microscopie optique entre polariseurs et analyseurs croisés peut révéler des textures particulières et permet donc de déterminer si les nanotubes forment des phases organisées.

Sauf indication contraire, nous avons utilisé au cours de nos expériences un microscope optique Leica DM LP permettant d'observer un échantillon en lumière transmise ou réfléchie, et entre polariseurs croisés ou non. Ce microscope est couplé à une caméra couleur Sony DXC-390P et à une carte d'acquisition PC Scion Pal CG-7 pour la numérisation des images. Les suspensions sont généralement observées entre lame et lamelle, et les clichés pris loin des bords pour éviter tout artefact dû à l'évaporation du solvant.

II.2.2 Formulation de suspensions de nanotubes multiparois à l'aide de tensioactifs

Dans ce paragraphe, nous présentons des formulations à base de tensioactif ionique, et plus précisément de SDS. Nous décrivons le comportement de nanotubes multiparois dans des solutions de ce tensioactif.

Description des observations

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé des nanotubes multiparois produits par CVD au C.R.M.D.[†] dont le diamètre est compris entre 20 et 40 nm ^[Hamwi]. Bien que ce type de nanotubes ne s'organise pas en faisceaux comme les nanotubes monoparois, la suie issue de la synthèse est tout de même composée d'un enchevêtrement isotrope de nanotubes de carbone. Il est donc, là aussi, nécessaire d'employer des ultrasons pour homogénéiser les suspensions. Une procédure classique consiste à appliquer une heure d'ultrasons d'une puissance de 20 W dans 4 cm³ de solution. Chaque suspension est ensuite observée en microscopie optique afin de déterminer l'état dans lequel elle se situe. De cette manière, nous pouvons tracer le diagramme de phases du système (figure II-3).

[†] Centre de Recherche sur la Matière Divisée – UMR 6619 – 1b rue de la Férollerie 45071 Orléans Cedex 02
Web : <http://crmd.cnrs-orleans.fr/>

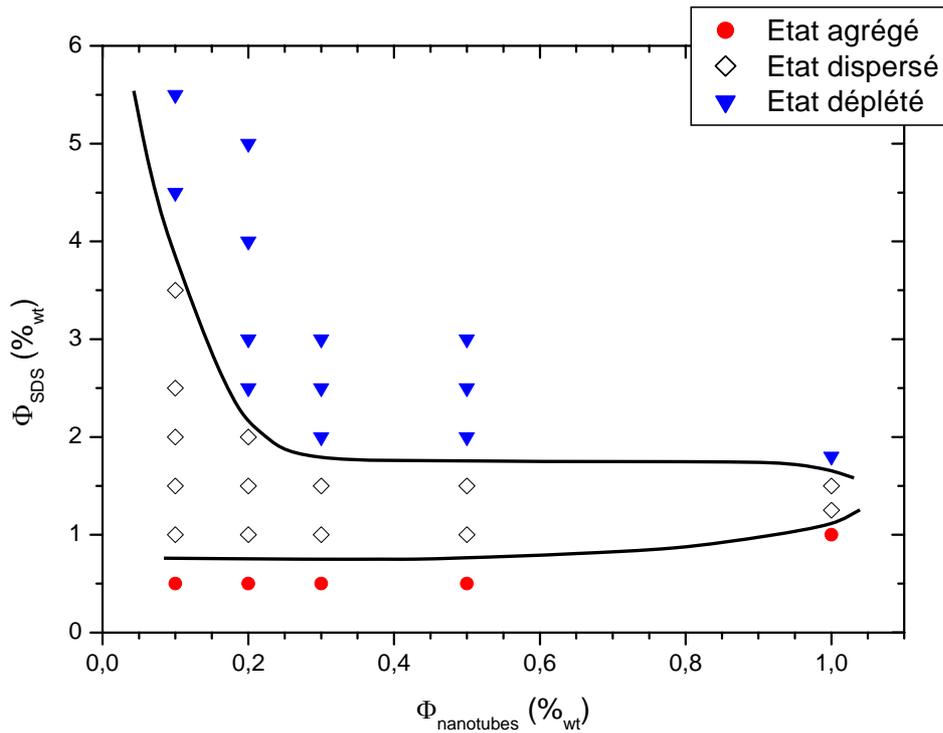


Figure II-3 – Diagramme de phases du système [NTs multiparois / SDS / Eau]. Chaque point représente un échantillon.

La principale remarque que l'on peut faire au sujet de ce diagramme concerne sa topologie. Il est en effet marquant de voir qu'elle est identique à celle de la figure I-15 présentée au chapitre I pour des nanotubes monoparoi. Trois états sont ainsi observables :

- Un état agrégé à basse concentration en SDS dans lequel des agrégats noirs et denses subsistent après le passage aux ultrasons.
- Un état dispersé à concentration intermédiaire en SDS dans lequel les nanotubes sont suspendus de façon homogène sans qu'aucun agrégat ou texture particulière ne soit visible au microscope optique.
- Un état à nouveau agrégé en augmentant la concentration en SDS mais dans lequel les agrégats isotropes sont peu denses.

Discussion

D'une manière générale, il semble que le domaine homogène soit plus étendu que dans le cas de nanotubes monoparoi. Il est ainsi possible d'aller jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1

%_{wt.}. Une autre différence apparaît lorsque l'on porte attention aux quantités de SDS nécessaires pour atteindre les régimes *dispersé* et *agrégé par déplétion*. Les nanotubes multiparois nécessitent en effet à basse concentration à peu près trois fois plus de SDS pour être totalement dispersés que les nanotubes monoparoi. Quant aux phénomènes de déplétion, ils interviennent aussi à des concentrations en SDS plus élevées. Cependant, ces légères différences ne modifient pas la topologie du diagramme de phases des nanotubes multiparois stabilisés par du SDS.

Des comparaisons plus quantitatives entre monoparoi et multiparois sont très difficiles car il nous manque des informations importantes sur les impuretés présentes dans les échantillons. Dans les deux systèmes, des particules graphitiques et du carbone amorphe sont présents en proportions que nous ne connaissons pas.

Nous pouvons cependant conclure qualitativement que les phénomènes et interactions impliqués dans les systèmes de nanotubes monoparoi et multiparois sont identiques. La structure des nanotubes ne modifie donc pas de façon significative les propriétés d'adsorption des tensioactifs ni les interactions entre tubes. Des différences quantitatives peuvent apparaître en raison des dimensions éventuellement différentes des particules et de la présence d'impuretés. Cette conclusion est particulièrement importante car elle signifie que la stabilisation d'une dispersion de nanotubes par des tensioactifs courts demandera toujours un certain travail de formulation pour trouver les optimums de dispersion. Du moins, ce bilan restera vrai tant que les nanotubes bruts ne seront pas produits de façon plus systématique et reproductible.

II.2.3 Formulation de suspensions de nanotubes monoparoi à l'aide de polymères

Utilisation d'un polymère adsorbant

Pour obtenir des suspensions aqueuses homogènes et relativement concentrées, l'approche la plus commune consiste à utiliser des tensioactifs. Cependant, nous l'avons vu, cette approche a deux inconvénients. Le premier est que l'emploi de tensioactifs nécessite une formulation très précise à cause du fait que ces espèces forment des micelles qui peuvent induire des interactions de déplétion entre les nanotubes. Le deuxième inconvénient est qu'une quantité significative de tensioactif est requise, dans la plupart des cas, pour disperser les nanotubes même à basse concentration. Ceci est dû au fait que, pour établir une répulsion efficace entre les nanotubes, leur

surface très hydrophobe doit être quasiment saturée en molécules de tensioactif. La couverture la plus effective est obtenue en concentrant ces molécules au-delà de la concentration micellaire critique. En ce qui concerne le SDS par exemple, la c.m.c. est de l'ordre de 0.2 %_{wt}. En conséquence, plusieurs dixièmes de pourcent de tensioactif sont généralement requis même à d'aussi faibles fractions en nanotubes que 0.1 %_{wt}.

Les polymères adsorbants, qui sont couramment utilisés pour stabiliser des émulsions et des colloïdes, pourraient être ici une alternative intéressante. On peut en effet s'attendre à ce que les effets de déplétion soient minimisés. De plus, de fortes propriétés d'adsorption devraient aussi s'accompagner d'une réduction des quantités de dispersant nécessaires. Quelques exemples de dispersions stabilisées avec succès à l'aide de polymères adsorbants ont récemment été reportés dans la littérature [Bandyopadhyaya, Zheng, O'Connell 2001]. L'une de ces publications [Zheng] montre notamment que l'ADN dénaturé est efficace pour stabiliser les nanotubes en milieu aqueux. Nous proposons donc ici d'étudier en détail l'influence de ce polymère adsorbant sur le comportement de nanotubes de carbone monoparoi en solution aqueuse. Cette étude a été réalisée en collaboration avec N. Barisci, M. Tahhan et G. Wallace de l'université de Wollongong[‡] en Australie. Elle s'inscrit comme une étape préliminaire à la formulation de fibres composites ADN-PVA-nanotubes dont nous parlerons au paragraphe III.2.1.

Détails expérimentaux

Les dispersions sont réalisées à partir de nanotubes monoparoi produits par la méthode HiPco (Carbon Nanotechnologies Inc., lot #86). La poudre se compose donc de faisceaux de nanotubes enchevêtrés, ainsi que d'environ 9 %_{wt} d'impuretés de fer, comme le révèlent les expériences d'analyse thermogravimétrique (ATG) (cf. annexe I). L'ADN, qui provient de semence de saumon (Nippon Chemical Feed Co. Ltd.), se présente sous la forme de filaments blanchâtres et peut être facilement dissout dans de l'eau. Cependant, afin de révéler le caractère amphiphile et adsorbant de ce composé, il est nécessaire de le dénaturer. La procédure consiste à hydrolyser une certaine masse d'ADN brut dans de l'eau à 90-95°C, sous agitation pendant 30 minutes. Sa structure passe ainsi d'une double hélice à un simple brin. A la solution obtenue est alors ajoutée une certaine quantité de poudre de nanotubes. Contrairement à une solution de SDS, une solution d'ADN dénaturé ne mouille pas instantanément les nanotubes, et ces derniers ont

[‡] Intelligent Polymer Research Institute (IPRI), University of Wollongong, NSW – Australie
Web: <http://www.uow.edu.au/science/research/ipri/>

tendance à rester à la surface de la solution. Il est donc nécessaire d'agiter vigoureusement le mélange afin d'incorporer tous les nanotubes en volume et pour que l'homogénéisation aux ultrasons qui va suivre soit optimale.

Cette observation n'est pas le signe d'une mauvaise adsorption de l'ADN à la surface des nanotubes. Elle est probablement le reflet d'une cinétique d'adsorption plus lente. L'emploi d'ultrasons pour homogénéiser la dispersion améliore par ailleurs considérablement l'adsorption de l'ADN à la surface des nanotubes. Outre le fait que les ultrasons agitent fortement le milieu et favorisent donc significativement les phénomènes d'adsorption, ils ont certainement aussi tendance à casser les brins d'ADN ce qui ne peut qu'améliorer les processus de diffusion. Dans une procédure classique, 30 minutes d'ultrasons à une puissance de 30 W sont appliqués pour homogénéiser les dispersions. Ce sont des conditions d'homogénéisation quasiment similaires à celles qui sont utilisées lorsque du SDS est employé, ce qui dénote le fort pouvoir dispersant de l'ADN dénaturé. Finalement, après chaque formulation, l'homogénéité du système est vérifiée au microscope optique. Cela nous permet de décrire les différents états dans lequel le système se trouve, et ainsi d'étudier son diagramme de phases.

La description des résultats qui va suivre est découpée en deux sous-paragraphes : un pour les basses concentrations ($< 1 \text{ \%}_{\text{wt}}$) et l'autre pour les hautes concentrations. Il n'a malheureusement pas été possible de poursuivre l'étude de ces hautes concentrations avec le même lot de nanotubes que pour les basses concentrations. Nous avons par conséquent utilisé des nanotubes monoparoi Hipco provenant du lot #R0211 dans lequel la proportion de fer est d'environ $20 \text{ \%}_{\text{wt}}$ (cf. annexe I).

Description des observations à basses concentrations en nanotubes

Des concentrations jusqu'à 1 \%_{wt} en nanotubes ont été testées. Au-delà de 1 \%_{wt} , les dispersions commencent à devenir très visqueuses et l'efficacité des ultrasons s'en trouve diminuée. Des conditions d'homogénéisation plus agressives, à savoir une puissance et une durée d'application des ultrasons plus élevées, permettent de concentrer un peu plus le système au-delà de 1 \%_{wt} . Cependant, les dispersions deviennent légèrement moins visqueuses, ce qui peut provenir d'une diminution de la taille des nanotubes. Nous avons donc limité l'emploi des ultrasons aux systèmes dont la concentration en nanotubes est inférieure à 1 \%_{wt} . Au-delà, une évaporation contrôlée du solvant à partir de solutions plus diluées permet de concentrer le milieu, sans apporter aucune énergie mécanique et donc avec la garantie de ne pas affecter la longueur des nanotubes.

Quelque soit la concentration en nanotubes, nous avons pu observer qu'un ratio NT:ADN d'à peu près 0.9:1 est nécessaire pour obtenir des suspensions homogènes. Des clichés de microscopie optique reflétant les systèmes obtenus en deçà et au-delà de ce ratio sont exposés en figure II-5. A basse concentration en ADN, des agrégats de taille micrométrique peuvent encore être détectés après le passage aux ultrasons. A une fraction massique en ADN égale ou supérieure à celle en nanotubes, les suspensions sont homogènes. Aucun agrégat ne peut être décelé à la résolution du microscope optique. Par contre, à la différence des tensioactifs comme le SDS, l'ADN peut être utilisé à haute concentration sans induire la formation d'agrégats de nanotubes. A 0.2 ou 0.4 %_{wt} en nanotubes et 5 %_{wt} en ADN par exemple, les suspensions restent totalement homogènes.

Les différentes formulations que nous avons réalisées, associées aux observations de microscopie optique, nous permettent de tracer le diagramme de phases du système [Nanotubes monoparoi / ADN dénaturé / Eau], représenté ci-dessous à la figure II-4.

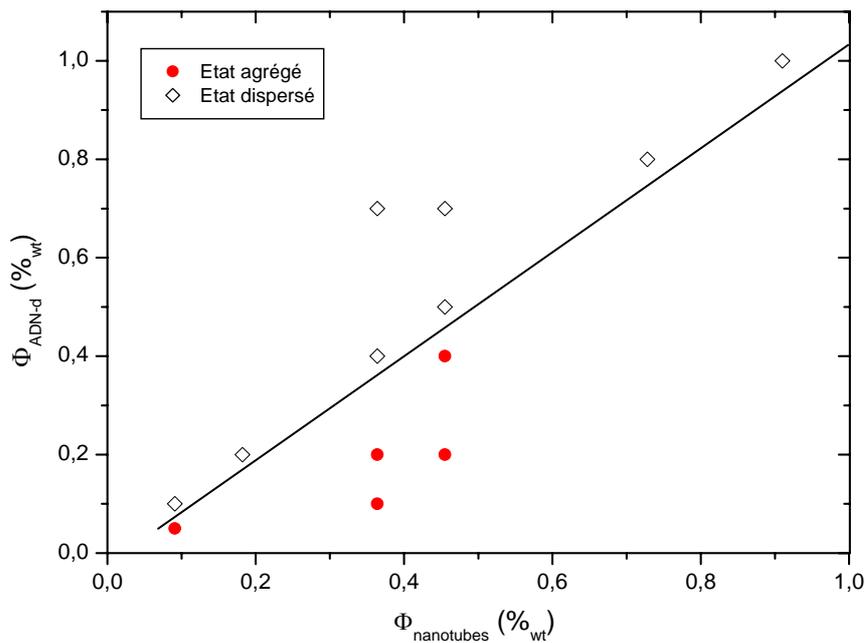
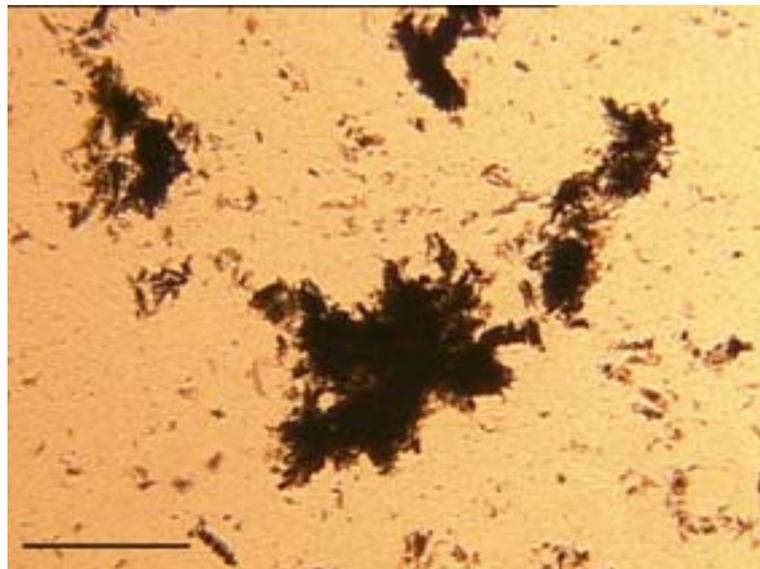


Figure II-4 – Diagramme de phases du système [Nanotubes monoparoi / ADN dénaturé (ADN-d) / Eau]. L'abscisse correspond à la fraction massique des nanotubes seuls, c'est-à-dire sans les 9 %_{wt} de fer présents dans la poudre.



(a)



(b)

Figure II-5 – Clichés de microscopie optique de suspensions à 0.45 %_{wt} NT et 0.2 %_{wt} ADN (a), et 0.5 %_{wt} ADN (b). Echelle = 200 μm. A basse concentration en ADN, des agrégats de taille micrométrique sont facilement repérés. A plus haute concentration en ADN, dès lors que le ratio NT:ADN atteint 0.9:1, aucun agrégat n'est détecté à la résolution du microscope optique. Ces suspensions restent alors homogènes même si la concentration en ADN est augmentée sensiblement.

Discussion

De manière assez claire, la topologie de ce diagramme de phases se différencie de celle présentée par les dispersions stabilisées par des tensioactifs de basse masse moléculaire. Le domaine dispersé, tout d'abord, est présent aussi bien à basse qu'à haute concentration en ADN. Ce dispersant n'induit pas d'interactions de déplétion. Ensuite, la pente de la transition de phase vers l'état dispersé est elle aussi différente. Plus il y a de dispersant en solution et plus il est possible de disperser les nanotubes de carbone. Ces deux points sont à l'opposé de ce qui est observé dans les systèmes à base de tensioactifs de basse masse moléculaire. Enfin, l'ADN dénaturé simple brin permet une formulation bien plus flexible qu'avec des tensioactifs classiques. Pour des suspensions diluées, seule une faible quantité de polymère adsorbant est nécessaire. Par exemple, 0.1 %_{wt} de nanotubes peuvent être dispersés avec seulement 0.11 %_{wt} de dispersant, ce qui est environ 2 fois moins que la quantité minimale de SDS requise pour le même résultat.

Afin de disperser les nanotubes, il est nécessaire d'atteindre un ratio NT:ADN de 0.9:1 en masse. Supposons alors qu'à de telles concentrations la majeure partie de l'ADN est adsorbée à la surface des nanotubes. Connaissant approximativement la surface spécifique développée par des faisceaux de nanotubes monoparoi, à savoir environ 500 m².g⁻¹ [Saito], il nous est alors possible de déterminer la quantité d'ADN dénaturé adsorbée à la surface des nanotubes. Pour disperser 1 g de nanotubes monoparoi, il est nécessaire d'ajouter 1.1 g d'ADN dénaturé, ce qui correspond à une masse de 2.2 mg de polymère adsorbant par mètre carré de fagot de nanotubes. Cette estimation de 2.2 mg.m⁻² est typiquement de l'ordre de grandeur du taux d'adsorption de polymères à des interfaces hydrophobes ou sur des particules colloïdales [Napper].

En résumé, nous venons de voir que c'est la nature du dispersant qui gouverne le comportement des suspensions de nanotubes de carbone. En utilisant de l'ADN dénaturé, la topologie du diagramme de phases est ainsi complètement nouvelle. Le caractère fortement adsorbant de ce dispersant semble être un atout pour élargir le domaine où les suspensions sont homogènes. Etant donné que le système nous le permet, nous allons maintenant nous intéresser à des suspensions où la concentration des nanotubes devient significative, c'est-à-dire au-delà de 1 %_{wt}.

Description des observations à hautes concentrations en nanotubes

Lorsqu'un ratio de 0.9:1 est atteint et que la dispersion est homogène, il semble ainsi que la quasi-totalité de l'ADN dénaturé soit adsorbée à la surface des fagots de nanotubes. Ces fagots sont alors en suspension dans un solvant faiblement concentré en brins d'ADN libres. Par analogie à d'autres systèmes – citons par exemple les dispersions d'argile, d'alumine, de virus, de micelles anisotropes ou encore de polymères rigides – les nanotubes, dominés par des interactions répulsives, devraient former des phases cristal liquide. A partir de la configuration 0.9:1, il serait par conséquent particulièrement intéressant de concentrer le système à la recherche d'une phase nématique. Toutefois, nous l'avons vu au cours de ce paragraphe, il n'est pas possible d'atteindre des concentrations supérieures au pourcent massique à l'aide d'ultrasons. Afin de contourner ce problème, une approche simple consiste à évaporer lentement le solvant de la suspension.

Nous avons ainsi formulé dans un premier temps une suspension à 0.7 %_{wt} de nanotubes et 0.8 %_{wt} d'ADN dénaturé. Observée au microscope optique, la dispersion est totalement homogène et optiquement isotrope. En ce qui concerne l'évaporation de l'eau, elle est effectuée en conditions douces, à savoir à température et pression ambiantes, afin de laisser le temps au système de s'équilibrer. En éliminant de la sorte le solvant, nous suivons dans le diagramme de phases une ligne parallèle à la ligne de transition de phases qui sépare les domaines agrégé et dispersé. Nous concentrons donc à la fois les nanotubes et l'ADN dénaturé. Cependant, étant donné que pour cette suspension la majeure partie de l'ADN est adsorbé à la surface des fagots de nanotubes, les brins d'ADN libres ne devraient pas se retrouver en concentration trop importante après l'évaporation d'une partie du solvant.

A environ 1.6 %_{wt}, des clichés de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés révèlent la présence de petits agrégats optiquement anisotropes. Comme nous pouvons le voir sur la figure II-7, il semble en fait que ces agrégats de fagots de nanotubes soient des domaines de phase nématique. Des agrégats résultant de phénomènes de déplétion sont en effet optiquement isotropes car issus de l'enchevêtrement isotrope des nanotubes. Ici, les fagots de nanotubes semblent s'associer en domaines primaires possédant une orientation privilégiée. Distribués de façon aléatoire et soumis au mouvement Brownien, ils ne sont décelables qu'entre polariseurs croisés et lorsque l'axe définissant l'orientation préférentielle des fagots se trouve à 45° des deux polariseurs. Par la suite, dans un premier temps, plus la concentration augmente et plus le nombre de ces domaines augmente. Il apparaît alors qu'à 2.5 ± 0.3 %_{wt}, les domaines s'associent en de plus vastes domaines biréfringents, en coexistence avec une phase isotrope plus diluée en nanotubes

(figure II-8). Ce régime diphasique s'étend jusqu'à une concentration d'environ 4 %_{wt}. A partir de cette concentration, la phase isotrope disparaît pour ne laisser place qu'à la seule phase constituée des domaines d'orientation commune. Les clichés de microscopie optique présentés à la figure II-9 montrent une texture caractéristique qui peut être attribuée à la présence d'une phase nématique. Cette phase est organisée en larges domaines d'orientation commune quand la concentration est proche de 4 %_{wt}, et en domaines plus restreints lorsque la concentration est augmentée.

Nous pouvons résumer ces résultats sur la figure II-6 suivante :

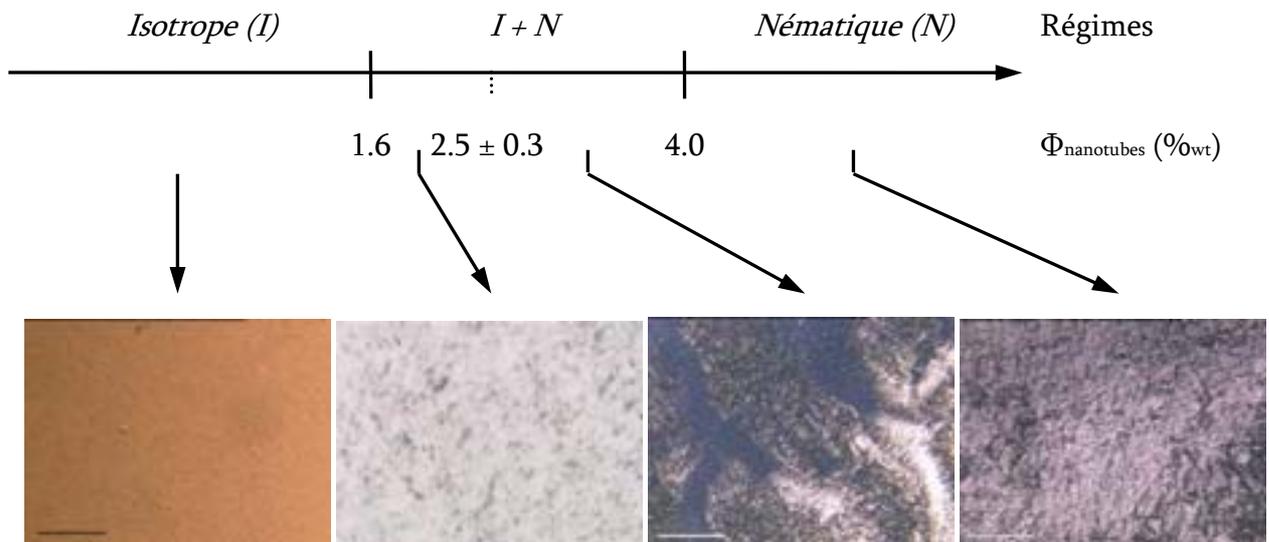
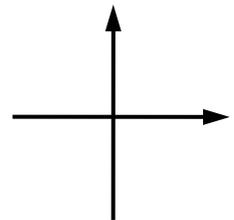
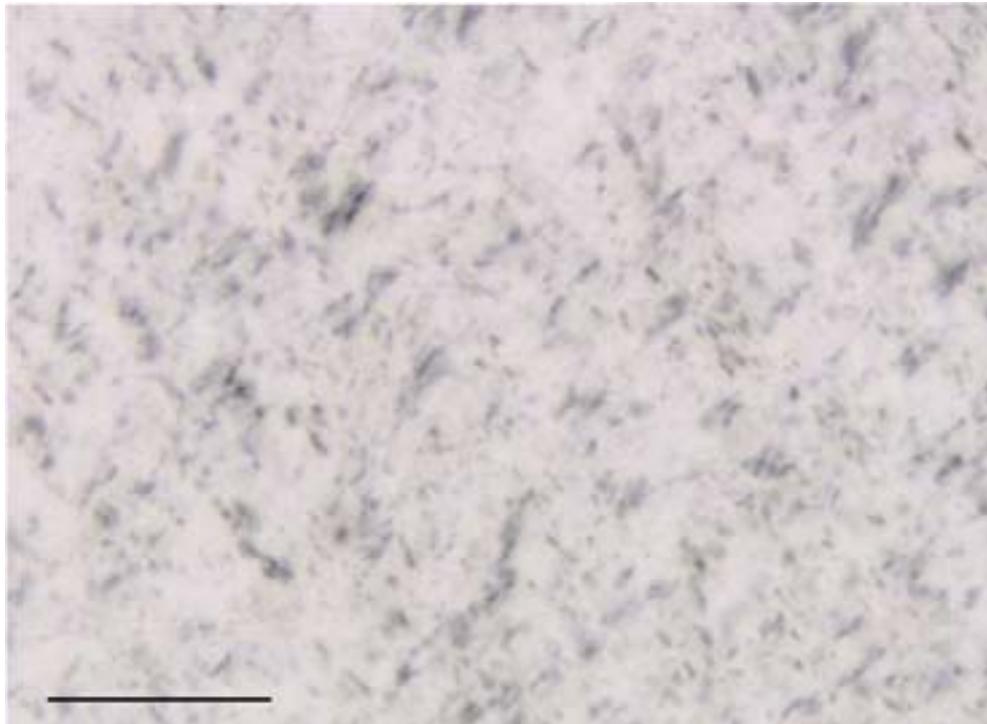
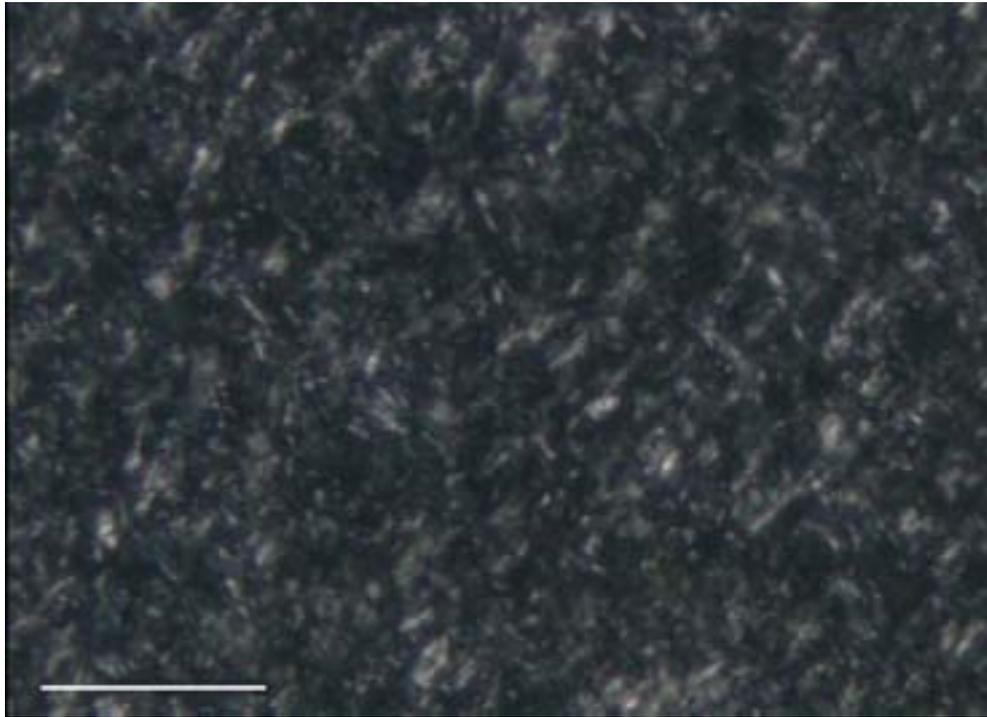


Figure II-6 – Représentation schématique des différents régimes observés selon la concentration en nanotubes. Les clichés de gauche à droite proviennent respectivement des figures II-5, II-7, II-8 et II-9. Tant que la concentration est inférieure à 1.6 %_{wt}, la dispersion est optiquement isotrope. A partir de 1.6 %_{wt}, des agrégats biréfringents apparaissent au sein des dispersions. Leur nombre ne cesse d'augmenter jusqu'à 2.5 ± 0.3 %_{wt}, concentration à partir de laquelle ils s'assemblent en domaines d'orientation commune et en coexistence avec une phase isotrope contenant encore quelques petits domaines. Au-delà de 4 %_{wt}, seule une phase optiquement anisotrope peut être observée.



Orientation des polariseurs

Figure II-7 – Clichés de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés d'une suspension de nanotubes monoparoi (Hipco) à environ 1.6 %_{wt} stabilisés par de l'ADN dénaturé (1.8 %_{wt}). En haut : Echelle = 50 μm . En bas : Echelle = 20 μm , cliché en négatif pour faire ressortir les nucléi de phase nématique.

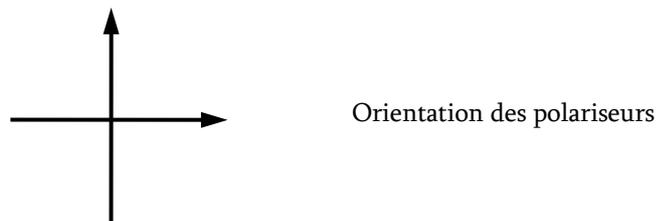


Figure II-8 – Clichés de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés d'une suspension de nanotubes monoparoi (Hipco) à environ 3 %_{wt} stabilisés par de l'ADN dénaturé (3.4 %_{wt}). Echelle = x μm . Les flèches blanches indiquent des endroits où la suspension est isotrope.

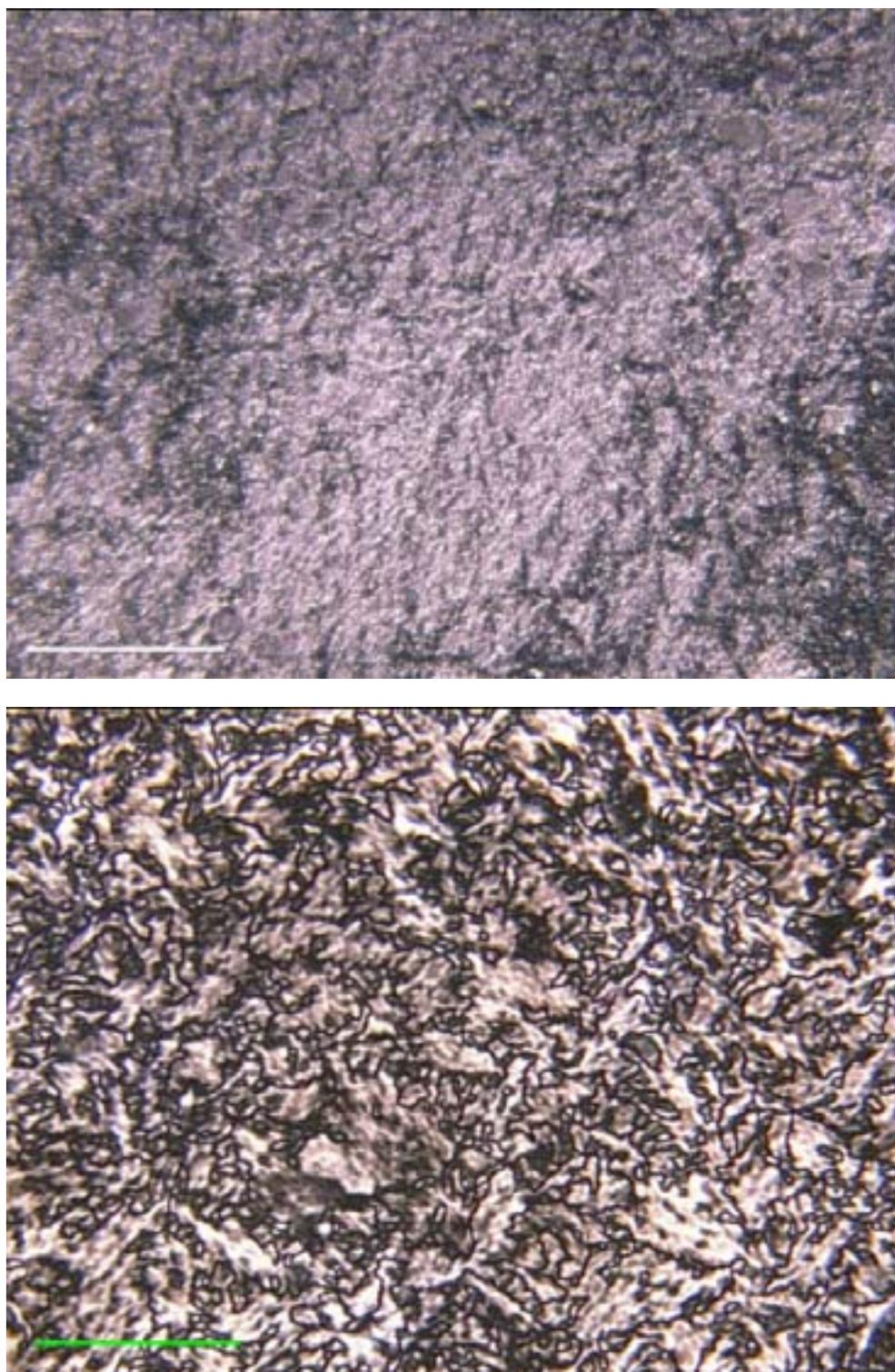


Figure II-9 – Clichés de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés d'une suspension de nanotubes de carbone monoparoi (Hipco) à 4 %_{wt} (en haut – Echelle = 200 μm) et à 5.6 %_{wt} (en bas – Echelle = 50 μm).

Discussion

Il est connu que de l'ADN double brin peut former des phases cristal liquide en solution [Livolant]. Cependant, ici, l'ADN est dénaturé et se présente sous la forme de simples brins dont la charge électrique et la taille sont probablement très différentes de l'ADN double brin originel. Nous n'avons observé aucune organisation de l'ADN dénaturé à haute concentration. A 8 %_{wt}, une solution aqueuse de ce dispersant est en effet totalement isotrope. La texture que nous observons à 4 %_{wt} provient donc bien de l'organisation des nanotubes stabilisés par le dispersant et non du dispersant lui-même.

La présence de domaines de phase nématique à basse concentration et leur association en domaines plus vastes révèle un comportement assez similaire à celui de nanotubes multiparois fonctionnalisés en solution aqueuse [Song]. D'après le modèle d'Onsager [Onsager], des objets fortement anisotropes, monodisperses de longueur L et de diamètre d , et soumis à des interactions cœur dur présentent une transition isotrope-nématique avec une plage de coexistence comprise entre deux fractions volumiques $\Phi_1 = 3.34 d/L$ et $\Phi_2 = 4.48 d/L$. Ce régime diphasique devient de plus en plus difficile à découvrir expérimentalement avec l'augmentation du rapport d'aspect des particules. Par exemple, pour des particules dont le rapport d'anisotropie $\rho = L/d$ est 100, le régime diphasique s'étendrait entre 3.34 et 4.48 %_{vol} alors que pour un rapport d'aspect de 1000, il serait compris entre 0.33 et 0.45 %_{vol}.

Nous pouvons représenter les différents régimes attendus pour de telles suspensions selon la théorie d'Onsager sur la figure II-10 suivante :

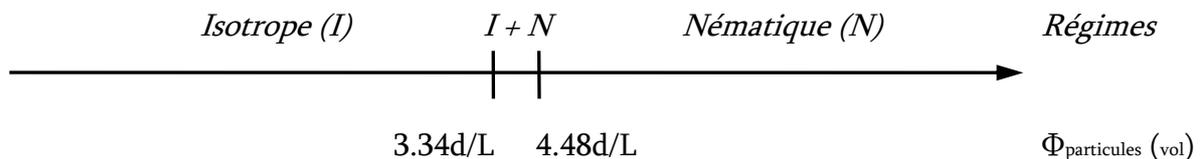


Figure II-10 – Représentation schématique des différents régimes attendus selon la fraction volumique de particules anisotropes monodisperses de longueur L et de diamètre d .

Dans notre cas, en considérant une densité de 1.3 g.cm^{-3} pour des fagots de nanotubes monoparoi, la séparation de phases débute à une fraction volumique $\Phi_A = 1.2 \text{ \%}_{\text{vol}}$ et se termine à $\Phi_B = 3.1 \text{ \%}_{\text{vol}}$ en laissant la place à la seule phase anisotrope. Selon Onsager, l'étendue du régime diphasique pour des particules monodisperses est de $4.48 / 3.34 = 1.34$. Pour des nanotubes monoparoi stabilisés par de l'ADN dénaturé, nous trouvons $3.1 / 1.2 = 2.6$. Notre système présente donc un régime diphasique isotrope-nématique plus étendu que pour un système de particules monodisperses. Différents auteurs, parmi lesquels notamment Flory et Lekkerkerker [Lekkerkerker 1984, Flory], ont montré que la polydispersité des particules en suspension est source d'élargissement (en termes de concentration) de ce régime. Ainsi, nous pensons que nos dispersions développent une séparation de phases sur une plus large gamme à cause de la polydispersité des nanotubes au sein des dispersions.

A partir des expressions d'Onsager délimitant la région où la séparation de phases s'exprime, nous pouvons déduire des informations concernant les rapports d'anisotropie des nanotubes en suspension. En effet, dans le cas où les particules sont monodisperses, l'apparition d'une séparation de phases à $\Phi_A = 0.012$ correspondrait à un rapport d'aspect $\rho_A = 3.34 / 0.012 \approx 280$. La naissance du domaine monophasique nématique à $\Phi_B = 0.031$ correspondrait elle à un rapport d'anisotropie $\rho_B = 4.48 / 0.031 \approx 140$. Il semblerait donc en première approximation que, dans le système que nous avons formulé, les rapports d'anisotropie des fagots de nanotubes soient compris entre 140 et 280. Ces valeurs s'accordent raisonnablement avec ce qui est couramment présenté dans la littérature [Islam 2003, Saito, Cadek, Liu 1998, Ausman] et avec les résultats de diffusion dynamique de la lumière que nous présenterons au paragraphe II.3.2. Un rapport d'aspect de 140 pourrait par exemple correspondre à des fagots d'une longueur de $1.4 \text{ }\mu\text{m}$ pour un diamètre de 10 nm .

Nous voyons donc au travers de ces expériences la grande richesse que procure l'utilisation d'un polymère adsorbant comme dispersant. La topologie du diagramme de phases d'un système à base d'ADN dénaturé se distingue notablement de ce qui était connu à l'heure actuelle avec les systèmes à base de tensioactifs courts. Le fort pouvoir adsorbant de ce dispersant est un atout indéniable quant à l'élargissement du domaine dispersé avec l'absence de phénomènes de déplétion à hautes concentrations. De plus, grâce à ce fort pouvoir adsorbant, les quantités de dispersant nécessaires pour la stabilisation des nanotubes sont réduites. Nous pensons que ce sont des avantages majeurs pour la standardisation des suspensions qui est nécessaire pour leur utilisation à une échelle plus large que celle du laboratoire. Ce système est donc très enrichissant d'un point de vue fondamental. La présence d'une phase nématique à haute concentration apporte d'ailleurs encore plus d'intérêt à un tel système. Il semble que la polydispersité des nanotubes joue un rôle non négligeable quant à l'étendue du régime diphasique isotrope-nématique. Les

dimensions des nanotubes, dont nous verrons plus tard l'importance pour les propriétés de fibres de nanotubes de carbone, ont ici pour les suspensions un rôle majeur puisqu'elles conditionnent l'apparition d'une phase organisée. Cette approche a permis la première observation d'une phase nématique de nanotubes Browniens, non fonctionnalisés ni dopés. Dans l'hypothèse d'une optimisation de la fabrication des nanotubes, il serait particulièrement intéressant à l'avenir d'utiliser des nanotubes monodisperses et de longueurs différentes pour contrôler et modifier les transitions entre les états isotrope et anisotrope. Des nanotubes de très haut rapport d'anisotropie permettraient notamment de diminuer significativement la concentration à laquelle apparaît la phase nématique.

Utilisation de polymères conducteurs

Dans ce paragraphe, nous présentons des formulations type à partir de polymères possédant une conductivité intrinsèque. L'homogénéité des suspensions et une concentration en nanotubes de quelques dixièmes de pourcent sont les critères que nous recherchons ici pour pouvoir filer par la suite des fibres composites nanotubes/polymère conducteur/PVA (paragraphe III.2.2).

Détails expérimentaux

Nous nous intéressons à deux catégories de polymères conducteurs solubles en milieu aqueux : les polyanilines dopées et les polythiophènes dopés. Le poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid), que nous appellerons PMAS, est une polyaniline qui n'est pas disponible commercialement. Il nous a été fourni via une collaboration avec l'IPRI en Australie. Il est cependant possible de le produire à l'échelle du laboratoire en polymérisant son monomère par voie électrochimique [Guo 2000].

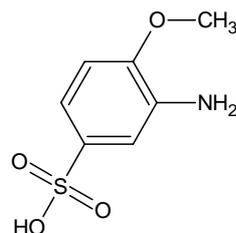


Figure II-11 – Formule chimique du monomère utilisé pour la production du PMAS. (CAS # 98-42-0)

Ce polymère se présente sous la forme d'une poudre noire aisément soluble dans l'eau jusqu'à 5 %_{wt}.

Le poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate), (PEDOT/PSS) polymère de la classe des polythiophènes, est, quant à lui, disponible commercialement sous la marque Baytron P® (Bayer AG).

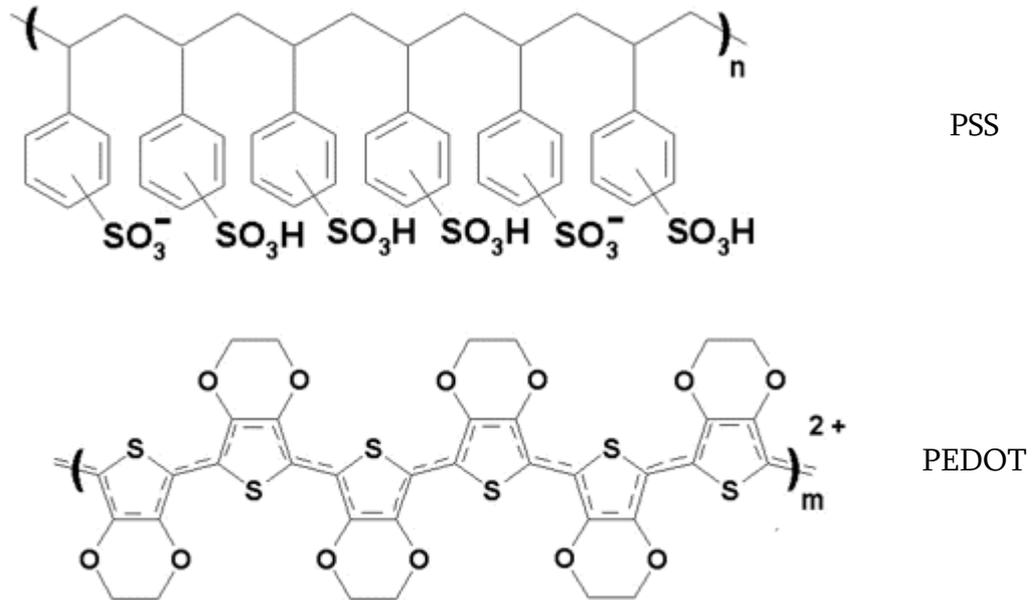


Figure II-12 – Formule chimique du PEDOT/PSS

Il se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules d'environ 80 nm, où le PSS joue à la fois le rôle de stabilisant et de dopant.

Une fois secs, ces deux polymères présentent des résistivités de l'ordre de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante. Pour réaliser les dispersions, nous avons choisi de tester des nanotubes multiparois (produits par CVD par Atofina) et des nanotubes monoparois. Parmi ces derniers, des nanotubes produits par CVD (Hipco #R0217, Carbon Nanotech inc.), bruts ou purifiés^[Chiang], ainsi que des nanotubes produits par arc électrique (Nanoledge) ont été employés.

Description des observations

L'homogénéité des suspensions a été vérifiée au microscope optique durant l'homogénéisation aux ultrasons par tranches de 15 minutes. Après avoir choisi les conditions de concentration pour chaque type de nanotube, nous pouvons ainsi optimiser les conditions

d'homogénéisation en stoppant les ultrasons dès que les suspensions ne comportent plus d'agrégats. Il en ressort les observations suivantes :

<i>Dispersant</i>	<i>Nanotubes monoparoi</i>			<i>Nanotubes multiparois</i>	
	<i>Hipco bruts</i>	<i>Hipco purifiés</i>	<i>Arc électrique</i>		
<i>PEDOT/PSS</i>	<i>C</i>	<i>0.3 / 1</i>	<i>0.2 / 0.8</i>	<i>0.7 / 1.2</i>	<i>0.6 / 1.2</i>
	<i>S</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W + 30 min – 30 W</i>	<i>30 min – 20 W + 15 min – 30 W</i>
<i>PMAS</i>	<i>C</i>	<i>0.3 / 1</i>	<i>0.2 / 0.8</i>	<i>0.7 / 1.2</i>	<i>0.6 / 1.2</i>
	<i>S</i>	<i>15 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W + 15 min – 30 W</i>
<i>SDS</i>	<i>C</i>	<i>0.3 / 1</i>	<i>0.2 / 0.8</i>	<i>0.7 / 1.2</i>	<i>0.6 / 1.2</i>
	<i>S</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>

C = concentration (%_{wt}) ; S = taux d'ultrasons ; x/y signifie x %_{wt} de NTs et y %_{wt} de dispersant.

Tableau II-13 – Tableau résumant les concentrations et les conditions d'homogénéisation utilisées pour obtenir des suspensions homogènes.

A titre comparatif, nous indiquons dans ce tableau les conditions nécessaires pour disperser de façon homogène chacun des quatre types de nanotubes aux concentrations correspondantes avec du SDS.

Que ce soit avec du PEDOT ou du PMAS, les suspensions de nanotubes multiparois nécessitent toujours un peu plus d'ultrasons avant d'être homogènes. Les suspensions de nanotubes monoparoi, quant à elles, nécessitent des conditions d'homogénéisation quasiment similaires à celles que l'on utilise dans le cas du SDS. Les nanotubes produits par arc électrique demandent toutefois plus d'ultrasons pour être dispersés dans une solution aqueuse de PEDOT, tandis que le taux d'ultrasons peut être réduit dans le cas des nanotubes Hipco non purifiés stabilisés par du PMAS.

Discussion

Sans faire de diagramme de phases, il est difficile d'apprécier les réels avantages et inconvénients de ces polymères. Il ressort toutefois de ces observations que le PEDOT et le PMAS sont de bons dispersants des nanotubes, puisqu'ils permettent d'atteindre des concentrations de quelques dixièmes de pourcent. Le PMAS semble même être un dispersant des nanotubes aussi bon que le SDS étant donné que, pour une qualité de dispersion égale, il nécessite des taux d'ultrasons égaux voire inférieurs.

Par contre, les nanotubes multiparois semblent être plus difficiles à disperser avec ces deux polymères. Aux concentrations employées, il est en effet nécessaire de rajouter 15 min d'ultrasons à une puissance de 30 W pour ne plus observer d'agrégats au microscope optique. Il n'est pas aisé d'en trouver la cause car plusieurs facteurs peuvent intervenir. L'étude d'un diagramme de phases ainsi que l'utilisation de nanotubes multiparois purifiés pourraient clarifier la situation.

Ces polymères conducteurs ont tout de même démontré ici leur aptitude à disperser avec qualité les nanotubes. Nous essaierons de voir au cours du paragraphe III.2.2 si ces derniers peuvent être filés dans l'espoir de les retrouver au sein des fibres et peut être ainsi améliorer les propriétés de ces dernières.

II.3 Caractérisation des nanotubes en suspension

II.3.1 Technique et système

Ce paragraphe va être l'occasion de décrire la technique que nous avons utilisée pour caractériser les nanotubes en suspension : la diffusion dynamique de la lumière, technique largement employée pour caractériser des milieux colloïdaux. Les quelques principes que nous allons aborder vont essayer de nous éclairer sur le comportement de particules Browniennes dans un fluide, et, par extension, sur celui des nanotubes de carbone en suspension.

Diffusion dynamique de la lumière

Lorsqu'une molécule est irradiée par le champ électrique oscillant d'un faisceau de lumière, son nuage électronique répond en formant un dipôle oscillant à la même fréquence.

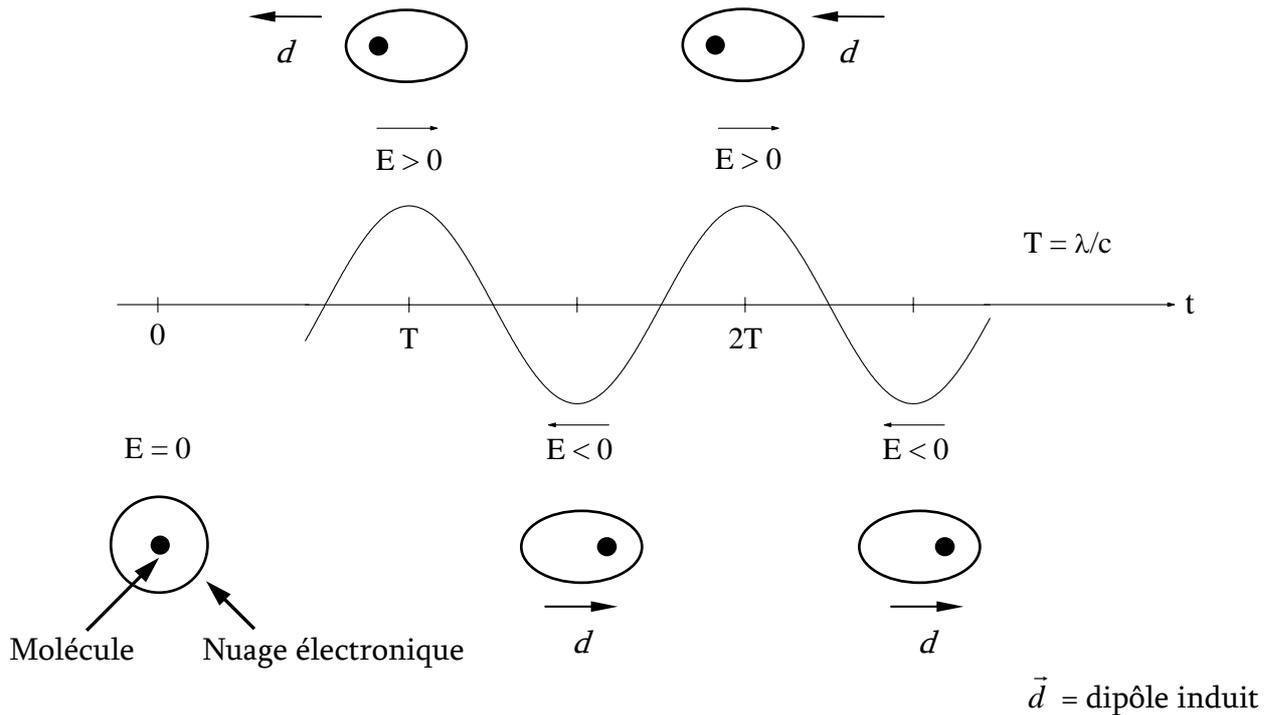


Figure II-14 – Lorsqu'une onde électromagnétique de longueur d'onde λ irradie une molécule, son nuage électronique se déforme à la même fréquence. Il en résulte un dipôle, micro-champ électrique dont la direction est opposée au champ incident et oscillant à une fréquence c/λ .

L'irradiation d'une assemblée de molécules se caractérise alors par l'émission dans toutes les directions d'un champ électrique de même longueur d'onde que le faisceau incident. C'est ce que l'on appelle la diffusion élastique de la lumière ou diffusion Rayleigh ^[Berne].

La figure II-15 schématise une expérience de diffusion de la lumière. Dans une telle expérience, un faisceau laser de longueur d'onde λ , de vecteur d'onde \vec{k}_i et de polarisation \vec{n}_i (verticale) irradie l'échantillon. En raison du mouvement Brownien des particules dans ce dernier, le champ électrique diffusé subit des fluctuations temporelles. L'analyse de ces fluctuations à l'aide d'un détecteur (PM) et d'un autocorrélateur permet de remonter aux propriétés dynamiques des particules dans le solvant, c'est-à-dire notamment à leur(s)

coefficient(s) de diffusion. Selon la forme des particules et par l'intermédiaire de modèles appropriés, il est ainsi possible d'en déduire leurs dimensions.

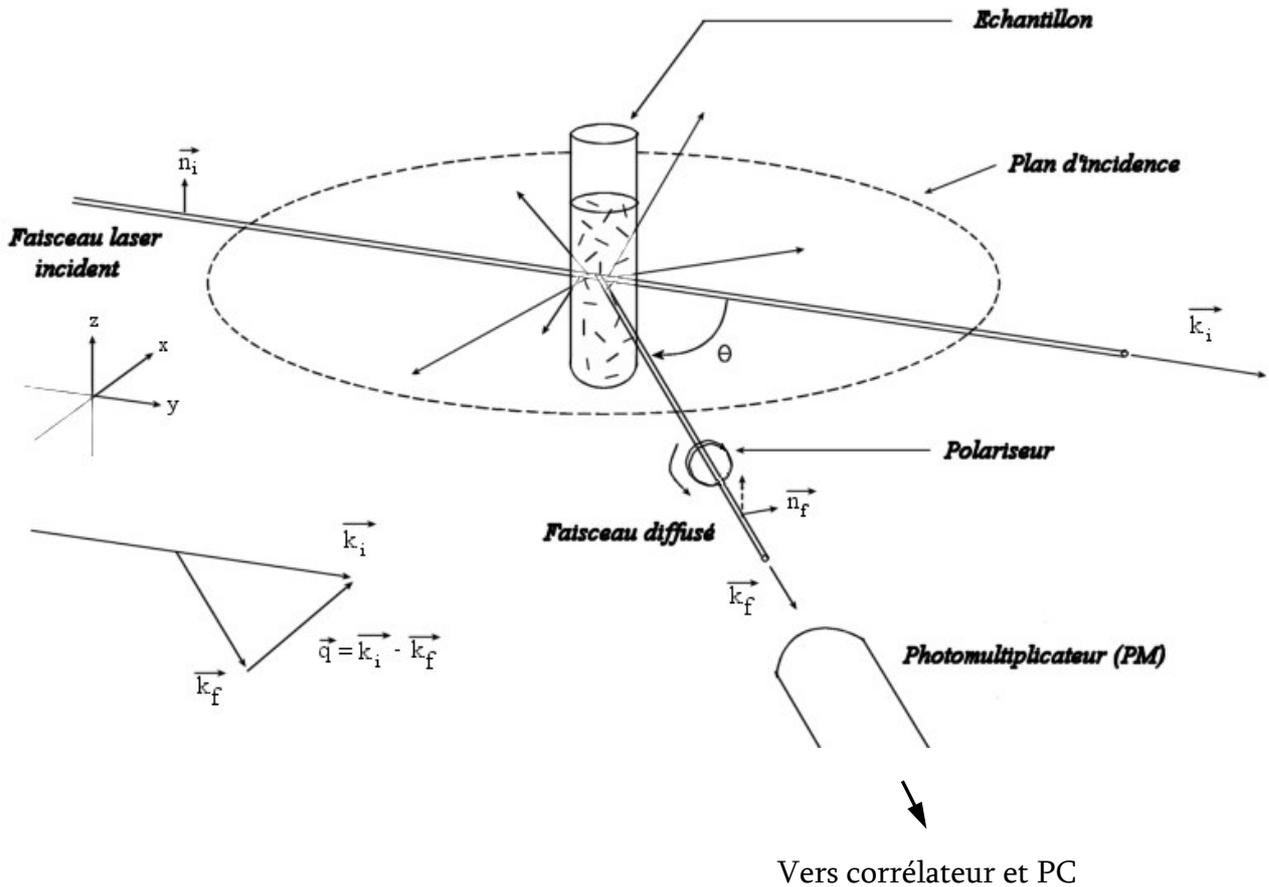


Figure II-15 – Représentation schématique (échelle non respectée) du montage de diffusion de la lumière. La position du détecteur (PM) par rapport au faisceau incident définit un angle de diffusion θ . Le vecteur de diffusion \vec{q} est défini par la géométrie : $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$. Il a pour norme $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, où n est l'indice de réfraction du solvant dans l'échantillon et λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

Dans le faisceau diffusé de vecteur d'onde \vec{k}_f , il peut être placé un polariseur sélectionnant une polarisation particulière du champ électrique diffusé. Ceci peut être particulièrement intéressant pour étudier le comportement de particules optiquement anisotropes. Dans le cas des nanotubes de carbone, nous avons placé un polariseur de telle sorte qu'il soit croisé par rapport à la polarisation verticale du faisceau incident. La polarisation du faisceau diffusé reçu au niveau du détecteur est ainsi horizontale. On parle alors de diffusion

dynamique dépolari  e de la lumière (DDLDS). Des modèles, décrits dans la littérature, permettent d'analyser les données pour de telles conditions.

Les expériences sur les suspensions de nanotubes de carbone ont été menées à l'aide d'un laser Coherent Innova 90 (Kr-Ion) opérant à $\lambda = 647.1$ nm (dans le rouge). Un corrélateur digital Brookhaven BI-9000 AT est utilisé pour calculer la fonction d'autocorrélation temporelle du nombre de photons diffusés arrivant sur le détecteur.

II.3.2 Diffusion dynamique dépolarisée de la lumière

Nous décrivons ici les conditions nécessaires à la réalisation des expériences de diffusion de la lumière et les modèles théoriques utilisés pour analyser les données. Tirant parti des avantages de cette technique in situ, nous étudions en détail l'influence des ultrasons utilisés lors des procédures d'homogénéisation sur la longueur et le diamètre des nanotubes de carbone en suspension.

Détails expérimentaux

La diffusion de la lumière est une technique assez sensible aux impuretés, et il est en général nécessaire de prendre certaines précautions avant de formuler les échantillons à étudier. Dans notre cas, deux composants sont sources d'impuretés et autres poussières indésirables : la poudre de nanotubes et le solvant. Le tensioactif utilisé (du SDS) est, lui, considéré comme pur et est utilisé tel quel (Fluka ref. 71727, pureté ≥ 99 %). Nous avons choisi d'étudier des nanotubes monoparoi Hipco (Carbon Nanotech Inc., lot #R0217). Ces derniers contiennent à l'origine peu d'impuretés carbonées mais une quantité non négligeable (> 30 %_{wt}) de particules catalytiques de fer. Elles peuvent être cependant éliminées en grande partie en suivant un protocole de purification décrit dans la littérature [Chiang]. Il consiste, brièvement, à placer la poudre à 200  C pendant 8h    l'air pour oxyder les particules de fer, et à dissoudre ensuite l'oxyde de fer dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée.

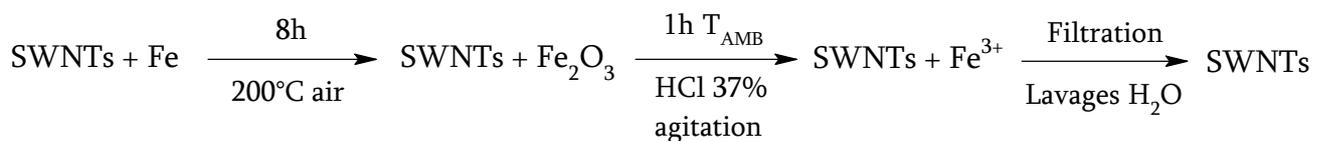


Figure II-16 – Protocole de purification des nanotubes monoparoi Hipco.

Des expériences d'ATG et de microsonde indiquent qu'il reste ainsi environ 2 à 3 %_{wt} de fer après une telle purification, la majorité étant probablement du fer encapsulé dans les nanotubes.

Les ultrasons ont été appliqués sur des dispersions de volume et de concentration constants, c'est-à-dire 4 cm³ d'eau contenant 0.3 %_{wt} de nanotubes et 1 %_{wt} de SDS. L'eau employée (milliQ®) est filtrée deux fois sur une membrane de 0.22 µm pour éliminer les plus grosses poussières. Dans un souci de reproductibilité, seules deux dispersions différentes ont été réalisées à l'origine : une en appliquant une puissance d'ultrasons de 20 W et l'autre en appliquant une puissance de 40 W. Tous les autres échantillons dérivent de ces deux suspensions mères en augmentant peu à peu, à puissance constante, la durée d'application des ultrasons. L'homogénéité des dispersions a chaque fois été vérifiée au microscope optique. Aucun agrégat n'a pu être décelé après l'étape d'ultrasons.

Les expériences de diffusion de la lumière sont réalisées à 20.0 ± 0.1 °C sur des suspensions à $1.7 \cdot 10^{-3}$ %_{wt}, en diluant les dispersions à 0.3 %_{wt} avec de l'eau milliQ filtrée deux fois sur membrane. Nous avons vérifié que les résultats obtenus en diffusion sont indépendants de la concentration en faisant diffuser une solution encore plus diluée, à $8.5 \cdot 10^{-4}$ %_{wt}. Le signal diffusé est exactement le même entre les deux solutions. Les suspensions sont placées dans des tubes Hellma (ref. 540.110-QS) spécialement conçus pour de telles expériences, et sont laissées au repos deux semaines pour s'équilibrer avant toute mesure.

A une concentration de $1.7 \cdot 10^{-3}$ %_{wt}, la suspension est transparente et très légèrement teintée noire. La couleur noire des nanotubes provient de leur forte absorption de la lumière visible. En s'intéressant au spectre UV-vis-proche IR présenté à la figure II-17, on remarque qu'aucun pic d'absorption n'est présent vers 650 nm. En réalisant des expériences à l'aide d'un laser émettant dans le rouge, on limite ainsi les phénomènes d'absorption. De plus, ces expériences sont menées à faible puissance laser incidente : $P_{\text{laser}} = 70$ mW. Nous avons vérifié, en réalisant des expériences à différentes puissances, que des résultats reproductibles ne peuvent être obtenus que quand P_{laser} est inférieure à 150 mW. A plus haute puissance, nous pensons que la diffusion des nanotubes est affectée par des phénomènes non contrôlés de convection thermique à cause de leur forte absorption. Sous typiquement 150 mW, de tels effets ne sont pas observés et les résultats ne dépendent pas de la puissance du laser.

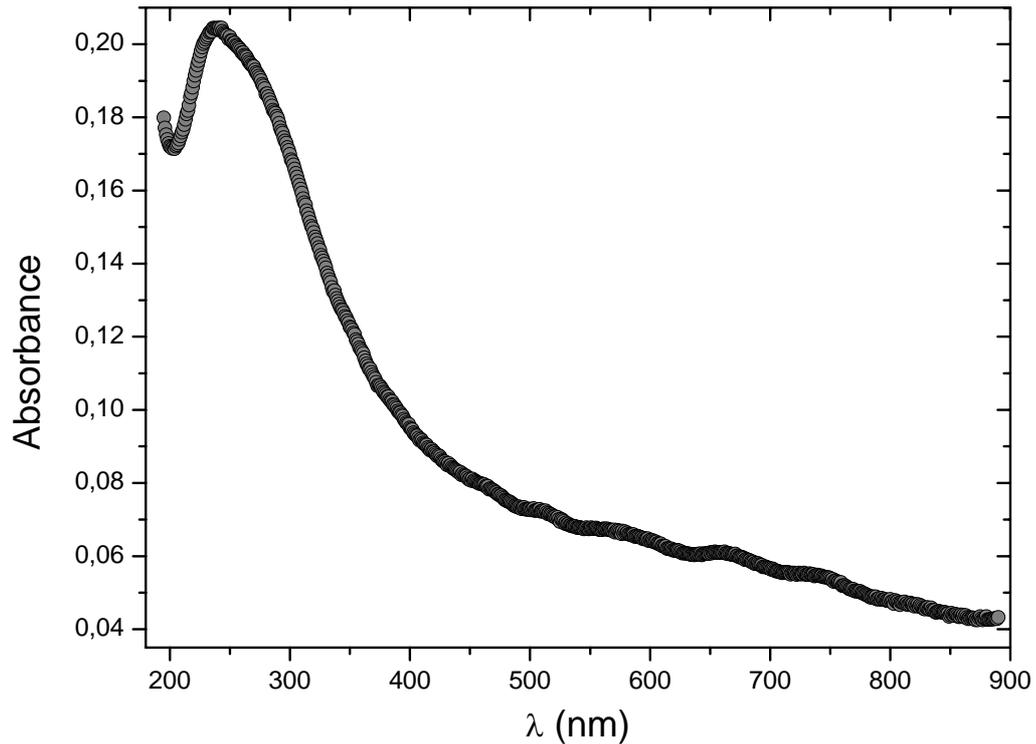


Figure II-17 – Spectre d’absorption UV-vis-proche IR d’une suspension de nanotubes monoparoi purifiés à 0.3 %wt dans l’eau et stabilisés par 1 %wt de SDS. Expérience réalisée avec une cuve de 1mm d’épaisseur en quartz.

Aspects théoriques

Pour pouvoir analyser des données de diffusion dynamique de la lumière, il est toujours nécessaire d’avoir une idée de la forme des objets diffusants. Cette technique n’apporte en effet en général que des informations relatives aux propriétés dynamiques du système. Des techniques comme la diffusion statique de la lumière, la diffusion de neutrons, ou encore la microscopie électronique ou optique sont alors préalablement requises pour élucider le facteur de forme des particules. Dans notre cas, nous avons une idée relativement précise du système à considérer car la structure et la forme des nanotubes ont été très étudiées dans la littérature et ce, par différentes techniques. Notamment, la microscopie électronique et l’AFM (cf. figure II-18) sur des nanotubes qui ont été mis en suspension révèlent que ces derniers ont un aspect très anisotrope, de type bâtonnet.

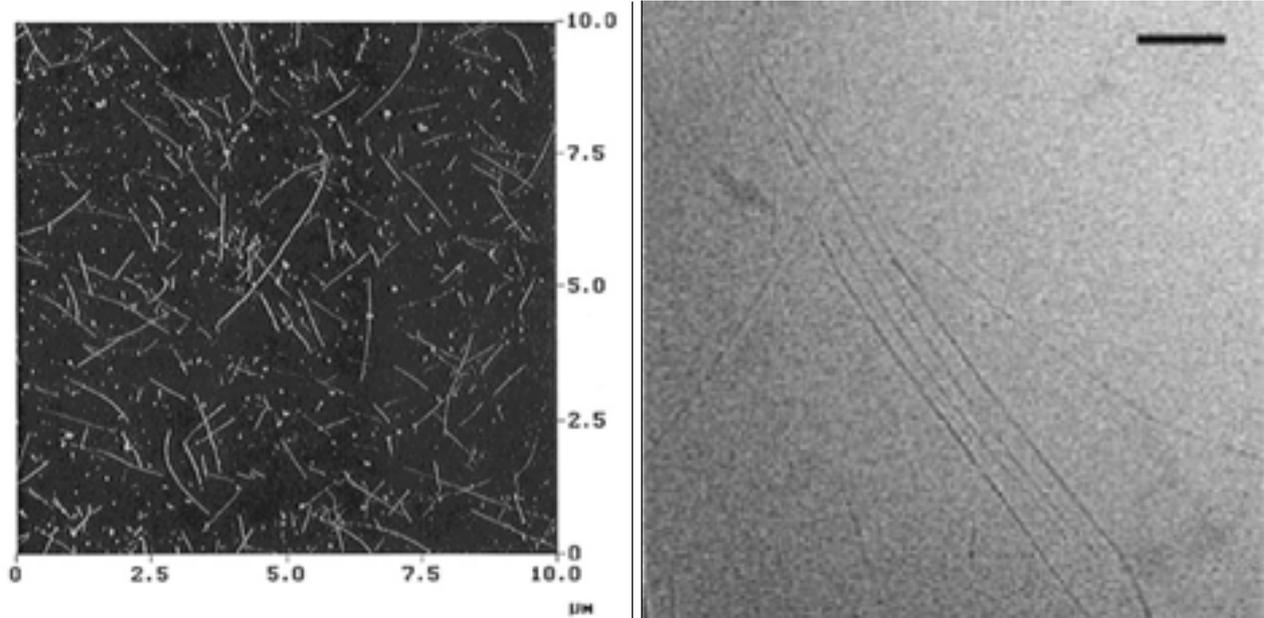


Figure II-18 – Clichés d’AFM (à gauche)[§] et de cryo-TEM (à droite)^{**} sur, respectivement, des nanotubes monoparoi produits par arc électrique dispersés dans du chlorobenzène et observés sur une couche de mica, et des nanotubes monoparoi Hipco stabilisés par du SDS observés sur une grille de microscopie.

De plus, étant donné leur haut module élastique, nous pouvons considérer les nanotubes comme rigides en solution. La longueur de persistance L_p d’un bâtonnet élastique varie en effet comme $L_p \approx \frac{Er^4}{k_B T}$ où E est le module d’Young du matériau, r est son rayon et $k_B T$ est l’énergie associée à l’agitation thermique du milieu. Ainsi pour un fagot de nanotubes de module d’Young $E \approx 800$ GPa et de diamètre 20 nm, la longueur de persistance dans un solvant à température ambiante est de l’ordre de $L_p \approx 2$ m. Pour un nanotube isolé de même module d’Young mais de diamètre 1 nm, cette longueur de persistance serait de l’ordre de 10 μm . Bien que la présence de défauts au sein des nanotubes puisse légèrement réduire ces chiffres, la longueur attendue pour des fagots de nanotubes monoparoi ($\approx \mu\text{m}$) reste petite devant l’estimation que nous venons de faire de leur longueur de persistance. Nous faisons donc l’hypothèse de bâtonnets rigides en suspension. Enfin, la biréfringence qui apparaît lorsqu’on cisaille une suspension de nanotubes de carbone entre des lames de microscope révèle leur caractère optiquement anisotrope. Il est donc réaliste d’envisager un système de longs bâtonnets rigides optiquement anisotropes en suspension.

[§] Chen *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2001, 2525

^{**} Regev *et al.* *Adv. Mat.*, **16** (3), 2004, 248

Afin de pouvoir considérer le champ électrique diffusé par l'ensemble des particules comme étant la superposition des champs électriques diffusés par chaque particule et dont les positions peuvent être supposées statistiquement indépendantes les unes des autres, il est essentiel de faire en sorte que la suspension soit suffisamment diluée pour que les nanotubes soient sans interaction. Une telle considération allège en effet fortement le traitement théorique d'un tel système. En diluant fortement le système à une concentration de $1.7 \cdot 10^{-3} \%_{wt}$ et en vérifiant que les résultats ne dépendent pas de la concentration si on la diminue, on se place ainsi dans des conditions favorables à une analyse la moins difficile possible.

Plusieurs études sur des particules de symétrie cylindrique, rigides et optiquement anisotropes ont été rapportées dans la littérature. Mais la plupart du temps, dans la limite de particules de faible taille ou de faible rapport d'aspect. Dans le cas des nanotubes de carbone, leur longueur L est supérieure à l'inverse q^{-1} du vecteur d'onde de diffusion. En conséquence, pour décrire ces macromolécules longues, rigides, et optiquement anisotropes, nous avons choisi d'utiliser le modèle développé par Maeda et Saitô ^[Maeda 1969, Maeda 1973] pour de tels systèmes. Dans ces publications, les auteurs s'intéressent à la distribution spectrale de l'intensité diffusée par les particules. Avec le développement de la technique, il est toutefois désormais possible de s'intéresser directement aux variations temporelles de l'intensité diffusée. En conséquence, dans le développement des équations établies par les auteurs, nous avons éliminé la transformée de Fourier qui leur permet de passer d'une analyse temporelle à une analyse spectrale. Le lecteur intéressé pourra trouver l'équation que nous avons utilisée en « supporting online information » de notre publication dans Langmuir ^[Badaire 2004a].

Analyser la façon dont le champ électrique diffusé est corrélé entre deux instants t et $t + \tau$ apporte des informations sur la diffusion des particules dans le solvant. Dans nos expériences de diffusion dynamique de la lumière, un corrélateur digital calcule la fonction d'autocorrélation du nombre de photons reçus sur le détecteur. Cette fonction, $C(t)$, est reliée à la fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique diffusé dépolarisé $g_{vH}(t)$ par la relation suivante [Berne] :

$$C(t) = \langle n_p \rangle^2 \left[1 + f(A) \frac{|g_{vH}(t)|^2}{|g_{vH}(0)|^2} \right] \quad \text{équation II-A}$$

où $\langle n_p \rangle$ est le nombre moyen de photocoups, qui peut être directement mesuré par le logiciel de diffusion, et $f(A)$ est un facteur de cohérence spatiale dépendant notamment de l'optique du système de détection et qui peut être déterminé via l'ajustement des données expérimentales.

L'indice VH dans la notation $g_{vH}(t)$ signifie que l'on s'intéresse à la lumière diffusée dépolarisée. La polarisation de la lumière incidente est verticale alors que celle reçue sur le détecteur est horizontale. La raison de ces expériences de diffusion dynamique en lumière dépolarisée est que l'interprétation des données expérimentales est plus simple pour un tel système que la diffusion polarisée (c'est-à-dire VV) de la lumière. Des paramètres supplémentaires rentreraient en effet en jeu dans la description théorique d'une telle expérience et l'adaptation des données expérimentales n'en serait que plus difficile. Dans la fonction $g_{vH}(t)$, l'anisotropie optique β des nanotubes intervient, mais uniquement dans un préfacteur. Une molécule optiquement isotrope ne dépolarise pas la lumière incidente. Il s'agit là d'un avantage pour éliminer toutes les composantes isotropes qui pourraient être dues à la présence d'impuretés en solution. De plus, la normalisation de $g_{vH}(t)$ par $g_{vH}(0)$ dans l'équation II-A conduit à l'élimination de tout ce qui se trouve en préfacteur dans $g_{vH}(t)$. Etant donné que le modèle de Maeda et Saitô nous livre la fonction $g_{vH}(t)$, nous allons donc analyser les données via la fonction :

$$G(t) = \frac{|g_{vH}(t)|^2}{|g_{vH}(0)|^2} = \left(\frac{C(t)}{\langle n_p \rangle^2} - 1 \right) \times \frac{1}{f(A)} \quad \text{équation II-B}$$

Cette fonction est une combinaison de termes exponentiels avec seulement deux paramètres libres pour un système monodisperse : la longueur L et le diamètre d des particules en suspension. Les coefficients de diffusion D_t^{\parallel} et D_t^{\perp} associés aux mouvements de translations parallèle et perpendiculaire à l'axe du tube, et le coefficient de diffusion rotationnelle D_r qui sont introduits dans $g_{vH}(t)$ sont eux-mêmes fonctions de L et de d .

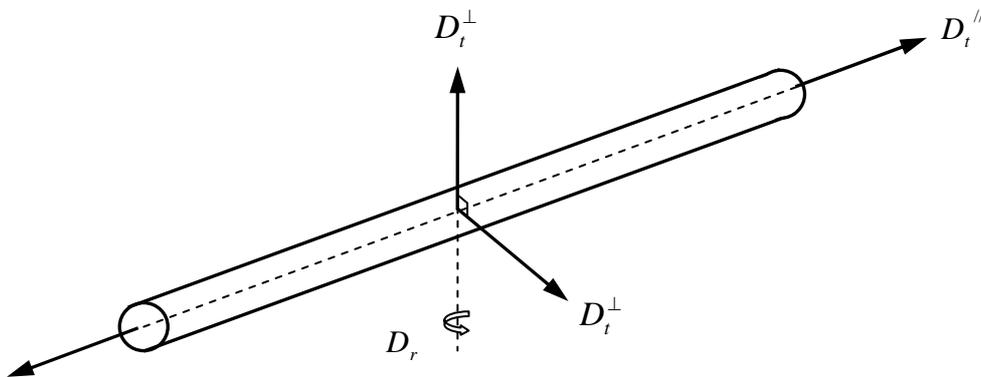


Figure II-19 – Représentation schématique des différents mouvements de diffusion possibles d'un nanotube. Le modèle ne tient pas compte de la rotation selon l'axe principal du nanotube mais uniquement de celle perpendiculaire à l'axe.

Pour de longues particules cylindriques et rigides, ces différents coefficients de diffusion peuvent être exprimés en termes de leur longueur L et de leur diamètre d en utilisant les équations de Broersma ^[Broersma 1960a, b, 1981] :

$$D_t^{\parallel} = \frac{k_B T}{2\pi\eta_0 L} (\sigma - \gamma_{\parallel}) \quad D_t^{\perp} = \frac{k_B T}{4\pi\eta_0 L} (\sigma - \gamma_{\perp}) \quad \text{équation II-C}$$

$$D_i = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 L} (\sigma - \gamma) \quad \text{équation II-D}$$

$$D_r = \frac{3k_B T}{\pi\eta_0 L^3} (\sigma - \delta_{\perp}) \quad \text{équation II-E}$$

où η_0 est la viscosité du solvant,

$$\sigma = \ln(2L/d) \quad \text{équation II-F}$$

$$\gamma = \frac{\gamma_{\parallel} + \gamma_{\perp}}{2} \quad \text{équation II-G}$$

$$\gamma_{\parallel} = 0.807 + 0.15/\sigma + 13.5/\sigma^2 - 37/\sigma^3 + 22/\sigma^4 \quad \text{équation II-H}$$

$$\gamma_{\perp} = -0.193 + 0.15/\sigma + 8.1/\sigma^2 - 18/\sigma^3 + 9/\sigma^4 \quad \text{équation II-I}$$

$$\delta_{\perp} = 1.14 + 0.2/\sigma + 16/\sigma^2 - 63/\sigma^3 + 62/\sigma^4 \quad \text{équation II-J}$$

Les termes exponentiels, de la forme $\exp(-((q^2 D_t + mD_r)t)^{\alpha})$, incluent m , un entier qui est une fonction de l'ordre n des harmoniques sphériques utilisées pour décrire le mouvement diffusif de particules hautement anisotropes dans un solvant ^[Maeda 1969, 1973]. Plus n est grand et plus la description est précise. Dans notre cas, aucune variation dans l'analyse des résultats n'a pu être observée au-delà de $n = 8$. L'adaptation des données expérimentales a été réalisée au-delà de cette limite avec $n = 12$.

Etant donné que nos systèmes sont polydisperses, nous introduisons artificiellement un coefficient α pour étirer les termes exponentiels. Cette procédure est généralement employée en diffusion dynamique classique lorsque la fonction d'autocorrélation est étirée par la polydispersité d'un système donné ^[Williams].

En insérant les équations II-C à II-J dans $g_{VH}(t)$, seuls trois paramètres (L , d et α) sont requis pour analyser les données expérimentales. En conséquence, chaque fonction

d'autocorrélation peut être ajustée à l'aide d'une routine de moindres carrés, ce qui conduit à la détermination directe de la longueur L et du diamètre d des fagots de nanotubes [Badaire 2004a].

Résultats

Nous étudions les effets de la durée d'application des ultrasons t_s et de leur puissance P sur les dimensions de nanotubes dispersés dans des solutions de tensioactif. Chaque échantillon, pour un couple de paramètres expérimentaux $[P, t_s]$ donné, est caractérisé à cinq angles de diffusion différents ($\theta = 30, 50, 90, 110, 120^\circ$). La superposition des fonctions d'autocorrélation obtenues à angle de diffusion constant, à puissance d'ultrasons constante et pour différentes durées d'application est présentée à la figure II-20. L'échelle de temps est logarithmique pour pouvoir observer de façon aisée le temps de relaxation de chaque courbe. Nous pouvons ainsi constater clairement que ce dernier décroît avec l'augmentation de la durée d'application des ultrasons. De la même façon, lorsque t_s est maintenu constant mais que l'on augmente la puissance appliquée, on constate une nette diminution du temps de relaxation (figure II-21).

Comme cela est aussi montré à la figure II-22, les données expérimentales sont bien ajustées par le modèle théorique. Un traitement à l'aide du logiciel Origin 6.1™ permet en conséquence d'obtenir, pour chaque courbe, la longueur L et le diamètre d des fagots de nanotubes monoparoi en suspension. La variation de L et de d en fonction de la durée d'application des ultrasons (à puissance constante) est présentée aux figures II-23a et II-23b. Nous précisons que la détermination de L et de d peut varier avec le vecteur d'onde q . Cela est indiqué sur ces figures par les points annotés des différents angles de diffusion allant de 30 à 120° ainsi que par les barres délimitant les valeurs limites correspondantes.

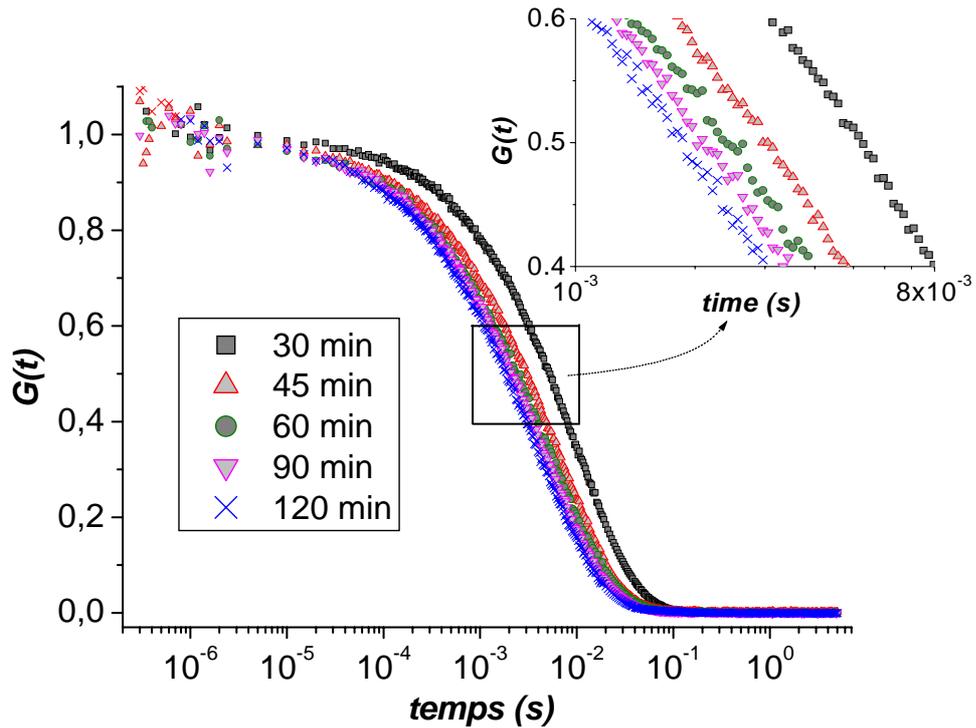


Figure II-20 – Superposition des fonctions d'autocorrélation obtenues à $\theta = 30^\circ$ pour des dispersions homogénéisées à puissance constante $P = 20$ W et pendant $t_s = 30, 45, 60, 90$ et 120 min. Abscisse en échelle logarithmique. Encart : Zoom des fonctions d'autocorrélation.

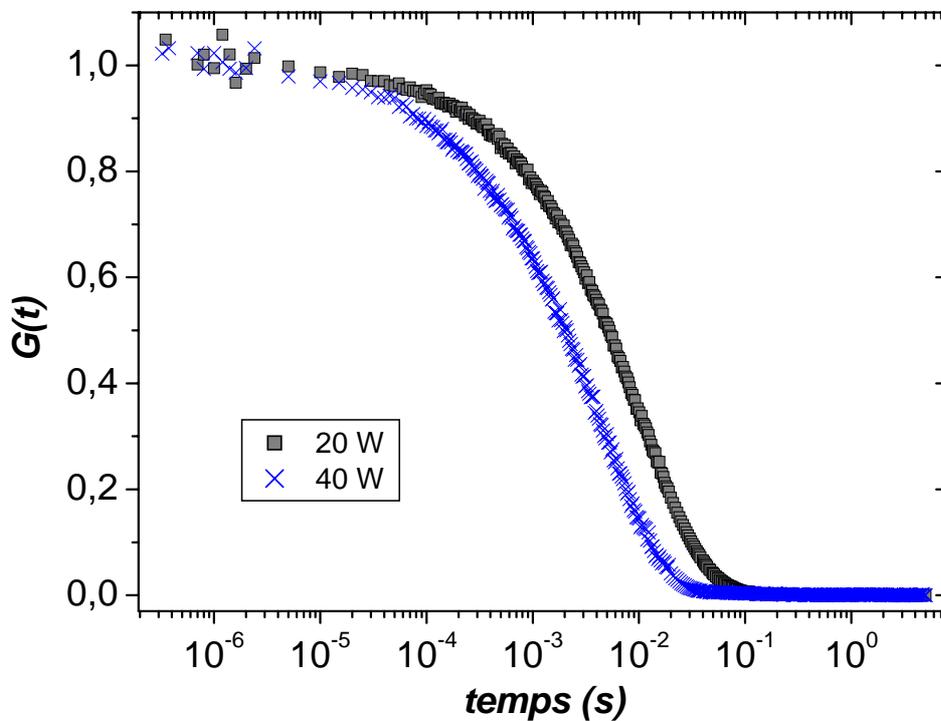


Figure II-21 – Superposition des fonctions d'autocorrélation obtenues à $\theta = 30^\circ$ pour des dispersions homogénéisées pendant $t_s = 30$ min à deux puissances différentes $P = 20$ et 40 W. Abscisse en échelle logarithmique.

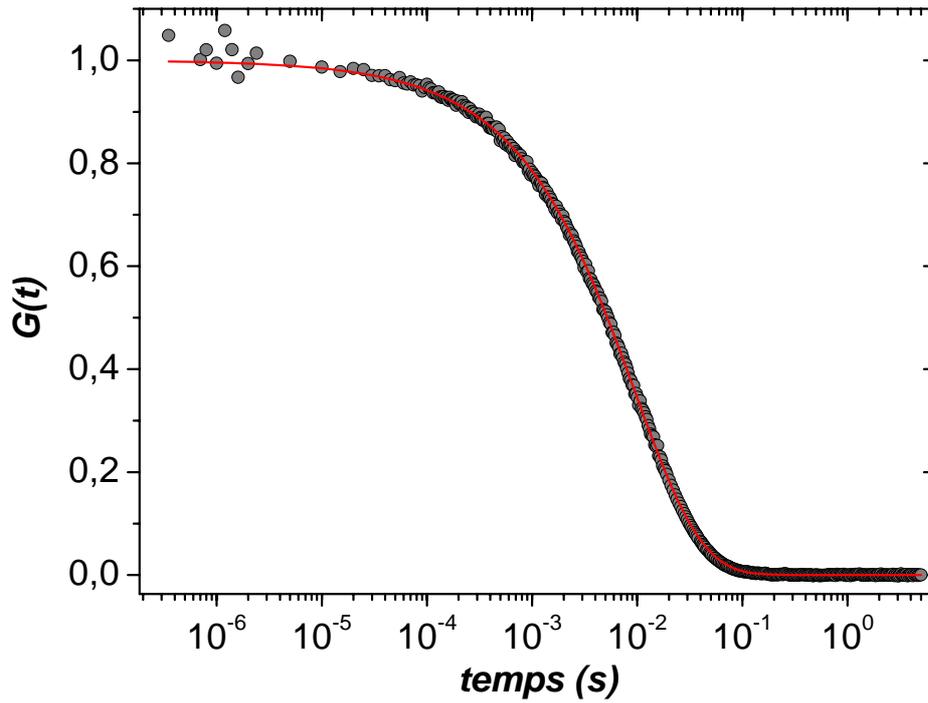
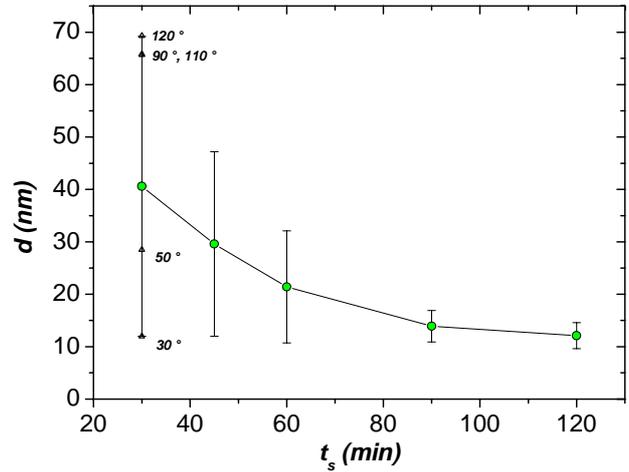
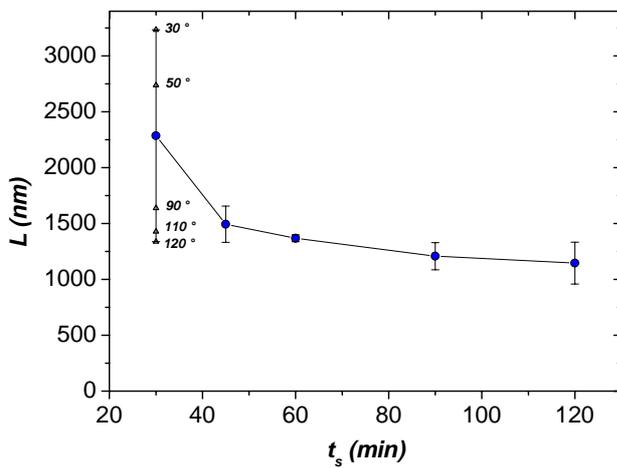


Figure II-22 – Fonction d'autocorrélation obtenue à $\theta = 30^\circ$ pour une dispersion homogénéisée pendant $t_s = 30$ min à une puissance de $P = 20$ W. La ligne solide et rouge représente l'adaptation des données expérimentales par le modèle théorique.



Figures II-23a et II-23b – Variation de la longueur L et du diamètre d des fagots de nanotubes en fonction de la durée d'application des ultrasons (à puissance constante, $P = 20$ W). Les barres délimitent les résultats obtenus pour les angles de diffusion θ allant de 30 à 120° . Par souci de clarté, seuls les points obtenus à $t_s = 30$ min sont indiqués.

On observe ainsi sur ces figures II-23_a et II-23_b une nette diminution de la longueur et du diamètre des fagots en suspension avec l'augmentation de la durée d'application des ultrasons. De plus, les valeurs obtenues aux différents angles de diffusion semblent se resserrer lorsque l'on augmente le taux d'ultrasons. Les mêmes remarques peuvent être faites lorsque la puissance appliquée n'est plus de 20 W mais de 40 W. Nous pouvons ainsi résumer les résultats obtenus dans le tableau II-24 suivant :

<i>t_s</i> (min)	<i>Puissance appliquée</i>			
	<i>20 W</i>		<i>40 W</i>	
	<i>Longueur</i> (nm)	<i>Diamètre</i> (nm)	<i>Longueur</i> (nm)	<i>Diamètre</i> (nm)
<i>15</i>			<i>1156 ± 192</i>	<i>37.9 ± 5.4</i>
<i>30</i>	<i>2286 ± 948</i>	<i>40.6 ± 28.6</i>	<i>926 ± 155</i>	<i>30.7 ± 6.5</i>
<i>45</i>	<i>1494 ± 163</i>	<i>29.6 ± 17.6</i>		
<i>60</i>	<i>1368 ± 30</i>	<i>21.4 ± 10.7</i>	<i>863 ± 38</i>	<i>9.7 ± 3.0</i>
<i>90</i>	<i>1208 ± 121</i>	<i>13.9 ± 3.0</i>	<i>895 ± 34</i>	<i>3.8 ± 1.1</i>
<i>120</i>	<i>1146 ± 187</i>	<i>12.1 ± 2.5</i>	<i>822 ± 83</i>	<i>2.9 ± 0.7</i>

Tableau II-24 - Influence de la durée d'application *t_s* des ultrasons et de leur puissance sur les dimensions de fagots de nanotubes de carbone en suspension.

Discussion

Nous pouvons tout d'abord nous intéresser à la superposition des fonctions d'autocorrélation présentées à la figure II-20. Cette représentation montre directement l'influence des ultrasons sur la taille des nanotubes et s'accorde qualitativement avec des études antérieures [Lu, Ausman, Islam 2003, O'Connell 2002]. En effet, dans de nombreuses expériences de diffusion où des particules se trouvent en suspension très diluée, la courbe expérimentale obtenue est en général de type exponentielle décroissante. Selon la forme, les dimensions et la polydispersité de ces particules, la courbe peut être formée d'une exponentielle simple ou d'exponentielles multiples, chacune possédant un temps caractéristique de décroissance que nous appellerons τ . Ce temps τ varie comme l'inverse du ou des coefficient(s) de diffusion du système. Etant donné que les coefficients de diffusion sont d'autant plus faibles que la taille des particules est grande (elles opposent plus de surface au solvant), τ varie comme la taille des particules. Dans notre cas, plus on augmente la durée d'application des ultrasons et plus les courbes décroissent rapidement. Les dimensions des

nanotubes en suspension diminuent donc avec l'augmentation de la durée d'application des ultrasons. Exactement la même analyse peut être tirée de la figure II-21. En augmentant la puissance des ultrasons, on diminue le temps caractéristique de décroissance des courbes expérimentales, et par conséquent la taille des fagots de nanotubes.

De manière plus quantitative, les données expérimentales peuvent être ajustées pour en extraire la longueur et le diamètre des fagots. La figure II-22 montre en exemple que le modèle que nous avons exposé un peu plus haut est bien adapté pour décrire ces données. Il est ainsi possible d'en déduire les valeurs reportées sur les figures II-23_a et II-23_b et de quantifier la diminution de L et de d avec t_s . Nous avons précisé plus haut que la détermination de ces valeurs peut varier avec l'angle de diffusion. Pour un système monodisperse, la détermination de la taille ne devrait pas varier avec q . Nous pensons que les variations expérimentales observées dans notre cas reflètent la polydispersité des nanotubes. Nous proposons d'utiliser cet effet pour définir les limites de la distribution de taille des nanotubes, comme cela est montré dans les barres des figures II-23_a et II-23_b. Dans un système polydisperse, les grosses particules ont généralement une plus grande contribution à l'intensité totale diffusée aux petits q , tandis que l'on peut s'attendre à ce que la contribution des plus petites particules devienne dominante aux grands q ^[Berne]. Ici, il est très intéressant de noter que la contribution des fagots longs et fins (grand rapport d'anisotropie) est observable aux petits vecteurs d'onde, alors que les fagots courts et épais (petit rapport d'anisotropie) dominant aux grands q . En faisant des expériences à différents angles de diffusion, il est ainsi possible de mesurer des dimensions moyennes et d'obtenir aussi des informations qualitatives sur la distribution de taille.

Variante de $L \approx 2.3 \mu\text{m}$ et $d \approx 40 \text{ nm}$ pour $t_s = 30 \text{ min}$ à $L \approx 1.1 \mu\text{m}$ et $d \approx 12 \text{ nm}$ après deux heures d'ultrasons à 20 W, les valeurs rapportées dans le tableau II-24 semblent s'accorder raisonnablement avec les rapports d'aspect généralement décrits dans la littérature ^[Islam 2003, Saito, Cadek, Liu 1998, Ausman]. En augmentant la puissance des ultrasons, la longueur et le diamètre des fagots diminuent plus rapidement. La division des faisceaux en unités de plus faible diamètre est d'ailleurs particulièrement sensible à la puissance délivrée lors de l'homogénéisation des dispersions. Une longue durée d'application des ultrasons à faible puissance peut, en revanche, être suffisante pour couper les fagots tout en limitant leur division. De plus, nous pouvons noter que la distribution de taille s'affine lorsque l'on augmente la durée d'application ou la puissance des ultrasons, et ce, principalement durant les premières minutes d'homogénéisation. Les nanotubes n'étant pas exempts de défauts, il est probable que les ultrasons les coupent préférentiellement au niveau des sites les plus fragiles. Ainsi, en augmentant le taux d'ultrasons,

les plus gros défauts pourraient conduire à une nette diminution de la longueur des nanotubes dans un premier temps, puis à une diminution plus progressive avec le reste des défauts les moins importants. Le diamètre observé va, lui, avoir tendance à se rapprocher de celui d'un nanotube isolé.

Récemment, nous avons caractérisé par DDLs des nanotubes de carbone monoparoi isolés stabilisés par du SDS en suspension aqueuse. Ces dispersions nous ont été fournies par le biais d'une collaboration avec N. Izard et E. Anglaret du GDPC à Montpellier^{††}. Les nanotubes (Mer Corp.) dans ces suspensions, obtenus après une homogénéisation aux ultrasons à très forte puissance ($P = 500$ W, $t_s = 15$ min) suivie d'une centrifugation à 120000 g pendant 4 heures, ont été caractérisés par les auteurs en microscopie électronique (TEM, SEM) ainsi qu'en spectroscopie Raman [Izard]. Le diamètre mesuré par ces techniques est de $d = 1.38$ nm. Nous mesurons expérimentalement à l'aide de la diffusion de la lumière $L = 402 \pm 24$ nm et $d = 2.3 \pm 0.4$ nm. En gardant à l'esprit que la diffusion de la lumière fournit le diamètre hydrodynamique des particules, nous pouvons conclure qu'un bon accord est obtenu entre les différentes techniques. En effet, en considérant les études dans la littérature sur l'adsorption de tensioactifs ou de lipides à la surface de feuillets de graphite [Manne] et leur développement récent pour les nanotubes [Richard], la différence de 0.9 nm au niveau du diamètre peut être raisonnablement attribuée à la couche de SDS adsorbée à la surface des nanotubes. Nous notons finalement que, en addition au fait que la diffusion dynamique dépolarisée de la lumière confirme la présence de nanotubes isolés en suspension, elle donne accès en même temps, et contrairement aux autres techniques, à leur longueur moyenne.

Cette étude montre donc que de légères variations des ultrasons peuvent affecter significativement les dimensions des nanotubes et leur polydispersité en suspension. La diffusion dynamique dépolarisée de la lumière, en utilisant un modèle approprié et dans les conditions présentées dans le manuscrit, permet de mesurer in situ les dimensions de nanotubes suspendus dans un solvant. Elle pourrait par conséquent devenir une technique particulièrement intéressante pour la standardisation des dispersions et le développement de futures applications à base de nanotubes. Notons enfin que la diffusion de la lumière présentée ici pourrait servir à caractériser d'autres particules hautement anisotropes, et notamment d'autres types de nanotubes tels que les nanotubes de nitrure de bore (BN) ou d'oxyde de vanadium par exemple.

^{††} Groupe de Dynamique des Phases Condensées (GDPC) – UMR 5581 – Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5 – Web : <http://www.gdpc.univ-montp2.fr/>

II.4 Conclusion du chapitre II

Ce chapitre a été l'occasion de voir dans un premier temps l'importance d'une description détaillée du comportement des nanotubes en suspension grâce à l'étude de leurs diagrammes de phases. Nous avons notamment pu révéler que la structure des nanotubes ne modifie pas de façon significative les propriétés d'adsorption des tensioactifs ni les interactions entre nanotubes dans des solutions aqueuses. La nature du dispersant employé est par contre de première importance, et nous avons ainsi pu éliminer les phénomènes de déplétion à haute concentration que l'on retrouve dans les systèmes stabilisés par du SDS grâce à l'utilisation de polymère adsorbant. Cette stratégie a conduit à la première observation d'une phase nématique de nanotubes browniens non fonctionnalisés ni dopés, ce qui ouvre une perspective intéressante quant à la réalisation de matériaux à base de nanotubes fortement orientés.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il est possible de caractériser les dimensions des nanotubes en suspension à l'aide de la diffusion dynamique dépolarisée de la lumière. A l'aide d'un modèle approprié et dans les conditions expérimentales que nous avons décrites, nous avons pu observer l'influence des ultrasons sur la longueur, le diamètre et la polydispersité de faisceaux de nanotubes. Cette technique va ainsi pouvoir nous servir à étudier l'impact des dimensions des nanotubes sur les propriétés des fibres, ce que nous faisons au chapitre IV, et, de façon plus générale, pourrait s'avérer potentiellement utile pour la standardisation des suspensions et la fabrication de matériaux aux propriétés contrôlées et optimisées.

Chapitre III

Mise en forme macroscopique des nanotubes de carbone : Fibres de nanotubes

Ce troisième chapitre aborde la formulation de fibres de nanotubes de carbone. Après un paragraphe introductif, nous traitons de la mise en forme des nanotubes monoparoi et multiparoi. L'objectif est ici d'utiliser les résultats acquis lors du chapitre II pour fabriquer des fibres et dont les caractérisations seront présentées au chapitre IV. Nous finissons enfin ce chapitre sur des aspects techniques concernant le développement d'un procédé de filage plus élaboré. Celui-ci ouvre des perspectives intéressantes pour la systématisation de la mise en forme des nanotubes et l'optimisation des propriétés des fibres.

III.1 Introduction

Nous avons vu au cours du chapitre II les différents aspects de l'utilisation de polymères adsorbants ou conducteurs, ainsi que de celle de nanotubes multiparoi dans la formulation de suspensions de nanotubes de carbone. De ces études il ressort notamment que chacun des composés employés permet d'obtenir, dans certaines conditions, des suspensions homogènes. Ces suspensions peuvent être relativement concentrées en nanotubes ($> 0.1 \text{ \%wt}$), autorisant ainsi des essais de filage des nanotubes.

Un des principaux intérêts de l'emploi de d'ADN dénaturé comme dispersant a été de montrer que les polymères adsorbants, de par leur nature, induisent une topologie de diagramme de phases significativement différente de celle connue avec des tensioactifs courts comme le SDS. Il serait maintenant intéressant d'étendre notre compréhension des systèmes à base de tels polymères en étudiant l'influence qu'ils peuvent avoir sur les propriétés de fibres de nanotubes de

carbone. Avant la caractérisation de telles fibres dans le prochain chapitre, nous présentons donc ici leur formulation.

En ce qui concerne les polymères conducteurs, ce chapitre III est la suite logique de ce que nous avons présenté dans le chapitre II. Des conditions permettant aux suspensions réalisées avec ces dispersants d'être homogènes ont été trouvées. Il nous faut donc maintenant trouver les conditions nécessaires au filage des nanotubes stabilisés par ces polymères.

Enfin, nous avons vu que les nanotubes multiparois stabilisés par du SDS présentent un diagramme de phases dont la topologie est similaire à celle de nanotubes monoparoi stabilisés par le même dispersant. Malgré cela, il n'existe à l'heure actuelle et à notre connaissance aucune étude dans la littérature relatant la formulation de fibres de nanotubes de carbone multiparois. Afin d'étudier l'influence qu'auraient des nanotubes multiparois alignés au sein de fibres et pour relever les enjeux associés à ce type de nanotubes, nous allons essayer de nous servir des différents résultats exposés dans le chapitre II pour contourner les difficultés et ainsi filer ces nanotubes.

III.2 Fibres de nanotubes de carbone monoparoi

III.2.1 Formulation à l'aide de nanotubes stabilisés par un polymère adsorbant

Détails expérimentaux

Afin de tester le filage de nanotubes monoparoi stabilisés par de l'ADN dénaturé, nous reprenons la formulation des suspensions selon le mode opératoire décrit en II.2.3. Des dispersions contenant de 0.1 à 0.8 %_{wt} en nanotubes (Hipco #86) avec respectivement de 0.11 à 0.9 %_{wt} en ADN-d ont ainsi été réalisées. La procédure de filage est celle en voie humide décrite au chapitre I. Les dispersions sont ainsi injectées à un débit de 50 ml/h dans un bain rotatif de PVA (72000 g.mol⁻¹, Fluka) à 5 %_{wt} dans l'eau tournant à 100 trs/min, par l'intermédiaire d'une aiguille surmontée d'une buse conique placée à 2 cm du centre du bain. Lorsque des fibres sont obtenues, elles sont lavées trois fois à l'eau pour éliminer les excès de PVA, avant d'être séchées à l'air.

Résultats

En testant des suspensions à différentes concentrations, nous avons pu constater que seules celles dont la concentration est comprise entre 0.3 et 0.5 %_{wt} en nanotubes peuvent être utilisées pour former des fibres homogènes. En deçà de cette fourchette, à 0.2 %_{wt} NT et 0.3 %_{wt} ADN-d par exemple, la suspension se redisperse dans le bain de PVA sous la forme de petits agrégats noirs. Entre 0.5 et 0.7 %_{wt} NT, le PVA agrège les nanotubes, mais les fibres obtenues après séchage sont très inhomogènes. Au-delà de 0.7 %_{wt}, différents taux de cisaillement ont été testés mais les conditions expérimentales demeurent, malgré cela, inadéquates pour filer les nanotubes. Aucune fibre ne peut être obtenue à ces concentrations. En utilisant ce procédé, et avec les concentrations en nanotubes comprises entre 0.3 et 0.5 %_{wt}, les fibres produites présentent une longueur de typiquement 50 cm pour un diamètre d'environ 30 μm . Notons enfin que les préfibres, lorsqu'elles sont encore dans le bain de PVA, révèlent une grande facilité de manipulation. Celle-ci est supérieure à celle de préfibres faites avec les mêmes nanotubes mais avec du SDS comme dispersant.

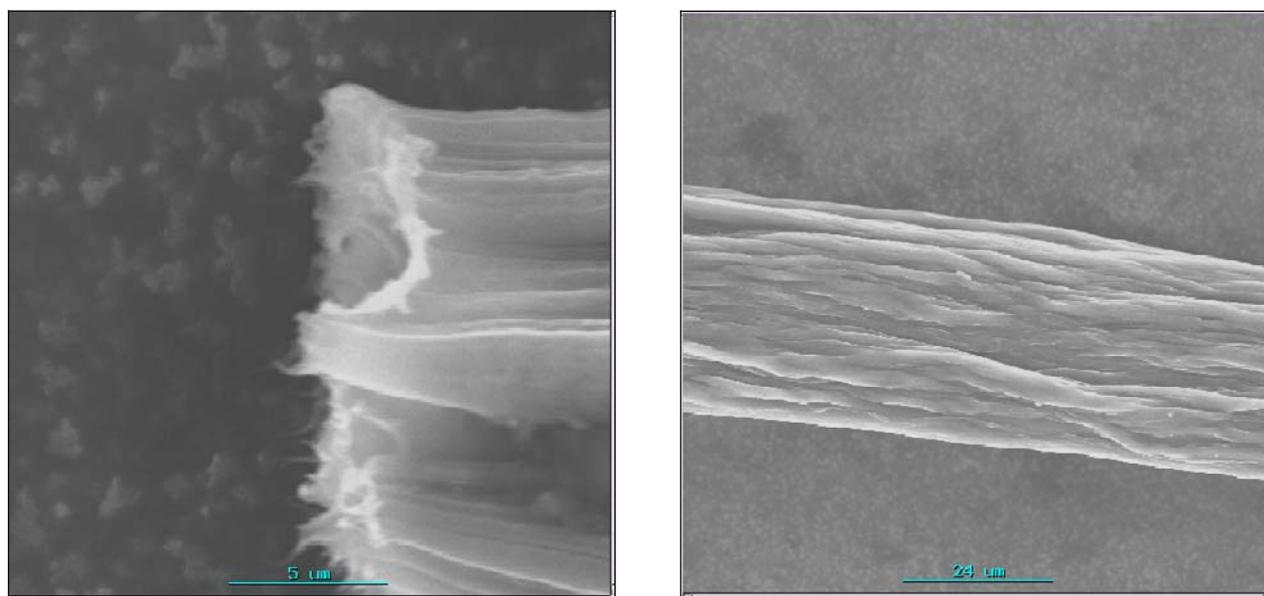


Figure III-1 – Clichés de microscopie électronique à balayage d'une fibre de nanotubes de carbone monoparoi préalablement stabilisés par de l'ADN dénaturé.

Discussion

Dans les systèmes de nanotubes stabilisés par des tensioactifs courts comme le SDS, le diagramme de phases révèle un optimum de concentration où la suspension est homogène. Cet optimum correspond en général aux conditions optimales pour le filage des nanotubes. Cependant, ici, l'utilisation d'un polymère adsorbant modifie notablement la topologie du diagramme de phases et aucun optimum de ce type ne peut être trouvé. Plus la concentration en ADN-d est importante, et plus il peut être dispersé de nanotubes. L'ADN-d permet ainsi d'atteindre des concentrations bien supérieures à celles que l'on peut envisager avec du SDS. Des différentes observations que nous avons exposées, il apparaît tout de même une gamme de concentration au sein de laquelle les conditions de filage sont optimales et conduisent à des fibres homogènes. En dessous de 0.3 %_{wt}, nous pensons que la quantité de nanotubes n'est pas suffisante pour induire leur cohésion au sein d'un matériau macroscopique. Entre 0.5 et 0.7 %_{wt}, il est possible de former des fibres, mais celles-ci présentent trop d'inhomogénéités pour autoriser leur caractérisation dans de bonnes conditions. Nous avons donc, pour la suite, limité la formulation de fibres aux suspensions dont les concentrations sont comprises entre 0.3 et 0.5 %_{wt} en nanotubes.

Dans la gamme entre 0.5 et 0.7 %_{wt}, en regardant attentivement le processus de filage et en observant une pré fibre en microscopie optique en transmission, nous pouvons constater qu'il existe une alternance de zones noires et de zones plus claires réparties dans toute sa longueur. Dans ces zones plus noires, aucun agrégat ne peut être observé. Les nanotubes sont seulement répartis de façon inhomogène en concentration au sein de la fibre, ce qui provoque des inhomogénéités lors de son séchage (cf. figure III-2). Au gré des différentes observations que nous avons pu effectuer, nous constatons que le PVA forme d'autant plus facilement des bouchons en sortie de buse que la concentration en nanotubes est élevée. Sous l'effet de la pression du pousse seringue, ces bouchons sont éjectés en entraînant avec eux un filet de suspension, et ce, jusqu'à ce qu'un bouchon réapparaisse. Ce phénomène se produit d'autant plus lentement que la concentration en nanotubes est forte. Ainsi au-delà de 0.7 %_{wt}, seuls de gros agrégats noirs sont libérés périodiquement dans le bain coagulant. Nous précisons qu'une modification des conditions de cisaillement n'apporte aucun changement quant à la présence de ces inhomogénéités.

En conclusion, en plus d'une plus grande souplesse au niveau de la formulation des suspensions établie au cours du chapitre II, nous venons de voir que l'ADN dénaturé apporte aussi qualitativement une meilleure tenue mécanique aux pré fibres, et cela sans modification majeure

de l'adsorption du PVA à la surface des nanotubes. Il existe en effet une gamme de concentration à partir de laquelle des fibres homogènes peuvent être produites. Ces fibres vont donc désormais pouvoir être caractérisées pour étudier l'influence de l'utilisation d'un polymère adsorbant sur leurs propriétés. Ceci est exposé au chapitre IV.

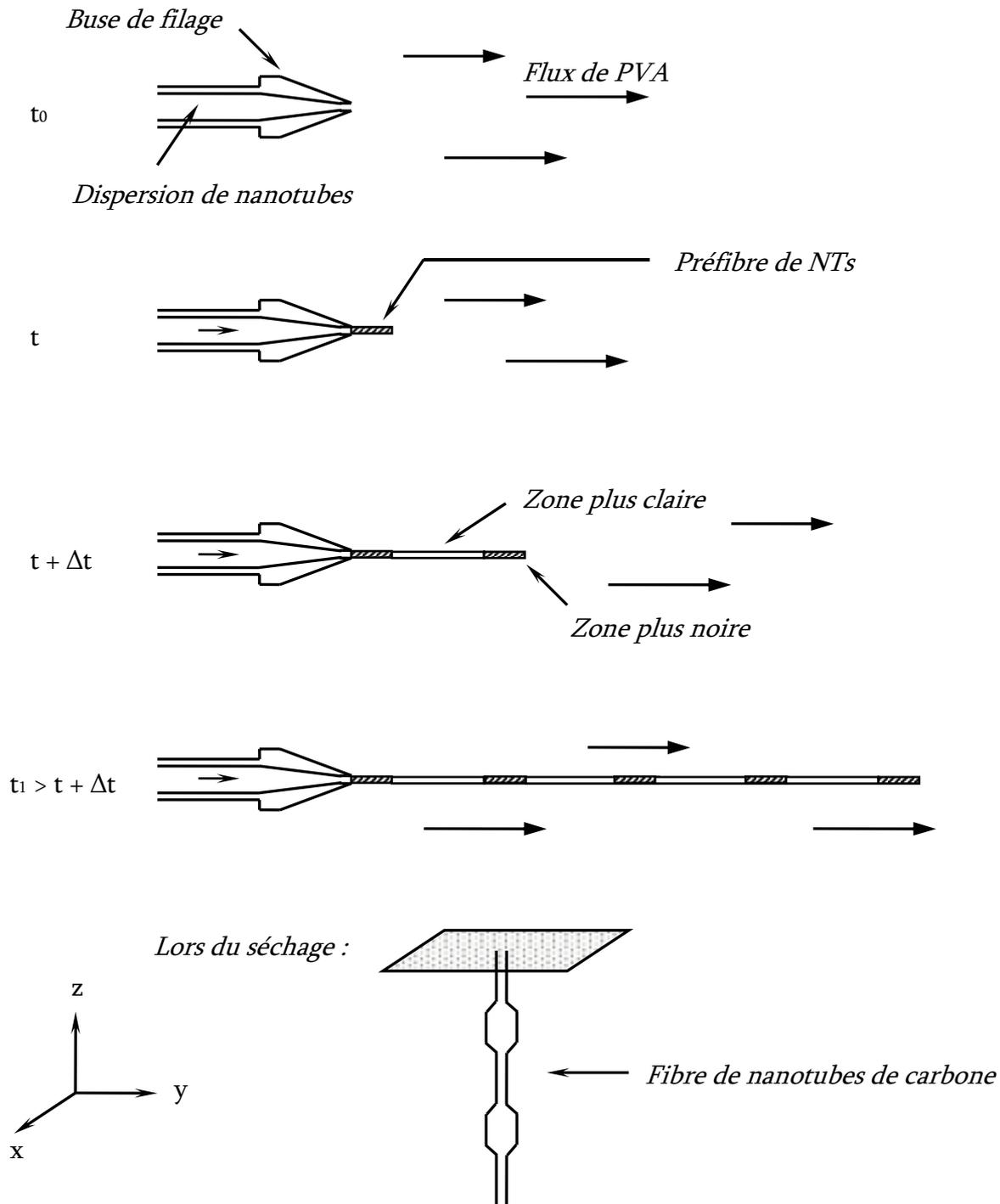


Figure III-2 – Représentation schématique des observations effectuées lors du filage d'une suspension dont la concentration est comprise entre 0.5 et 0.7 %_{wt}. Lors du séchage de la fibre, les zones noires se contractent moins que les zones claires, induisant des inhomogénéités le long de la fibre.

III.2.2 Formulation à l'aide de nanotubes stabilisés par des polymères conducteurs

Détails expérimentaux

Les dispersions utilisées pour les essais de filage sont celles présentées dans le tableau II-13. Les expériences réalisées avec les nanotubes multiparois stabilisés par ces dispersants sont exposées au paragraphe III.3.2. Le filage est, là encore, réalisé à l'aide du procédé en voie humide décrit en I.5.2. Les fibres sont produites dans un bain de coagulation de PVA (150000 g.mol⁻¹, Aldrich) à 5 %_{wt} dans l'eau tournant à 100 trs/min, en y injectant les dispersions à un débit de 50 ml/h à l'aide d'une aiguille surmontée d'une buse placée à 2 cm du centre du bain. Les préfibres obtenues sont lavées deux fois à l'eau avant le séchage pour éliminer les excès de PVA.

Résultats

Que ce soit avec du PEDOT ou du PMAS, chacun des différents types de nanotubes monoparois se file sans problème dans les conditions énoncées ci-dessus. Nous obtenons à chaque fois des préfibres uniformes. Deux observations sont tout de même à noter : la première est qu'au fur et à mesure de la production des préfibres, le bain coagulant prend la couleur caractéristique du dispersant employé. Bleu pour le PEDOT et jaune pour le PMAS. La deuxième remarque est que, quelque soit le type de nanotube (Hipco bruts, purifiés, ou arc électrique), les préfibres sont relativement fragiles juste après le filage. Elles doivent être laissées au repos dans le bain de PVA au moins 15 min avant de pouvoir être rincées à l'eau. Enfin, avec le PMAS comme dispersant, différentes conditions de concentration NT/PMAS ainsi que différents taux de cisaillement ont été testés mais nous n'indiquons ici que les conditions que nous pensons optimales pour la production des fibres de nanotubes de carbone. Les fibres obtenues ont une longueur de typiquement 50 cm pour un diamètre compris entre 20 et 40 µm, et ce, quelque soit le dispersant.

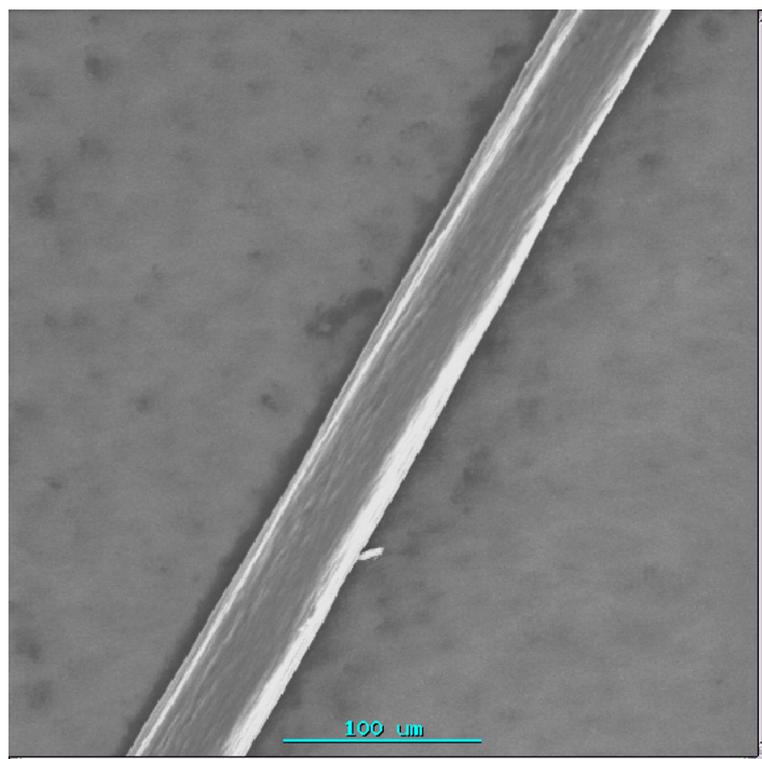


Figure III-3 – Cliché de microscopie électronique à balayage d'une fibre de nanotubes de carbone préalablement stabilisés par du PMAS.

Discussion

A partir des conditions expérimentales qui ont été exposées, il est donc possible de produire des fibres de nanotubes de carbone lorsque des polymères conducteurs sont utilisés comme dispersants. Cependant, lorsque les chaînes de PVA s'adsorbent sur les fagots de nanotubes monoparoï et induisent leur agrégation par pontage, le bain coagulant prend au fur et à mesure des expériences la couleur du dispersant. A moins que ces derniers soient en excès dans les suspensions, il est possible que l'adsorption du PVA à la surface des nanotubes s'accompagne d'une désorption au moins partielle des polymères conducteurs. Le PVA semble, de plus, avoir besoin de plus de temps pour diffuser au sein de la pré fibre et s'adsorber sur les nanotubes, en contraste avec des pré fibres produites à partir de suspensions dont le dispersant est du SDS ou de l'ADN dénaturé. Il est difficile d'apporter une explication nette à ce phénomène car nous ne savons pas comment les polymères conducteurs s'adsorbent sur les nanotubes. Il est toutefois possible que la désorption, la diffusion ou la réorganisation des chaînes de polymère conducteur soit plus lente que celles de tensioactifs courts ou de courts brins polymériques, retardant ainsi l'adsorption du PVA à la surface des nanotubes.

Les différentes fibres obtenues vont désormais pouvoir être caractérisées (chapitre IV). Des mesures de conductivité électrique devraient notamment être en mesure de révéler si ces polymères sont encore en quantité suffisante au sein des fibres pour induire un changement de leurs propriétés électriques.

III.3 Fibres de nanotubes de carbone multiparois

III.3.1 Formulation à l'aide de nanotubes stabilisés par des tensioactifs

Détails expérimentaux

Le diagramme de phases présenté à la figure II-3 du paragraphe II.2.2 révèle la présence d'une zone où les nanotubes multiparois sont dispersés de façon homogène. Les essais initiaux de filage de ces nanotubes (provenant du CRMD) se sont donc déroulés dans un premier temps avec des suspensions concentrées dans cette zone à 0.7 %_{wt} NT et 1 %_{wt} SDS. Le procédé de filage est celui en voie humide décrit au chapitre I. Le bain rotatif coagulant est une solution de PVA (100000 g.mol⁻¹) à 5 %_{wt} dans l'eau. Différentes conditions de cisaillement ont été testées, entre 25 et 100 ml/h pour le débit d'injection de la dispersion, et entre 25 et 100 trs/min pour la vitesse de rotation du bain. Les suspensions sont injectées à l'aide d'une aiguille surmontée de la buse conique décrite au paragraphe I.5.2 pour améliorer l'homogénéité des fibres, placée à 2 cm du centre du bain. Pour la suite des essais dont nous allons parler dans la prochaine section, une solution coagulante à 0.5 %_{wt} PVA (100000 g.mol⁻¹), 0.5 %_{wt} de sel d'aluminium AlCl₃ et 0.1 %_{wt} de Qemifloc CH404[®] (Qemi Int.) dans l'eau a aussi été testée. Le Qemifloc CH404[®], que nous appellerons désormais CH404, est un copolymère acrylamide cationique flocculant de faible densité de charge qui est principalement employé dans le traitement des eaux usées. Une troisième série d'essais a ensuite été réalisée avec la solution coagulante initiale à 5 %_{wt} de PVA mais acidifiée. Une formulation typique consiste à ajouter 5 cm³ de HCl 37 %_{wt} à 400 cm³ de solution aqueuse à 5 %_{wt} de PVA. Enfin, des nanotubes multiparois d'une autre provenance (Atofina) ont aussi été testés.

Résultats

Les premières expériences visant à formuler des fibres de nanotubes de carbone multiparois se sont déroulées dans un bain de PVA seul à 5 %_{wt} dans l'eau, à l'image de la formulation des fibres de nanotubes de carbone monoparoi. Cependant, quelque soient les conditions de cisaillement appliquées, aucune préfibre ne peut être obtenue. La suspension se redisperse dans le bain de PVA sous la forme de petits agrégats noirs.

L'idée d'utiliser un flocculant plus fort a donc émergé et après différents tests préliminaires, l'emploi du CH404 s'est affirmé. Après un travail de formulation visant à déterminer les conditions optimales de concentration en PVA, sels et polymères flocculants de différentes natures, nous avons en effet pu obtenir grâce au CH404 et dans les conditions énoncées précédemment des fibres de nanotubes de carbone multiparois. Dès l'injection de la dispersion, le matériau obtenu est de section cylindrique contrairement aux préfibres obtenues lorsque des nanotubes monoparoi sont filés dans une solution de PVA seul. Cette fibre, gonflée en eau, doit tout de même être laissée au repos au minimum 1 h dans le bain coagulant pour pouvoir être manipulée sans dommages. Pour produire ces fibres, les conditions optimales de cisaillement se révèlent être 100 ml/h pour le débit d'injection de la suspension et une vitesse de rotation du bain coagulant comprise entre 25 et 100 trs/min. Le diamètre des fibres, après 3 rinçages à l'eau et après séchage, peut ainsi varier de 50 à 70 µm. Un cliché de MEB est présenté à la figure III-4. Après le séchage, aucune observation ne permet de distinguer une fibre de nanotubes monoparoi d'une fibre de multiparois, si ce n'est un diamètre moyen légèrement supérieur pour ces dernières comparé aux fibres de monoparoi.

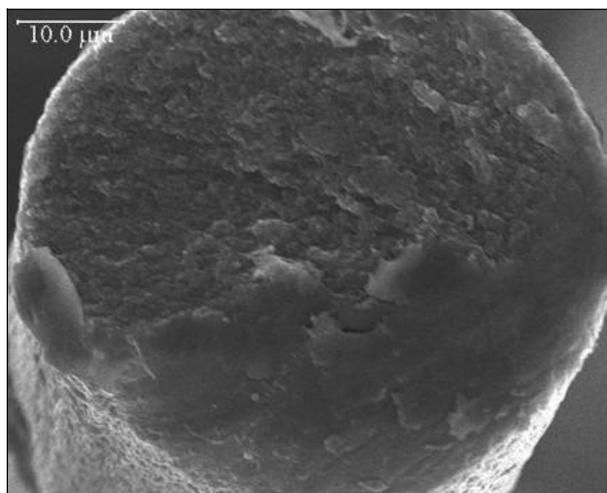


Figure III-4 – Cliché de microscopie électronique à balayage d'une fibre de nanotubes de carbone multiparois formulée à l'aide de CH404.

Afin de simplifier au maximum les procédures expérimentales et de réduire le nombre de composés employés, nous avons par la suite repris la solution coagulante initiale à 5 %_{wt} en PVA à laquelle nous avons ajouté de l'acide chlorhydrique. En diminuant ainsi le pH de la solution coagulante, nous sommes en mesure de produire des préfibres de nanotubes multiparois. Ces préfibres restent toutefois fragiles dans les premiers instants suivant leur synthèse et doivent par conséquent être laissés au repos au minimum 1 h dans le bain de PVA acidifié. Après un tel temps de latence, les préfibres peuvent être rincées à l'eau et séchées pour former des fibres. Pour un débit d'injection de 50 ml/h et une vitesse de rotation de 100 trs/min, les fibres obtenues ont un diamètre moyen d'environ 20-30 μm .

Plus récemment, nous avons entrepris la formulation de fibres de nanotubes multiparois provenant d'une autre source (Atofina). En se basant sur le diagramme de phases présenté en II.2.2, nous avons observé qu'une concentration de 1 %_{wt} NT et 1.2 %_{wt} SDS est plus adaptée à la formulation des fibres, les préfibres étant moins fragiles dans les premiers moments suivant leur synthèse. L'ajout d'acide dans le bain de PVA à 5 %_{wt} améliore qualitativement leur tenue mécanique et facilite ainsi leur manipulation. De cette manière, il n'est nécessaire d'attendre qu'une dizaine de minutes tout au plus afin de pouvoir sécher les préfibres et obtenir des fibres.

Discussion

L'analyse du diagramme de phases de nanotubes multiparois stabilisés par du SDS dans l'eau a ainsi permis de trouver des conditions permettant leur filage. Avec les premiers nanotubes que nous avons utilisés, il apparaît que l'ajout d'acide dans le bain de PVA ou l'utilisation de flocculants plus efficaces soit nécessaire pour former des fibres. Avec les nanotubes provenant d'Atofina et en se plaçant au niveau de l'optimum de concentration révélé par le diagramme de phases de la figure II-3, aucun additif n'est nécessaire pour former des fibres. Dans tous les cas, un temps de latence est requis après le filage pour pouvoir manipuler le matériau formé. En diminuant le pH du bain coagulant, on contribue significativement à la tenue mécanique des préfibres dans ce bain et à la réduction du temps de latence. Tout ceci révèle la plus grande difficulté de mise en forme des nanotubes multiparois. Il est difficile d'en attribuer la raison car plusieurs facteurs peuvent intervenir. L'adsorption du PVA semble être plus délicate à effectuer à la surface de nanotubes multiparois que de monoparoi, mais peut être améliorée en milieu acide. Ainsi nous pourrions penser à une implication de l'état de surface des nanotubes multiparois par la présence de fonctions COOH ou de molécules de SDS trop fortement ou trop densément adsorbées. Cependant, des aspects tels que la taille des nanotubes, et notamment de petits rapports

d'anisotropie, ou encore la présence d'impuretés pourraient tout aussi bien jouer un rôle et nous interdisent par conséquent d'être catégoriques sur la raison de ce phénomène.

En résumé, nous venons de présenter dans ce paragraphe les conditions nécessaires à la formulation de fibres de nanotubes multiparois. Il s'agit, à notre connaissance, du premier rapport de la fabrication de telles fibres. Par analogie avec les fibres de nanotubes monoparoi [Vigolo 2000], nous nous attendons de plus à ce que les nanotubes multiparois possèdent déjà une certaine orientation en leur sein. Les caractérisations de ces fibres vont être présentées au cours du chapitre IV. Il sera notamment particulièrement intéressant de les comparer à celles de fibres de monoparoi. Si les propriétés obtenues le permettent, le coût de fabrication des nanotubes multiparois rendrait ces fibres particulièrement attractives pour une éventuelle exploitation à plus large échelle, au sein de tissus conducteurs par exemple ou encore pour des applications de type matériaux antistatiques.

III.3.2 Formulation à l'aide de nanotubes stabilisés par des polymères conducteurs

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites en III.2.2. Sans utilisation de CH404 ni ajout d'acide dans le bain coagulant, il est possible de former des préfibres de nanotubes multiparois, que ces derniers aient été stabilisés par du PEDOT ou du PMAS. Ces préfibres doivent toutefois là encore être laissés au repos au moins 1 h avant d'être rincés et séchés pour former des fibres. De plus, comme pour les nanotubes monoparoi, le bain prend la couleur du dispersant employé. Nous pouvons donc faire les mêmes remarques que celles que nous avons faites pour les nanotubes monoparoi.

III.4 Aspects techniques : vers le développement d'un procédé de filage en continu

Le procédé de filage en voie humide à l'aide d'un bain de coagulation rotatif développé par Vigolo *et al.* s'est révélé intéressant car il a permis d'obtenir de façon simple des fibres de nanotubes de carbone alignés, permettant ainsi de caractériser aisément et de façon systématique un assemblage de nanotubes orientés. Pour certaines applications ou caractérisations nécessitant

de grandes quantités de fibres (> 10 m), il serait toutefois plus avantageux de pouvoir produire les fibres en continu. Nous avons donc commencé à développer un procédé qui pourrait répondre à cette attente. Dans le procédé rotatif, le facteur limitant la longueur des fibres est la hauteur du bain coagulant. En arrivant au fond de ce dernier, les préfibres ont en effet tendance à être expulsées vers les bords ce qui peut conduire à leur rupture ou à une fragilisation de leur structure. Nous avons donc décidé de remplacer le bain rotatif par un procédé linéaire dans lequel le flux de PVA peut être précisément adapté pour contrôler les conditions de cisaillement. Le schéma général du montage est présenté ci-dessous à la figure III-5 :

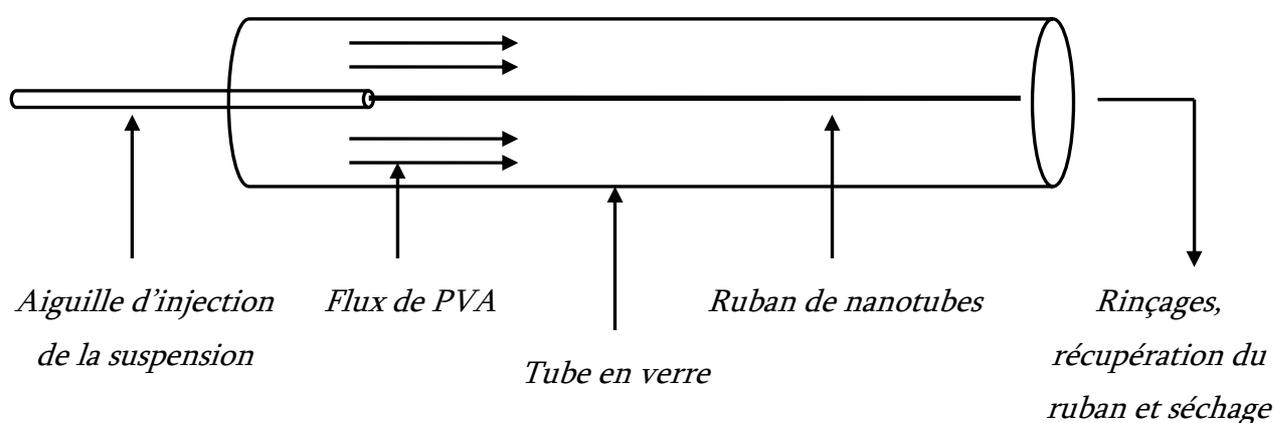


Figure III-5 – Schéma du dispositif de filage linéaire.

Un pousse-seringue contrôle le débit d'injection de la dispersion dans le flux linéaire d'une solution de PVA. La vitesse de cette dernière est déterminée par la pompe à paliers située entre le réservoir et le tube en verre d'une longueur d'un mètre environ. A l'extrémité de ce tube, un autre réservoir rempli d'eau, de PVA ou de toute autre solution recueille la préfibre formée. Celle-ci, une fois accrochée à une poulie couplée à un moteur contrôlant sa vitesse de rotation, peut alors être séchée au fur et à mesure de la production. Une lampe infrarouge placée en face de la fibre accélère le séchage. De cette façon, il est possible de produire des bobines de fibres de plusieurs centaines de mètres ou plus, le facteur limitant étant ici le volume de suspension à injecter. Pour illustrer nos propos, la photo exposée à la figure III-6 montre une bobine de fibre de nanotubes multiparois issue d'une seule expérience.

L'avantage de ce procédé est de pouvoir réaliser en quelques minutes ce qui prenait des jours auparavant avec l'autre procédé. De plus, il n'est pas nécessaire de modifier la formulation des suspensions et tous les types de solutions coagulantes dont nous avons parlé jusqu'ici peuvent

être utilisés. Les conditions de cisaillement peuvent être ajustées selon les besoins en fibres de plus ou moins gros diamètre. Pour des expériences nécessitant une grande quantité de fibres, comme des mesures de porosité par exemple, ou pour caractériser les fibres de façon plus systématique et sans problème de reproductibilité, ce procédé devrait donc s'avérer avantageux.



Figure III-6 – Photo d'une bobine de fibre de nanotubes multiparois (Atofina) issue d'une seule expérience. Longueur approximative : 20 m

III.5 Conclusion du chapitre III

Ce chapitre a été l'occasion de voir que la formulation de fibres de nanotubes de carbone peut être réalisée dans de nombreuses conditions pourvu que l'on s'adapte à chacune d'entre elles. L'étude des diagrammes de phases est un plus non négligeable puisqu'elle permet d'optimiser les concentrations à utiliser. Dans les systèmes où un polymère adsorbant est utilisé comme dispersant, un tel optimum n'est pas présent et un travail de formulation s'impose pour trouver les conditions nécessaires à la formation de fibres homogènes. Le diagramme de phases permet par contre dans ce cas là d'éviter l'agrégation des nanotubes due à un manque de dispersant et qui pourrait nuire à la formulation des fibres. Nous avons ainsi pu produire des fibres de nanotubes monoparois qui étaient préalablement stabilisés dans l'eau par de l'ADN dénaturé. Les préfibres formées lors de la synthèse présentent qualitativement une très bonne résistance mécanique. Elles sont qualitativement plus résistantes que des préfibres avec SDS et il sera intéressant de comparer

les propriétés mécaniques des fibres une fois sèches avec celles de fibres de nanotubes préalablement stabilisés par du SDS.

Nous avons aussi été en mesure de formuler des fibres de nanotubes de carbone stabilisés par des polymères conducteurs. Lors de la synthèse, le bain prend petit à petit la couleur du dispersant employé, ce qui peut suggérer que ce dernier est soit en excès au sein des suspensions, soit qu'il se désorbe de la surface des nanotubes. La caractérisation de ces fibres, présentée au chapitre IV, devrait clarifier la situation.

Enfin, ce chapitre a aussi été l'occasion de présenter la formulation des premières fibres de nanotubes de carbone multiparois. Ces nanotubes montrent une plus grande difficulté à leur mise en forme macroscopique que les nanotubes monoparoi. Mais en se basant sur le diagramme de phases que nous avons présenté au chapitre II et en jouant sur la formulation de la solution coagulante, il est désormais possible d'en produire sans aucune restriction, notamment grâce au procédé de filage en continu que nous avons exposé au paragraphe III.4. Celui-ci devrait s'avérer particulièrement intéressant pour étudier de façon systématique les différences entre fibres de nanotubes monoparoi et multiparois.

Un récapitulatif des différentes conditions expérimentales exposées dans ce chapitre est proposé dans les deux tableaux suivants.

<i>Dispersions (dans H₂O)</i>			<i>Filage</i>					<i>Rinçage</i>
<i>Nanotubes</i>	<i>Dispersant</i>	<i>Ultrasons</i>	<i>Coagulant</i>	<i>Débit d'injection de la disp.</i>	<i>Vitesse de rotation du bain</i>	<i>Aiguille + Buse</i>	<i>Divers</i>	
<i>Monoparoi</i>								
<i>Hipco #86</i> <i>0.3 à 0.5 %_w^r</i>	<i>ADN-d</i> <i>0.33 à 0.55 %_w^r</i>	<i>30 min</i> <i>30 W</i>	<i>PVA 72k</i> <i>5%_w^r ds H₂O</i>	<i>50 ml/h</i>	<i>100 trs/min</i>	<i>Oui – 2 cm</i> <i>du centre</i> <i>du bain</i>		<i>3 rinçages à l'eau</i>
<i>Hipco #R0217</i> <i>0.3 %_w^r</i>	<i>PEDOT</i> <i>1 %_w^r</i>	<i>30 min</i> <i>20 W</i>						
<i>Hipco #R0217</i> <i>purif</i> <i>0.2 %_w^r</i>	<i>PEDOT</i> <i>0.8 %_w^r</i>	<i>30 min</i> <i>20 W</i>						
<i>Arc électrique</i> <i>0.7 %_w^r</i>	<i>PEDOT</i> <i>1.2 %_w^r</i>	<i>30 min</i> <i>20 W</i> <i>+ 30 min</i> <i>30 W</i>	<i>PVA 150k</i> <i>5%_w^r ds H₂O</i>	<i>50 ml/h</i>	<i>100 trs/min</i>	<i>Oui – 2 cm</i> <i>du centre</i> <i>du bain</i>	<i>Préfibres</i> <i>15 min au repos dans le bain</i>	<i>2 rinçages à l'eau</i>
<i>Hipco #R0217</i> <i>0.3 %_w^r</i>	<i>PMAS</i> <i>1 %_w^r</i>	<i>15 min</i> <i>20 W</i>						
<i>Hipco #R0217</i> <i>purif</i> <i>0.2 %_w^r</i>	<i>PMAS</i> <i>0.8 %_w^r</i>	<i>30 min</i> <i>20 W</i>						
<i>Hipco #R0217</i> <i>0.7 %_w^r</i>	<i>PMAS</i> <i>1.2 %_w^r</i>	<i>30 min</i> <i>20 W</i>						

<i>Dispersions (dans H₂O)</i>			<i>Filage</i>					<i>Rinçage</i>
<i>Nanotubes</i>	<i>Dispersant</i>	<i>Ultrasons</i>	<i>Coagulant</i>	<i>Débit d'injection de la disp.</i>	<i>Vitesse de rotation du bain</i>	<i>Divers</i>	<i>Aiguille + Buse</i>	
<i>CVD (Atofina)</i> <i>0.6 %_{w/w}</i>	<i>PEDOT</i> <i>1.2 %_{w/w}</i>	<i>30 min 20 W</i> <i>+ 15 min 30 W</i>	<i>PVA 150k</i> <i>5%_{w/w} ds H₂O</i>	<i>50 ml/h</i>	<i>100 trs/min</i>	<i>Préfibres au repos 1h dans le bain</i>	<i>Oui – 2 cm du centre du bain</i>	<i>2 rinçages à l'eau</i>
	<i>CVD (Atofina)</i> <i>0.6 %_{w/w}</i>	<i>PMAS</i> <i>1.2 %_{w/w}</i>						
<i>CVD (CRMD)</i> <i>0.7 %_{w/w}</i>	<i>SDS</i> <i>1 %_{w/w}</i>	<i>60 min</i> <i>20 W</i>	<i>0.5%_{w/w} PVA</i> <i>100k +</i> <i>0.5 %_{w/w} AlCl₃</i> <i>+ 0.1 %_{w/w}</i> <i>CH404</i>	<i>100 ml/h</i>	<i>25 à 100 trs/min</i>	<i>Fibre au repos 1h dans le bain</i>	<i>Oui – 2 cm du centre du bain</i>	<i>3 rinçages à l'eau</i>
<i>CVD (CRMD)</i> <i>0.7 %_{w/w}</i>	<i>SDS</i> <i>1 %_{w/w}</i>	<i>60 min</i> <i>20 W</i>	<i>PVA 100k</i> <i>5%_{w/w} ds H₂O</i> <i>+ 5 cm³ HCl</i> <i>37 %_{w/w} pour</i> <i>400 cm³</i> <i>PVA</i>	<i>50 ml/h</i>	<i>100 trs/min</i>	<i>Préfbre au repos 1h dans le bain</i>	<i>Oui – 2 cm du centre du bain</i>	<i>3 rinçages à l'eau</i>
<i>CVD (Atofina)</i> <i>1 %_{w/w}</i>	<i>SDS</i> <i>1.2 %_{w/w}</i>	<i>60 min</i> <i>20 W</i>	<i>PVA 100k</i> <i>5%_{w/w} ds H₂O</i>	<i>50 ml/h</i>	<i>100 trs/min</i>	<i>Préfbre au repos 30 min dans le bain</i>	<i>Oui – 2 cm du centre du bain</i>	<i>3 rinçages à l'eau</i>

Chapitre IV

Traitements et caractérisation des propriétés des fibres de nanotubes de carbone

IV.1 Introduction

Dans ce quatrième chapitre, nous allons parler de la caractérisation des fibres de nanotubes de carbone. Nous commençons par aborder les différents traitements que l'on peut appliquer aux fibres pour modifier leurs propriétés. Nous enchaînons ensuite sur la caractérisation de la structure des nanotubes au sein des fibres par diffusion des rayons X. La connaissance de cette structure va se révéler essentielle pour décrire et analyser les résultats présentés, notamment dans les deux sections suivantes. Celles-ci traitent des propriétés mécaniques et des propriétés de transport électrique des fibres. Dans un sixième paragraphe, nous allons nous intéresser à la réponse mécanique de ces dernières lorsqu'elles sont sollicitées par une injection de charges électriques. Enfin, le septième paragraphe concernera l'incorporation de polymères conducteurs au sein des fibres par voie électrochimique. Il s'agit d'une alternative que nous proposons à l'utilisation des polymères conducteurs comme dispersants décrite au chapitre II.

IV.2 Traitement des fibres

IV.2.1 Traitements thermiques

Lors de la formulation des fibres, nous avons essentiellement employé du PVA comme polymère coagulant. Celui-ci est électriquement isolant. Sa résistivité électrique est de l'ordre de

10¹⁴ ohm.cm. De plus, l'adsorption des chaînes de PVA à la surface des nanotubes peut nuire à certaines applications, notamment électrochimiques, nécessitant un accès maximal à cette surface. Il peut donc se révéler nécessaire d'éliminer le PVA des fibres. Vigolo [Vigolo 2002a] a proposé en 2002 un procédé simple par traitement thermique des fibres. Celui-ci consiste à les placer dans une atmosphère contrôlée et à effectuer une montée en température maîtrisée pour s'assurer de la seule dégradation du polymère. Le tableau IV-1 suivant résume les différentes possibilités que nous avons appliquées ainsi que les conditions qui y sont associées.

<i>Atmosphère</i>	<i>Température finale</i>	<i>Rampe</i>	<i>Paliers</i>	<i>Pression</i>	<i>Débit du gaz dans le four</i>
<i>Air</i>	<i>300 °C</i>	<i>20 °C / min</i>	<i>30 min, 1h ou 2h à 300 °C</i>	<i>Atmosphérique</i>	<i>Aucun</i>
<i>Argon</i>	<i>1000 °C</i>	<i>1 °C / min</i>	<i>1h à 1000 °C</i>	<i>≈ 2 mbar</i>	<i>200 cm³/min</i>
<i>H₂</i>	<i>1000 °C</i>	<i>1 °C / min</i>	<i>1h à 1000 °C</i>	<i>≈ 2 mbar</i>	<i>200 cm³/min</i>
<i>Vide</i>	<i>1000 °C</i>	<i>1 °C / min</i>	<i>1h à 1000 °C</i>	<i>Vide primaire</i>	<i>Aucun</i>

Tableau IV-1 – Conditions expérimentales pour le traitement thermique des fibres

Les expériences réalisées sous atmosphère inerte permettent de se prémunir de l'oxydation des nanotubes, pouvant intervenir dès 380 °C sous air [Chiang] en présence de catalyseurs métalliques.

Des expériences d'analyse thermo-gravimétrique (ATG) permettent d'analyser les pertes de masse relatives aux montées en température que l'on impose. La figure IV-2 montre ainsi que, pour une fibre de nanotubes de carbone monoparoi préalablement suspendus à l'aide de SDS, le PVA part majoritairement vers 300 °C lors d'une expérience sous argon. Une expérience réalisée sur du PVA pur (figure IV-3) indique que celui-ci part essentiellement sous forme gazeuse (96 %_{wt}) en ne laissant que peu de carbone (4 %_{wt}). De telles expériences d'ATG permettent aussi de connaître la quantité de PVA initialement présente au sein des fibres. Pour celle dont nous venons de parler, elle s'élève à environ 50 % en masse, ce qui est le taux généralement observé pour des fibres faites dans des conditions classiques. Sur la figure IV-2, nous attribuons la première perte de masse aux alentours de 100 °C à l'évaporation de l'eau présente dans la fibre. Entre 600 et 1000 °C le système n'évolue plus, ce qui indique que les nanotubes ne sont pas affectés.

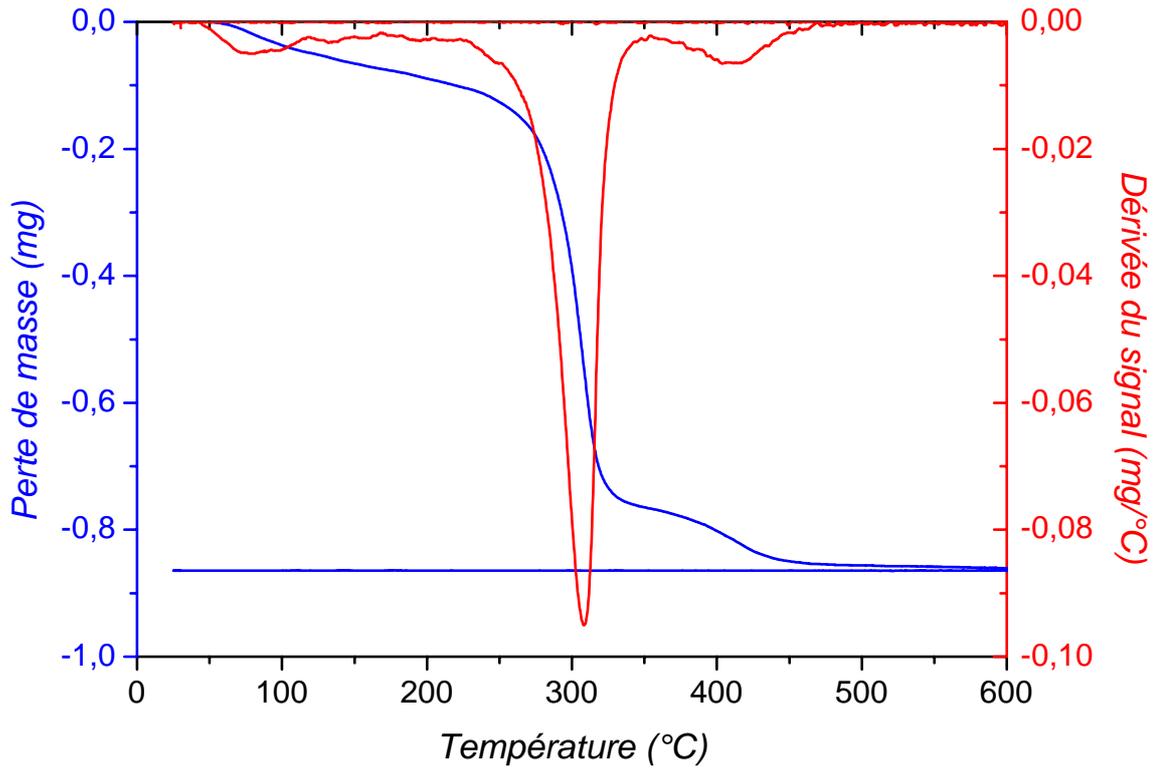


Figure IV-2 – Courbe thermo-gravimétrique d'une fibre de nanotubes monoparoï Hipco. Expérience réalisée sous argon.

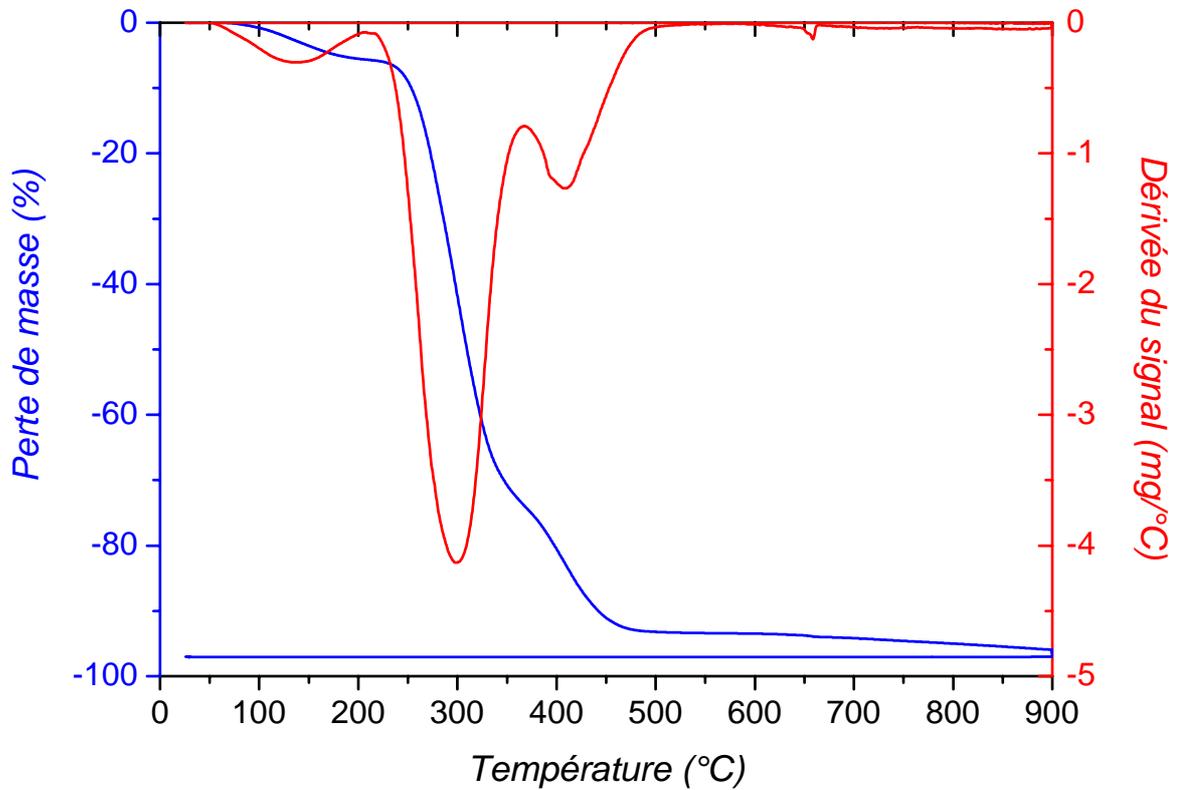


Figure IV-3 – Courbe thermo-gravimétrique du PVA pur (Aldrich 72000 g.mol⁻¹). Expérience réalisée sous argon.

IV.2.2 Traitements mécaniques

Étirements à température ambiante

Afin d'améliorer l'alignement des nanotubes au sein des fibres, plusieurs approches sont possibles. La première, pré-synthèse, pourrait consister à utiliser une suspension dans laquelle les nanotubes ont une orientation préférentielle, par analogie avec la fabrication de certaines fibres hautes performances. La seconde consiste à intervenir durant la synthèse des fibres, en augmentant les gradients de vitesse lors de l'injection de la suspension. Cependant, des cisaillements plus forts n'induisent qu'une amélioration mineure de l'alignement des nanotubes au sein des fibres [Vigolo 2002a], l'étape de séchage semblant être cause de désorganisation pour les nanotubes. Vigolo *et al.* ont donc proposé un procédé post-synthèse, en étirant les fibres dans un solvant [Vigolo 2002b].

Le PVA est fortement adsorbé à la surface des nanotubes. En étirant les fibres de la façon décrite sur la figure IV-4, les chaînes de polymère sont soumises à une contrainte, ce qui tend à améliorer l'orientation des nanotubes.

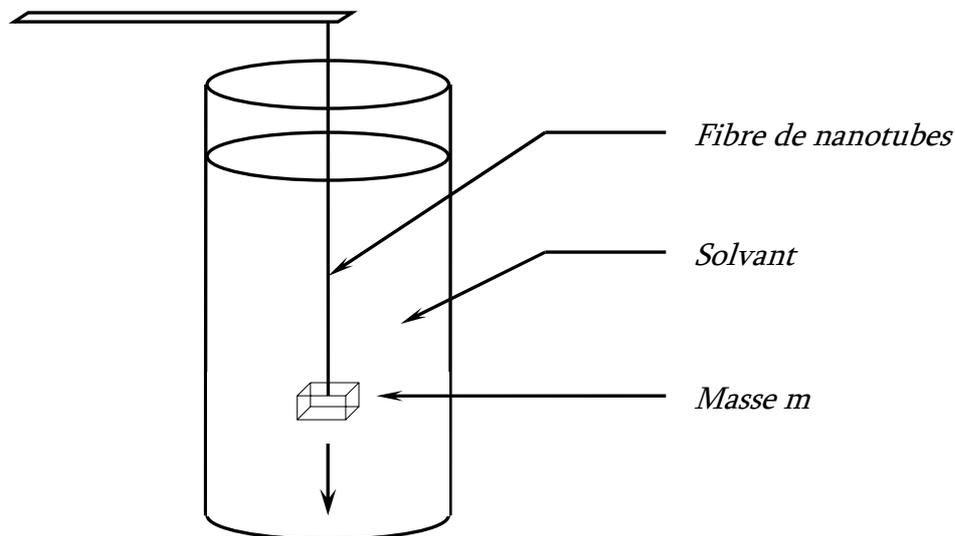


Figure IV-4 – Schéma du dispositif employé pour étirer les fibres. Une masse m est attachée à l'une des extrémités de la fibre, qui plonge dans un solvant. Selon m et la nature du solvant, différents taux d'étirement peuvent être atteints.

Les fibres sont ensuite extraites du bain et séchées sous la tension de la masse m . En jouant sur la nature du solvant, c'est-à-dire sur le fait qu'il soit plutôt bon ou mauvais solvant du PVA, et sur la masse m attachée à la fibre, il est possible de contrôler et d'ajuster les étirements appliqués à la fibre. Dans les expériences que nous avons menées, tous les étirements ont été réalisés dans un mélange eau/acétone à 50/50 en volume, sauf précision contraire. Un tel mélange permet de limiter le glissement des chaînes de PVA sur les nanotubes, tout en laissant la fibre suffisamment gonflée en eau pour que les nanotubes aient la possibilité de se réorienter [Vigolo 2002a]. Selon les conditions de synthèse et les polymères employés, il est ainsi possible d'étirer les fibres jusqu'à des valeurs maximales comprises entre 50 et 150 %.

Etirements à chaud

Pour étirer les fibres, il est nécessaire de conférer une certaine flexibilité aux chaînes de PVA. Dans la technique précédente, cela est obtenu avec l'aide du solvant qui fait gonfler la structure. Mais les polymères semi-cristallins comme le PVA ont aussi la particularité d'être plus ou moins ductiles selon la température à laquelle on les place. Il existe en effet une température, appelée température de transition vitreuse T_g , à partir de laquelle les zones amorphes du polymère acquièrent une plus grande flexibilité. Pour le PVA utilisé, T_g est d'environ 85 °C.

En plaçant une fibre de nanotubes sous contrainte, comme cela est décrit à la figure IV-4 de la section précédente, et dans un flux d'air chaud au-delà de 85 °C, nous avons ainsi constaté qu'il était possible de l'étirer. Le contrôle de la température et de la contrainte appliquées permet de maîtriser le taux d'étirement des fibres. En utilisant un flux d'air à 180 °C et en appliquant une contrainte d'environ 40 MPa, nous avons pu obtenir des taux d'étirements atteignant 1000 %, ce qui dépasse d'environ un ordre de grandeur les taux d'étirement accessibles dans les solvants. Bien que des étirements supplémentaires puissent être obtenus avec des températures plus élevées, nous avons restreint nos expériences à des températures inférieures à 180 °C pour éviter toute dégradation du polymère.

Ce procédé n'en est à l'heure actuelle qu'au début de son développement et certains points, notamment la manière de mettre la fibre en température, restent à optimiser. Mais bien que préliminaire, il est toutefois déjà important de noter la nette progression que ce procédé permet d'obtenir. L'homogénéité des fibres est qualitativement clairement améliorée, et il va être intéressant de corrélérer ces observations aux propriétés des fibres. Le paragraphe IV.4.2 s'atèle à présenter quelques résultats démontrant l'influence particulière de tels étirements à chaud.

IV.2.3 Traitements chimiques

Pour certaines applications ou caractérisations, notamment électrochimiques et électromécaniques, de bonnes propriétés de transport électrique combinées à un accès aisé à la surface des nanotubes sont requis. Il serait donc souhaitable de pouvoir disposer de fibres contenant une très haute teneur en nanotubes et une faible quantité de polymère. Pour cela, nous avons proposé un procédé simple par traitement chimique des fibres [Badaire 2003]. Celui-ci consiste à placer les fibres dans une solution acide ou oxydante qui dégrade chimiquement le polymère et aide probablement aussi à sa désorption de la surface des nanotubes. Le temps de trempe ainsi que la nature et la concentration des composés employés permettent de contrôler finement la dégradation du polymère. Différentes conditions expérimentales ainsi que les résultats de résistivité électrique obtenus pour les fibres correspondantes sont présentés au paragraphe IV.5.3.

IV.3 Caractérisation de la structure des fibres par diffusion des rayons X

IV.3.1 Technique expérimentale

Les expériences ont été réalisées au LURE à Orsay (ligne D43), à l'aide d'un rayonnement synchrotron, ou au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay à l'aide d'un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ provenant d'une anode tournante. La figure IV-5 montre la géométrie utilisée pour caractériser les fibres. Celles-ci sont placées verticalement sur un porte-échantillon, à une distance D d'un détecteur bidimensionnel. Le tout est situé au sein d'une enceinte sous vide afin de limiter la diffusion par l'air.

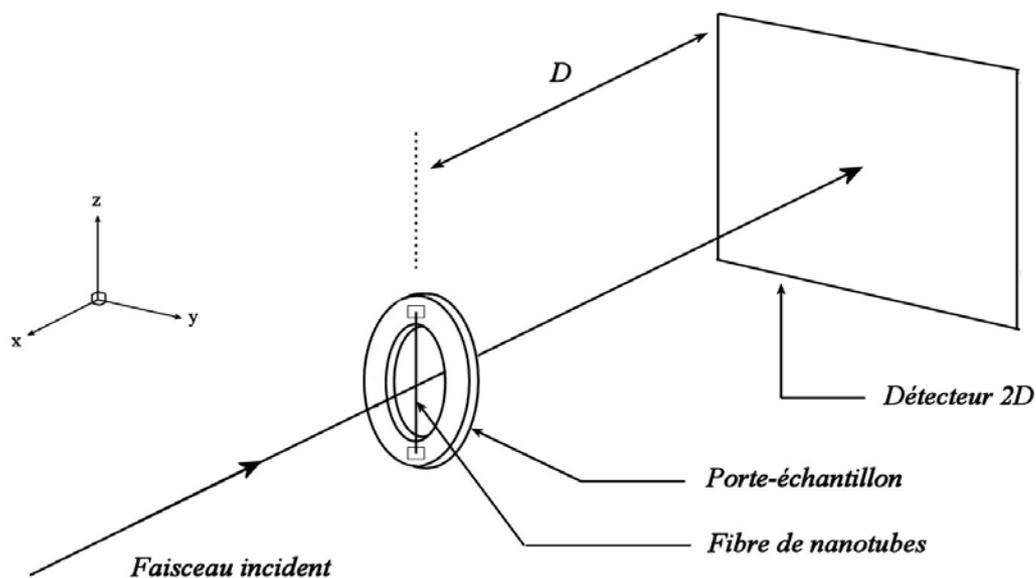


Figure IV-5 – Schéma du dispositif expérimental employé pour la caractérisation des fibres par diffusion des RX.

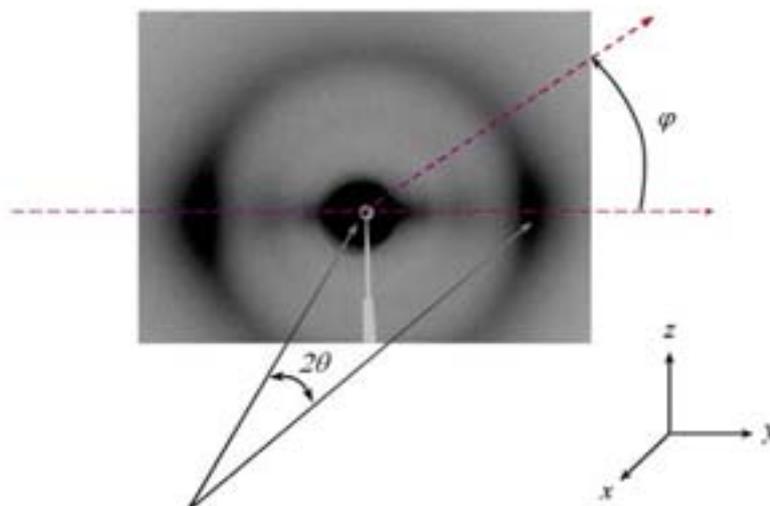
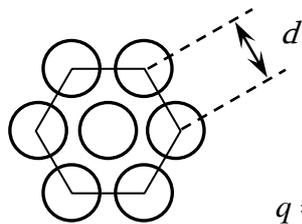


Figure IV-6 – Schéma de la géométrie au niveau du détecteur 2D. Le cliché sur fond gris est une figure typique de diffusion des rayons X par une fibre de nanotubes de carbone.

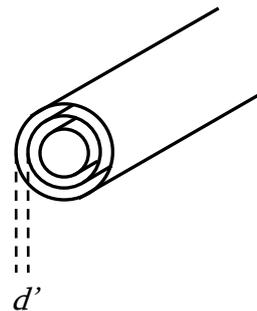
Une analyse de l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde q , où $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ avec λ la longueur d'onde du faisceau incident, permet d'avoir une idée, qualitative, de la composition des fibres. En effet, tout composant présentant une certaine organisation et soumis à un faisceau de rayons X peut diffracter ce faisceau. Dans une fibre de nanotubes, il est possible de dénombrer plusieurs composants sujets à diffraction :

- Les nanotubes, tout d'abord, qui sont organisés dans un réseau hexagonal lorsqu'ils sont monoparoi, ou qui sont composés de cylindres graphitiques coaxiaux lorsqu'ils sont multiparois. Dans le cas des monoparoi et selon leur diamètre, un pic de diffraction (au premier ordre) dû à l'organisation du réseau hexagonal peut être observé à $0.4 < q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. En ce qui concerne les multiparois, un pic de diffraction peut être observé à $q' = 1.85 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic est dû à la diffraction par l'empilement des cylindres graphitiques.



$$q = \frac{2\pi}{d \sin(120)}$$

Fagot de nanotubes monoparoi



$$q' = \frac{2\pi}{d'}$$

Nanotube multiparois

- Le PVA, qui est un polymère semi-cristallin. L'organisation des chaînes de polymère conduit à un pic large de diffraction situé à environ 1.4 \AA^{-1} [Hong].
- Les impuretés métalliques ou graphitiques.

La figure IV-7 suivante montre une image typique de diffusion des rayons X par une fibre de nanotubes de carbone :

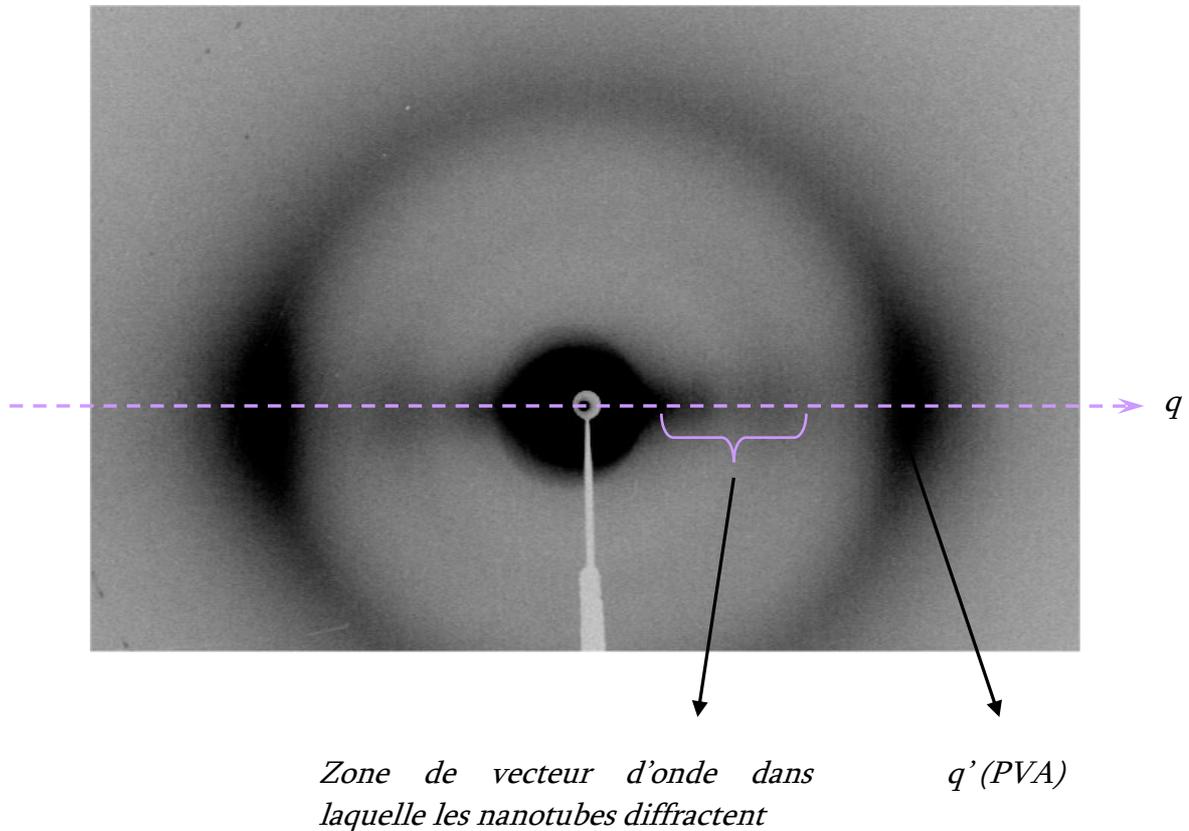


Figure IV-7 – Image caractéristique de diffusion des rayons X par une fibre de nanotubes monoparoi (Hipco).

Dans un premier temps, si l'on observe l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde, on peut constater la présence de PVA à environ 1.4 \AA^{-1} ainsi que celle des nanotubes sur une gamme de vecteurs d'onde centrée vers 0.5 \AA^{-1} . Le fait que les nanotubes diffractent dans une gamme de vecteurs d'onde plutôt qu'à un vecteur d'onde bien défini provient de la distribution de leur diamètre. Selon les conditions de synthèse des nanotubes, celle-ci peut en effet être plus ou moins étendue, conduisant à de la diffraction sur une gamme de vecteurs d'onde plus ou moins étendue.

Pour un vecteur d'onde donné, par exemple celui provenant des fagots de nanotubes ou celui du PVA, il est également important d'observer la distribution angulaire (selon φ) de l'intensité diffusée par la fibre (figure IV-7). Dans le cas d'une orientation aléatoire des nanotubes et des chaînes de PVA au sein des fibres, on s'attendrait à une image de diffusion constituée de deux anneaux uniformes. Or, nous observons ici un renforcement de l'intensité sur un axe

horizontal ($\varphi = 0^\circ$). Cette situation est intermédiaire entre une distribution aléatoire des nanotubes et des chaînes de PVA, et un alignement parfait de ces derniers qui conduiraient à de simples taches de diffraction. En analysant la distribution angulaire de l'intensité diffractée aux vecteurs d'onde correspondant à chaque espèce, il est ainsi possible d'obtenir des informations sur leur alignement au sein des fibres [Launois]. Cet alignement par rapport à l'axe de la fibre est caractérisé par la demie largeur à mi-hauteur (Half Width at Half Maximum – HWHM = $\frac{1}{2}$ F(Full)WHM) de la fonction gaussienne ou lorentzienne utilisée pour ajuster les pics reflétant cette distribution angulaire non uniforme de l'intensité diffractée.

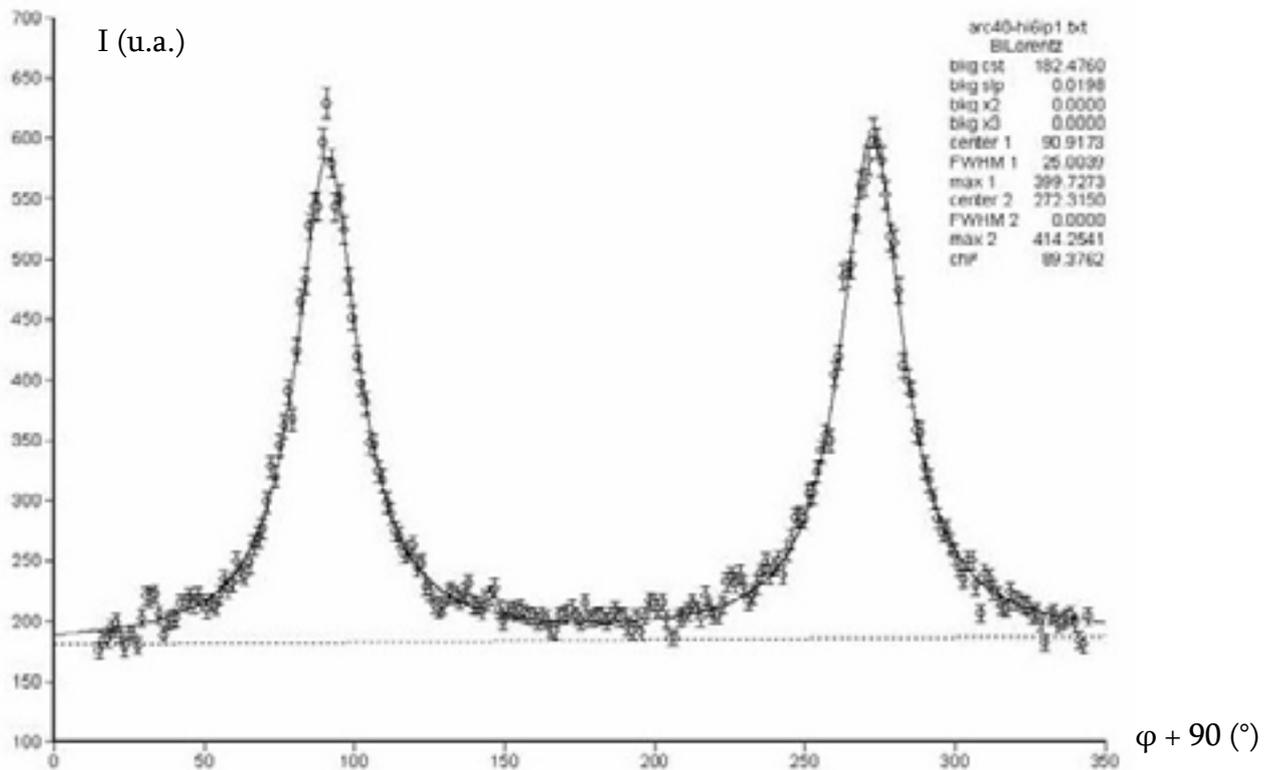


Figure IV-8 – Distribution angulaire de l'intensité diffractée pour une fibre de nanotubes monoparoi (Hipco). La courbe continue correspond au paramétrage des points expérimentaux par une fonction lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est de 29° .

Sur l'exemple de la figure IV-8 ci-dessus, il est ainsi possible d'en déduire un alignement des nanotubes caractérisé par $\text{HWHM} = 14.5^\circ$ par rapport à l'axe de la fibre. Il est à noter que l'orientation des chaînes de PVA suit en général celle des nanotubes, ce qui laisse supposer une forte affinité entre ces chaînes et les nanotubes.

IV.3.2 Corrélation entre l'orientation des nanotubes et le taux d'étirement des fibres

Détails expérimentaux

Les fibres utilisées dans cette étude sont filées à partir d'une suspension de nanotubes monoparoi Hipco (Carbon Nanotech Inc. #R0211) à 0.2 %_{wt} NT et 1 %_{wt} SDS, homogénéisée aux ultrasons à P = 20 W pendant 30 min. Cette suspension est injectée à un débit de 40 ml/h à l'aide d'une aiguille surmontée d'une buse placées à 2 cm du centre du bain coagulant. Celui-ci est constitué de PVA (Aldrich 100000 g.mol⁻¹) à 5 %_{wt} dans l'eau et tourne à une vitesse constante de 100 trs/min. Après trois rinçages à l'eau et séchage, les fibres sont ensuite étirées dans un mélange eau/acétone 50/50 à l'aide de différentes masses, nous permettant d'atteindre au maximum environ 70 % d'étirement. Après séchage sous tension constante, ces fibres ont été caractérisées par diffusion des rayons X.

Résultats et discussion

Les résultats sont reportés sur la figure IV-9 suivante.

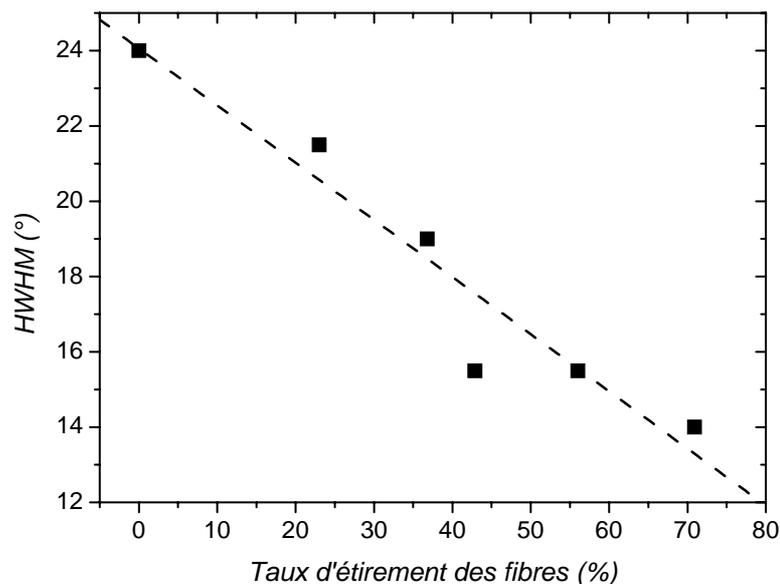


Figure IV-9 – Variation de l'orientation des nanotubes avec le taux d'étirement des fibres. Le trait en pointillés est un guide pour l'œil.

Le graphique précédent montre clairement une diminution de la HWHM avec l'augmentation du taux d'étirement des fibres. Ces étirements s'accompagnent donc d'une amélioration de l'orientation des nanotubes. En particulier, à environ 70 % d'étirement, l'orientation des nanotubes se révèle être de 14° par rapport à l'axe de la fibre, ce qui constitue à ce jour une des meilleures orientations observées sur un matériau macroscopique de nanotubes. A titre de comparaison, dans un papier de nanotubes alignés sous champ magnétique [Walters 2001], l'orientation des nanotubes est aussi de 14° mais les champs employés sont de l'ordre de 25 T.

Par le biais de ces différentes expériences, nous confirmons donc bien l'efficacité des traitements mécaniques sur l'optimisation de l'alignement des nanotubes au sein des fibres. Il va désormais être intéressant de pouvoir corrélérer cette amélioration avec les différentes propriétés des fibres. Ceci fait l'objet des paragraphes suivants.

IV.4 Propriétés mécaniques des fibres de nanotubes

IV.4.1 Technique expérimentale

Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer les propriétés mécaniques des fibres peut être schématisé par la figure IV-10.

Ces expériences sont réalisées à l'aide d'un appareil commercial (Zwick) qui donne accès, à chaque instant t , à la force F mesurée par le capteur et à la position z de la traverse. La vitesse de traction est imposée à $300 \mu\text{m/s}$. Les échantillons mesurent environ 3 cm de long. Nous mesurons ainsi au cours de l'expérience la force nécessaire pour allonger la fibre d'une longueur Δl . La réponse typique d'une fibre à une telle sollicitation est rapportée à la figure IV-11.

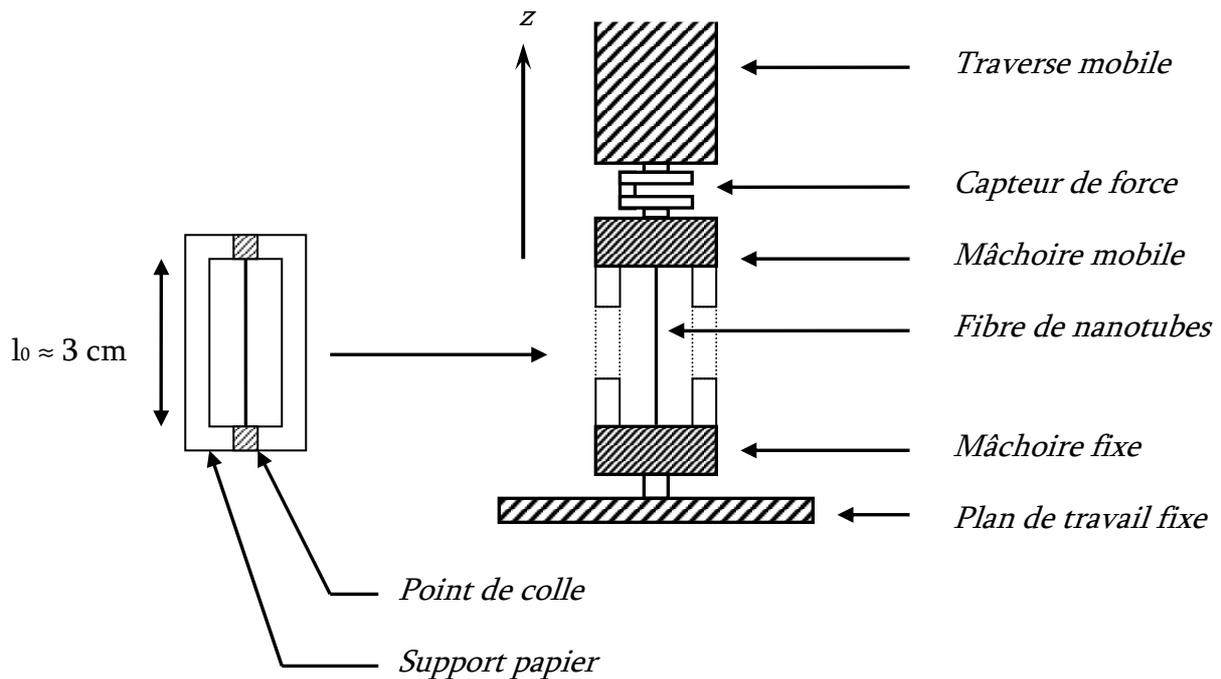


Figure IV-10 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques des fibres. La traverse mobile s'écarte à vitesse constante du plan de travail fixe, ce qui a pour effet de solliciter mécaniquement en traction la fibre coincée entre les deux mâchoires. Un capteur de force relié à un ordinateur permet de connaître les forces auxquelles sont soumises les fibres.

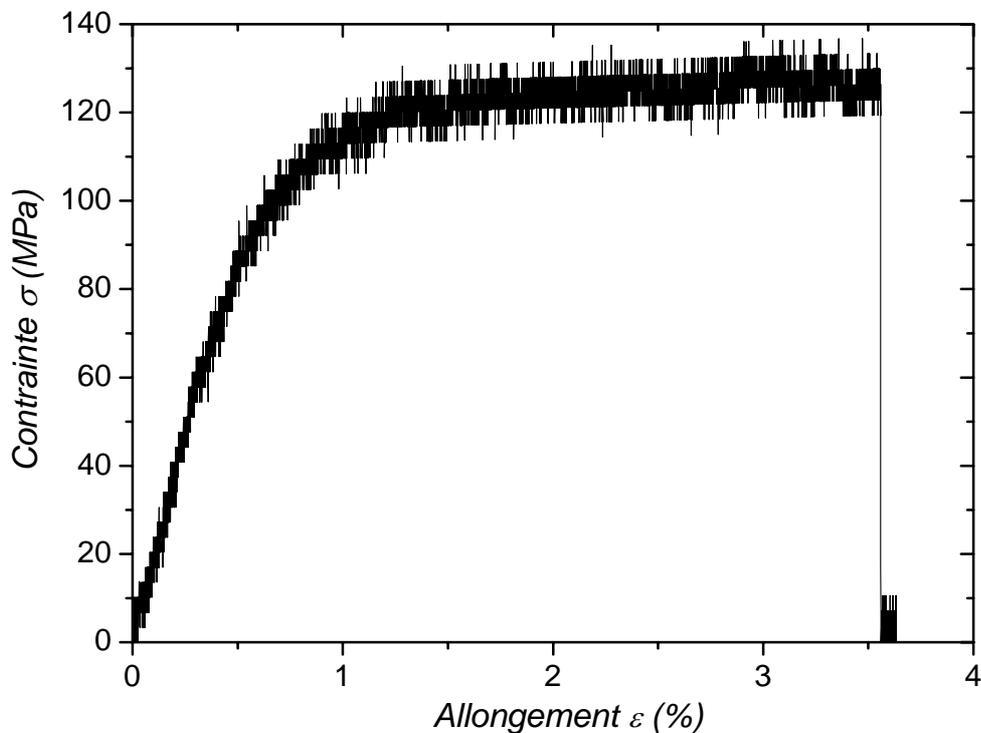


Figure IV-11 – Réponse caractéristique d'une fibre de nanotubes (monoparoi) à une sollicitation mécanique en traction.

La contrainte σ est obtenue en divisant la force F par la section S de la fibre. Cette section diminue au fur et à mesure que la longueur l de la fibre augmente avec l'écartement des mâchoires de l'appareil. En considérant que la fibre garde un volume constant $V_0 = S_0 \cdot l_0$ au cours de l'expérience, où S_0 et l_0 sont respectivement la section et la longueur initiales de la fibre, nous pouvons calculer la section S à chaque instant t de l'expérience : $S = \frac{S_0 \cdot l_0}{l}$. l et l_0 s'obtiennent directement dans le fichier de données issu du PC contrôlant l'appareil. La section initiale S_0 peut être obtenue en microscopie optique, soit en mesurant le diamètre de la fibre, soit par le biais d'un cliché de sa section et du calcul direct de sa surface à l'aide d'un logiciel d'imagerie (Scion®).

$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$ correspond à l'allongement relatif de la fibre par rapport à sa longueur initiale l_0 entre les deux mâchoires. Nous pouvons ainsi observer sur la figure IV-11 trois régimes distincts :

- Aux bas allongements ($< 0.5 \%$), nous pouvons constater une variation linéaire de σ avec ε . Il s'agit du régime élastique, dans lequel le matériau restitue l'énergie qu'on lui a fourni si on supprime la contrainte à laquelle il est soumis. Ceci se caractérise par un retour du matériau à ses dimensions initiales, sans élongation irréversible.
- Aux plus hauts allongements, un régime non linéaire jusqu'à une valeur limitée σ_r (ici $\sigma_r = 128 \text{ MPa}$) . Ce régime est appelé régime plastique. Le matériau subit des déformations irréversibles, il ne restitue pas toute l'énergie si on supprime la contrainte à laquelle il est soumis.
- A partir d'un allongement critique ε_r (ici $\varepsilon_r \approx 3.5 \%$) et pour une contrainte σ_r donnée, on constate la rupture du matériau. σ_r et ε_r sont respectivement appelés contrainte et allongement à la rupture.

Dans le régime élastique, la contrainte est proportionnelle à l'allongement selon la loi de Hooke : $\sigma = E \times \varepsilon$ où E est le module d'Young du matériau. E est déterminé par la pente de la tangente à l'origine ($E = 18.6 \text{ GPa}$ sur la fig. IV-11).

Enfin, l'intégration de l'aire sous la courbe conduit à la détermination de ce que l'on appelle la ténacité. La ténacité correspond à l'énergie que peut absorber le matériau jusqu'à sa rupture. Pour certaines applications nécessitant de hautes ténacités (ceintures de sécurité, gilets pare-balles...), on comprend ainsi la nécessité d'améliorer à la fois le module d'Young du matériau, sa contrainte ainsi que son allongement à la rupture.

IV.4.2 Influence de la structure des fibres sur leurs propriétés mécaniques

Étirements dans des solvants à température ambiante

Description des observations

Nous avons vu au cours du paragraphe IV.3.2 qu'il est possible d'améliorer l'alignement des nanotubes au sein des fibres à l'aide de traitements mécaniques décrits précédemment. Afin d'étudier l'influence de l'alignement des nanotubes sur les propriétés mécaniques des fibres, nous avons par conséquent repris les mêmes fibres qu'en IV.3.2. Pour chaque fibre ayant été étirée à un allongement donné, on obtient ainsi une courbe de traction dont il est possible d'extraire les principales caractéristiques : module d'Young E , contrainte à la rupture σ_r et allongement à la rupture ε_r . Nous avons superposé sur la figure IV-12 les différentes courbes obtenues. Le tableau IV-13 résume les résultats extraits de la figure IV-12 :

<i>Étirements (%)</i>	<i>E (GPa)</i>	<i>σ_r (MPa)</i>	<i>ε_r (%)</i>
0	12.0	107	3.0
23	17.1	118	5.7
37	19.0	128	3.6
43	21.9	187	11.2
56	23.3	186	9.4
71	26.7	187	5.2

Tableau IV-13 – Influence du taux d'étirement des fibres sur leurs propriétés mécaniques.

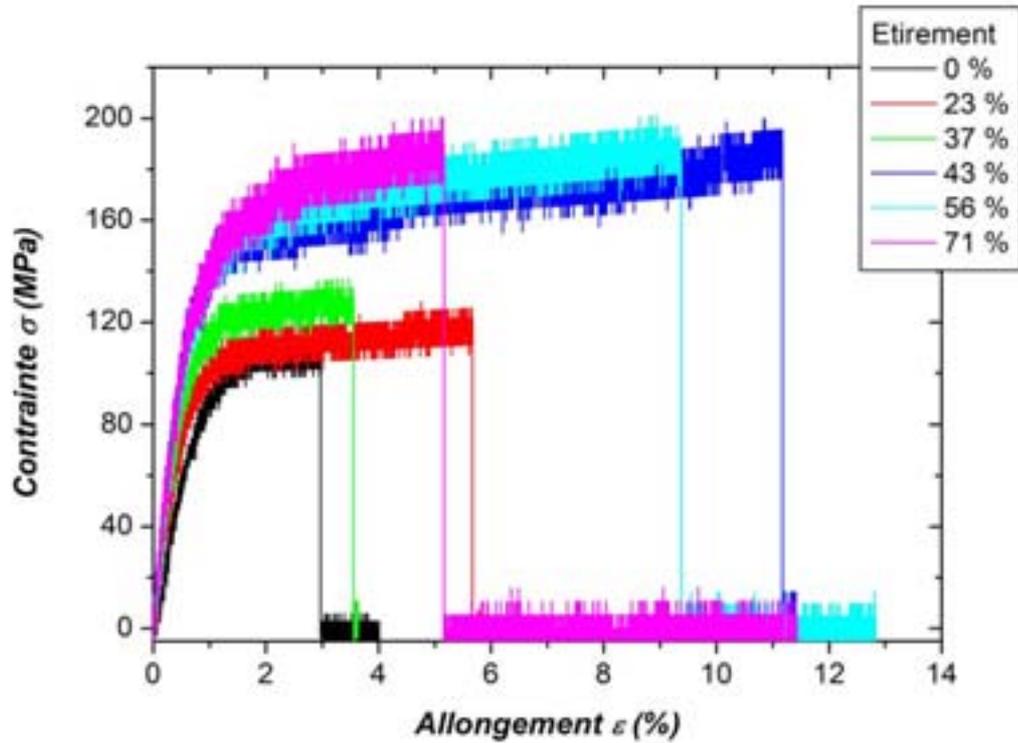


Figure IV-12 – Superposition des courbes de mécanique obtenues pour des fibres ayant subi des taux d'étirement différents.

En corrélation avec les résultats du paragraphe IV.3.2 (fig. IV-9), il est ainsi possible de tracer la variation de E et de σ_r avec l'orientation des nanotubes au sein des fibres.

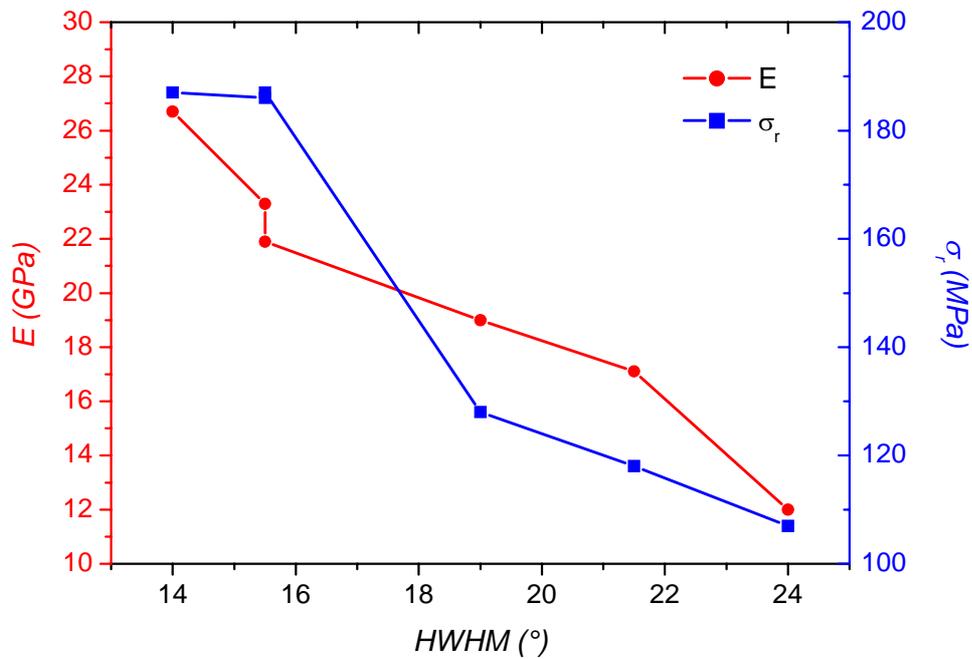


Figure IV-14 – Variation du module d'Young et de la contrainte à la rupture des fibres avec l'orientation des nanotubes.

La figure IV-14 révèle clairement une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture lorsque l'orientation des nanotubes au sein des fibres est améliorée. Seul l'allongement à la rupture ne peut pas être clairement corrélé à l'orientation des nanotubes, comme l'indique le tableau IV-13.

Discussion

En alignant les nanotubes, il est donc clair que l'on optimise les propriétés mécaniques des fibres. Le module d'Young est multiplié par 2 lorsque l'orientation des nanotubes passe de 24 à 14°. Ces résultats sont en bon accord avec les prédictions théoriques de Liu et Kumar [Liu 2003] dont nous avons parlé au cours du chapitre I. La contrainte à la rupture, quant à elle, peut probablement être associée à la présence de défauts au sein de la fibre. Lorsque l'on étire les fibres dans un solvant, il est assez net, qualitativement, que l'homogénéité des fibres est améliorée. L'augmentation de σ_r avec le taux d'étirement des fibres est peut être une conséquence de la réduction du nombre de défauts présents dans les fibres.

En résumé, nous venons de voir que les étirements effectués sur les fibres se révèlent d'une importance majeure pour l'optimisation de leurs propriétés mécaniques. Selon le travail théorique de Liu et Kumar [Liu 2003], une amélioration d'au moins un ordre de grandeur du module d'Young pourrait être atteinte en optimisant de quelques degrés supplémentaires l'orientation des nanotubes. Il y a donc un défi important à relever pour pouvoir atteindre de telles orientations. Le procédé d'étirement des fibres dans un solvant nous permet d'atteindre, à l'heure actuelle, une orientation de 14° par rapport à l'axe de la fibre. Cela constitue un des meilleurs alignements rapportés pour un matériau à base de nanotubes, mais se révèle encore insuffisant pour constater de très bonnes propriétés mécaniques, en comparaison de matériaux hautes performances.

Étirements à chaud

La voie des étirements à chaud nous a toutefois récemment apporté des résultats prometteurs. Nous avons en effet pu étirer des fibres jusqu'à une valeur maximale de 1000 % en les soumettant à une contrainte dans un flux d'air à 180 °C. Bien que les résultats obtenus soient encore préliminaires, et le procédé à optimiser, nous avons tout de même pu atteindre régulièrement des modules d'Young de l'ordre de 40 GPa pour des contraintes à la rupture allant

jusqu'à 1700 MPa. Un exemple de la réponse caractéristique d'une fibre étirée à chaud est illustré à la figure IV-15 suivante.

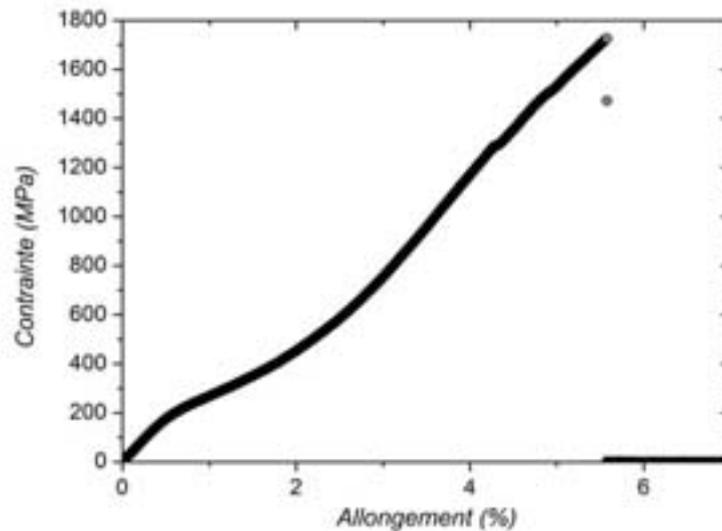


Figure IV-15 – Réponse caractéristique d'une fibre de nanotubes monoparoie étirée à chaud ($dl/l_0 = 580\%$). $E = 36.8$ GPa, $\sigma_r = 1730$ MPa et la ténacité $T = 41.3$ J/g.

Des expériences préliminaires de diffraction des rayons X montrent une orientation des nanotubes d'environ 8° par rapport à l'axe de la fibre, ce qui constitue à ce jour la meilleure orientation constatée pour un matériau à base de nanotubes assemblés. La meilleure orientation ayant été rapportée dans la littérature (pour des fibres), en septembre 2004 dans la revue Science [Ericson], avait été obtenue par le procédé de filage de l'Université de Rice. L'orientation moyenne y est d'environ 15° .

Nous avons aussi caractérisé les propriétés électriques des ces fibres. Pour des étirements de plus de 500 %, la résistivité électrique des fibres est de l'ordre de 0.5 ohm.cm, ce qui est environ deux ordres de grandeur inférieur à celle de fibres étirées dans des solvants.

En plaçant les fibres dans une atmosphère à 180°C , les chaînes de polymères deviennent plus mobiles, et il est probable que leur étirement comble et élimine de nombreux défauts au sein des fibres. La contrainte à la rupture est ainsi améliorée d'environ un ordre de grandeur et se rapproche des matériaux les plus performants à ce jour ($\sigma_r \approx 1.8$ GPa pour le fil d'araignée et 6.4 GPa pour les fibres de carbone Toray T1000G[®]). En ce qui concerne le module d'Young, la valeur de 40 GPa observée est en bon accord avec les calculs théoriques de Liu et Kumar [Liu 2003] pour une orientation d'environ 8° . Enfin, étant donnés le module d'Young de ces fibres ainsi que leur contrainte et leur allongement à la rupture (en moyenne vers 5 %), l'énergie qu'il faut fournir pour les rompre augmente considérablement par rapport à une fibre étirée dans des solvants. La ténacité peut ainsi atteindre 41 J/g, ce qui dépasse celle de fibres de Kevlar[®] (30 J/g).

Il faut toutefois noter que l'équipe du professeur R. Baughman à l'Université du Texas à Dallas (UTD) a réalisé des fibres dont la ténacité dépasse 500 J/g [Dalton]. Cette équipe utilise exactement le même procédé de filage que nous avons développé. Le seuil de rupture des fibres de l'équipe d'UTD est de 1.8 GPa. Cette contrainte de rupture est comparable à celle des fibres que nous réalisons. Par contre, la haute ténacité et la contrainte à la rupture des fibres de l'équipe d'UTD sont obtenues à des taux d'allongements de 100%. Nous pensons que ces allongements supérieurs, qui conduisent à une meilleure ténacité, sont dus à une meilleure qualité des nanotubes utilisés ou à des différences de cristallinité du PVA dans les fibres. Même si ces différences ne sont pas encore bien comprises, nous soulignons que nous atteignons la même contrainte de rupture pour un allongement de seulement 5.5 %, soit 18 fois moins que pour la fibre produite à UTD. Une ténacité élevée est intéressante mais si la déformation est trop importante, la fibre peut s'avérer impropre à certaines applications. Notamment dans le cas des textiles de protection et des gilets pare-balles, une trop grande déformabilité peut être un inconvénient pour l'arrêt d'un projectile.

Ces fibres présentent ainsi d'ores et déjà un intérêt potentiel pour des applications nécessitant une grande capacité d'absorption d'énergie. Par ailleurs, elles sont conductrices d'électricité. Ces résultats sont donc très encourageants et nous poussent à poursuivre dans cette voie. Afin d'améliorer encore l'orientation des nanotubes de quelques degrés, l'optimisation du procédé à chaud que nous proposons devrait se révéler nécessaire mais pas forcément suffisante. La majorité des nanotubes produits à l'heure actuelle présentent en effet une certaine courbure qui peut nuire à l'obtention de meilleures orientations. Il est probable qu'une amélioration des procédés de synthèse des nanotubes pour obtenir des nanotubes moins courbés se révèle aussi nécessaire.

IV.4.3 Influence de la composition chimique des fibres sur leurs propriétés mécaniques

Détails expérimentaux

Cette étude requiert l'utilisation de fibres dans lesquelles des taux différents de PVA sont présents. Pour cela, nous avons filé des fibres à partir d'une suspension de nanotubes monoparoi Hipco (Carbon Nanotech Inc. #R0217), à 0.3 %_{wt} NT et 1 %_{wt} SDS. Cette suspension a été

homogénéisée à l'aide d'un mélangeur haut cisaillement (Silverson L4RT à 9000 trs/min) pendant 20 min, puis à l'aide d'ultrasons pendant 15 min à une puissance de 20 W. Une fois homogène, elle est injectée avec une aiguille et une buse à un débit de 50 ml/h dans un bain coagulant, à 2 cm du centre de celui-ci. Ce bain coagulant est constitué de PVA (Aldrich 72000 g.mol⁻¹) à 5 %_{wt} dans l'eau et tourne à une vitesse de 100 trs/min. Afin d'obtenir des fibres contenant des taux de polymère différents, les préfibres ont soit été sorties du bain de PVA directement pour sécher et former des fibres, soit été rincées dans des bains d'eau pure avant séchage. Nous avons ainsi formulé des fibres dont les préfibres n'ont subi aucun lavage à l'eau, et d'autres un lavage ou trois lavages successifs dans des bains d'eau pure.

Résultats et discussion

Des expériences préalables d'ATG sur des fibres de nanotubes monoparoi Hipco (#R0211) réalisées dans les mêmes conditions et avec les mêmes produits chimiques ont montré que des fibres n'ayant subi aucun lavage contiennent environ 85 %_{wt} de PVA. Après un lavage ce taux chute à environ 50 %_{wt}, puis à 45 %_{wt} après 3 lavages à l'eau. Les fibres dont la formulation vient d'être présentée plus haut ont été caractérisées en mécanique. Pour chaque résultat que nous allons présenter, trois mesures ont été effectuées. Nous résumons les différentes moyennes obtenues dans le tableau suivant :

<i>Nombre de lavages</i>	<i>E (GPa)</i>	<i>σ_r (MPa)</i>	<i>ϵ_r (%)</i>
<i>Aucun</i>	<i>4.0</i>	<i>31</i>	<i>67.5</i>
<i>1 lavage dans H₂O</i>	<i>4.7</i>	<i>41.7</i>	<i>5.2</i>
<i>3 lavages dans H₂O</i>	<i>7.0</i>	<i>48</i>	<i>2.4</i>

Tableau IV-16 – Evolution des propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone monoparoi avec les lavages à l'eau utilisés pour éliminer une partie du PVA.

Nous observons une nette évolution des propriétés mécaniques des fibres avec le taux de PVA qui les compose. En effet, en lavant les fibres 3 fois, le module d'Young passe de 4 à 7 GPa et la contrainte à la rupture de 31 à 48 MPa. En ce qui concerne le module d'Young, son augmentation peut probablement être attribuée à l'augmentation de la fraction en nanotubes, qui ont un module supérieur à celui du PVA, au sein des fibres. Par ailleurs, plus les fibres sont chargées en polymère, et plus l'allongement à la rupture est augmenté. Il est ainsi possible d'atteindre environ 70 % d'allongement à la rupture avec des fibres non lavées, ce qui représente

une amélioration de plus d'un ordre de grandeur par rapport à des fibres contenant 35 à 40 %_{wt} de PVA en moins. Vigolo *et al.* ont montré que des fibres recuites à haute température, et donc composées uniquement de nanotubes, possèdent un comportement purement élastique [Vigolo 2002a]. Dans ces fibres, l'allongement à la rupture est en général inférieur à 0.5 %, ce qui confirme la tendance que nous venons d'observer.

Cette étude illustre donc l'importance critique de la composition chimique des fibres dans leurs propriétés mécaniques. Notamment, un fort taux de PVA au sein des fibres s'accompagne d'une nette augmentation de l'allongement à la rupture, pouvant atteindre 70 %. Une des voies pour améliorer la ténacité de fibres de nanotubes de carbone pourrait donc être d'augmenter le taux de PVA les composant. Et pour éviter toute baisse du module d'Young et de la contrainte à la rupture qui accompagne une hausse du taux de PVA, une solution pourrait être de se servir des conclusions du paragraphe IV.4.2 précédent en étirant les fibres et en optimisant l'orientation des nanotubes dans ces dernières. Ceci demande toutefois à être confirmé par une étude plus approfondie.

IV.4.4 Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone préalablement dispersés avec un polymère adsorbant

Détails expérimentaux

Les fibres ont été réalisées avec une suspension de nanotubes de carbone monoparoi Hipco (#86) à 0.36 %_{wt} NT et 0.4 %_{wt} ADN-d, homogénéisée aux ultrasons à P = 30 W pendant 30 min. Les conditions de filage sont celles décrites au paragraphe III.2.1. Des traitements mécaniques ont aussi été effectués, dans un mélange eau/acétone 50/50, pour améliorer l'orientation des nanotubes au sein des fibres. Enfin, pour pouvoir étudier l'influence du polymère adsorbant sur les propriétés des fibres, des fibres références ont été fabriquées en filant une suspension à 0.4 %_{wt} NT et 2 %_{wt} SDS dans les mêmes conditions de filage.

Résultats

Nous présentons les résultats obtenus en mécanique pour les différentes fibres dans le tableau IV-17 suivant, accompagné d'une courbe expérimentale à la figure IV-18.

Fibre	Étirement (%)	E (GPa)	σ_r (MPa)
Référence - SDS	0	5	60
ADN	0	14.2	110
	7	11.7	105
	11	18.7	125
	47	12.1	115
	64	14.8	85

Tableau IV-17 – Résultats de caractérisation mécanique obtenus pour des fibres à différents taux d'étirement. Pour chaque étirement, 2 mesures ont été effectuées et les résultats moyennés.

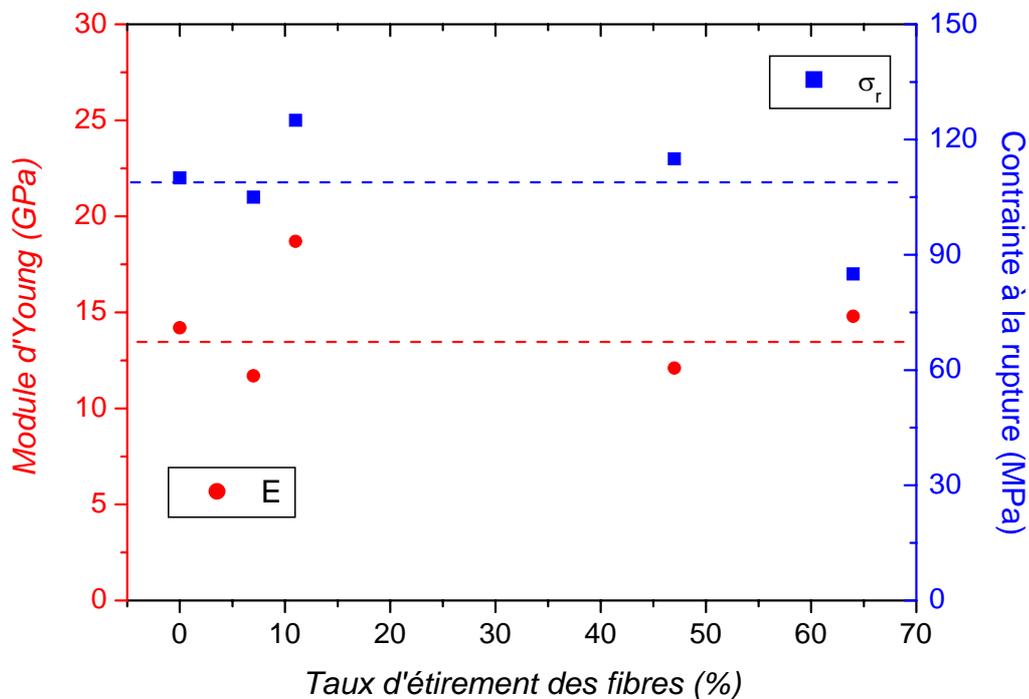


Figure IV-17bis – Variation du module d'Young et de la contrainte à la rupture des fibres ADN avec leur taux d'étirement. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil.

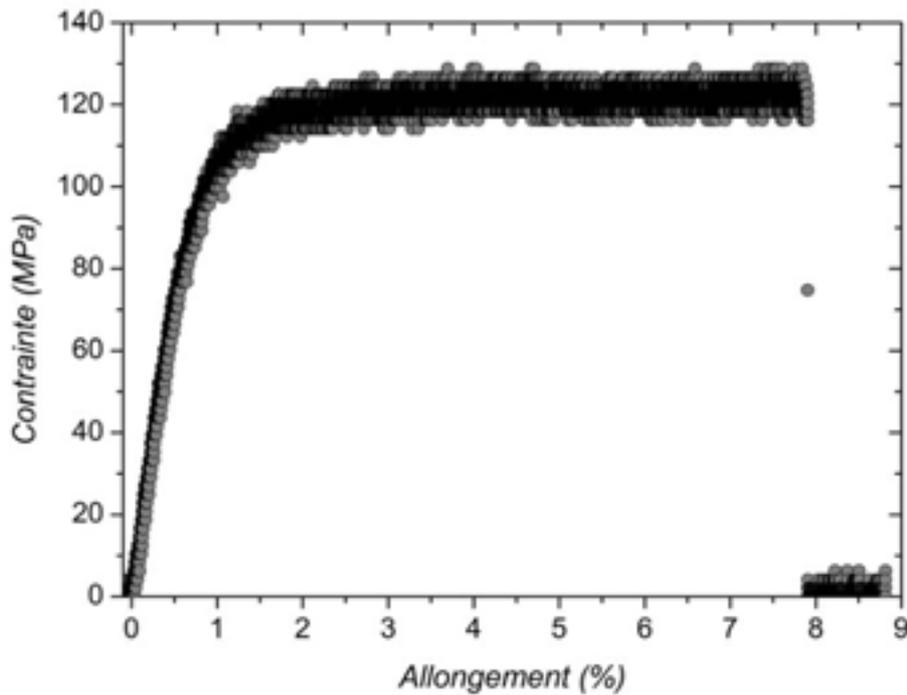


Figure IV-18 – Courbe caractéristique de la réponse en traction d'une fibre ADN (Taux d'étirement = 0 %)

La courbe présentée à la figure IV-18 est caractéristique de la réponse d'une fibre filée à partir d'une suspension stabilisée par de l'ADN dénaturé.

Les résultats présentés dans le tableau IV-17 montrent ainsi qu'une fibre produite avec des nanotubes stabilisés par de l'ADN dénaturé possède, sans aucun traitement post-synthèse, un module d'Young et une contrainte à la rupture environ deux fois supérieurs à celui d'une fibre filée à partir d'une suspension stabilisée par du SDS. Par contre, en étirant les fibres de 7 à 64 %, aucune variation significative des propriétés mécaniques ne peut être observée.

Discussion

Bien que l'on observe toujours deux régimes, l'un élastique et l'autre plastique, dans le comportement en traction des fibres, le changement le plus significatif introduit par l'incorporation d'ADN-d dans les fibres de nanotubes de carbone est l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. On constate en effet, lorsque les fibres n'ont pas été étirées, un gain d'un facteur supérieur à 2 pour le module d'Young, et d'un facteur 2 pour la contrainte à la rupture par rapport à des fibres faites avec du SDS. L'origine de ce comportement n'est pas claire mais deux hypothèses peuvent être émises. D'une part, il est possible que l'ADN contribue au pontage des

nanotubes, améliorant ainsi la cohésion de l'ensemble. D'autre part, il est aussi possible que l'ADN assure un meilleur transfert de contrainte à l'interface nanotubes/matrice dans cette fibre de nature composite.



Figure IV-19 – Vue de l'esprit de l'enchevêtrement des brins d'ADN-d et des fagots de nanotubes.

Par contre, aucune tendance ne peut être observée en étirant les fibres, ce qui contraste avec des fibres filées à partir de suspensions stabilisées par du SDS. Il se peut que l'ADN, adsorbé à la surface des nanotubes, limite les effets de l'amélioration de l'orientation des nanotubes. Bien que nous n'en ayons pas la démonstration, il est possible que les nanotubes glissent davantage, sans se réorienter, lors de la traction dans le mélange eau/acétone.

IV.4.5 Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes multiparois

Nous présentons ici des propriétés mécaniques des fibres filées dans un bain de PVA et de polymère flocculant CH404. Les résultats que nous allons exposer présentent un intérêt particulier puisqu'il s'agit de la première caractérisation de nanotubes multiparois sous forme de fibres. Il va être intéressant ici d'étudier les propriétés des fibres de multiparois-PVA-CH404 pour pouvoir les comparer plus tard à celles de fibres multiparois-PVA seul.

Détails expérimentaux

Les conditions expérimentales sont celles décrites au paragraphe III.3.1 pour le filage des fibres composites multiparois (CRMD)-PVA-CH404. Une fois sèches, ces fibres ont été étirées dans un bain d'eau pure pour essayer d'optimiser l'alignement des nanotubes.

Résultats

Tous les résultats présentés ici proviennent de moyennes effectuées sur au moins quatre échantillons. Des différentes courbes expérimentales, nous pouvons extraire les données suivantes :

<i>Étirement (%)</i>	<i>E (GPa)</i>	<i>σ_r (MPa)</i>
0	3.7	97
4.6	7.2	112
9.9	7.1	97
16.6	7.2	122
26.2	7.7	112

Tableau IV-20 – Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture pour des fibres filées en injectant la suspension à 100ml/h dans le bain coagulant tournant à 100 trs/min.

Une autre information pouvant nous aider à comprendre le comportement de ces fibres réside dans le tableau IV-21. Il s'agit de l'influence du taux de cisaillement élongationnel appliqué lors du filage sur les propriétés mécaniques des fibres. Ce taux correspond au gradient de vitesse dans le sens de la vitesse des fluides. Il est difficile à connaître exactement car nous ne connaissons pas les profils hydrodynamiques exacts lors du filage et de la coagulation des nanotubes. Cependant, le cisaillement élongationnel est une fonction croissante des différences de vitesse du fluide injecté et du fluide de coagulation qui entraîne la fibre. Nous allons donc nous baser sur le rapport de ces vitesses comme paramètre pour quantifier le cisaillement élongationnel. La vitesse de la solution de nanotubes injectée est calculée à partir du débit et la vitesse de la solution de coagulation à partir de la vitesse de rotation du bain de coagulation.

<i>Conditions expérimentales (Vitesse de rotation du bain coagulant (trs/min) – Débit d'injection de la suspension (ml/h)) // Vitesses linéaires correspondantes (cm/sec)</i>	<i>E (GPa)</i>	<i>σ_r (MPa)</i>	<i>Rapport des vitesses pour représenter le taux de cisaillement élongationnel</i>
100 – 100 // 20.9 – 39.3	3.7	97	20.9/39.3 = 0.53
100 – 50 // 20.9 – 19.6	5.8	107	20.9/19.6 = 1.07
100 – 25 // 20.9 – 9.8	6.3	106	20.9/9.8 = 2.13
150 – 25 // 31.4 – 9.8	10.3	125	31.4/9.8 = 3.20

Tableau IV-21 – Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture pour des fibres filées à différents taux de cisaillement.

Ces différents résultats sont reportés dans les deux graphiques suivants :

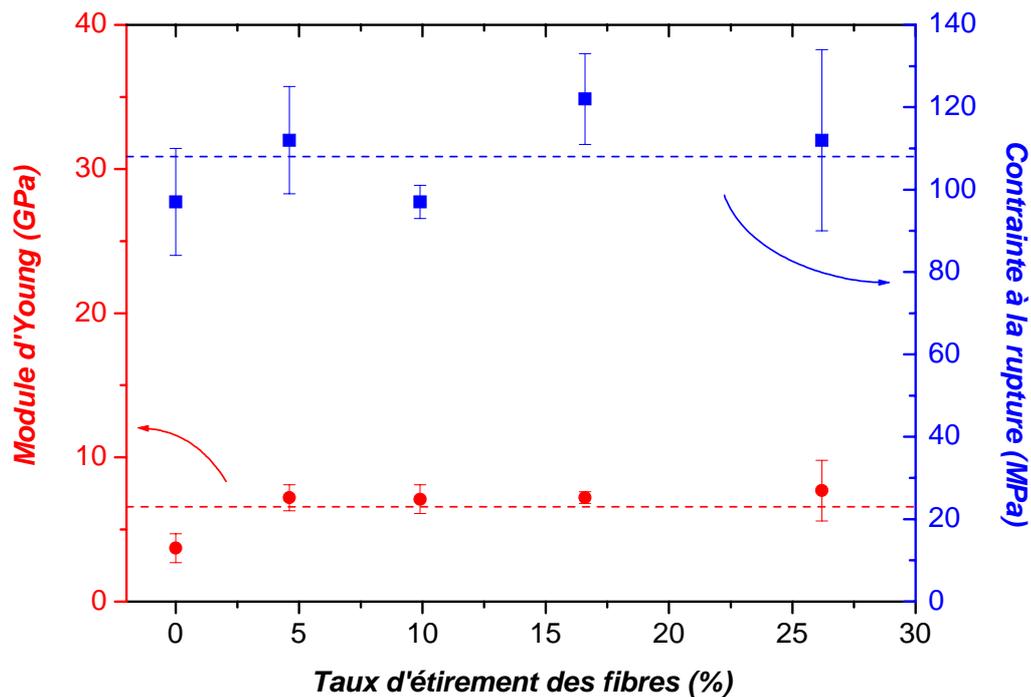


Figure IV-22 – Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture avec le taux d'étirement des fibres, à taux de cisaillement -lors du filage- constant.

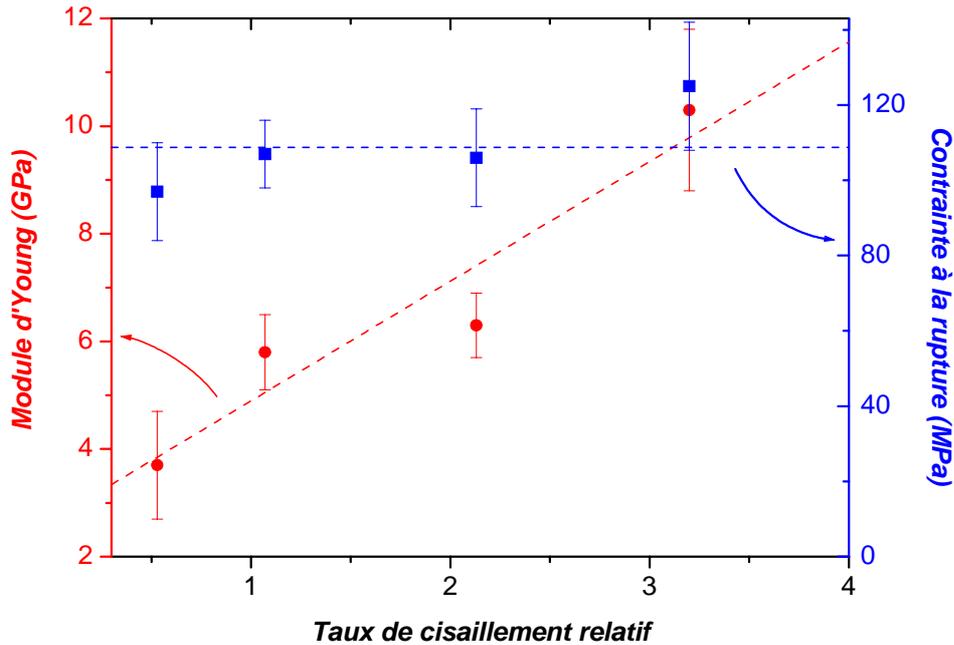


Figure IV-23 – Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture avec le taux de cisaillement élongationnel appliqué lors du filage des fibres.

Dans un premier temps, pour un taux de cisaillement donné lors du filage des fibres (fig. IV-22), nous pouvons constater qu'aucune évolution des propriétés mécaniques ne se dégage lorsque l'on étire les fibres entre 0 et 26 %. Par contre, lorsque l'on augmente le taux de cisaillement lors du filage sans traiter mécaniquement les fibres après la synthèse, nous pouvons observer une augmentation du module d'Young des fibres alors que la contrainte à la rupture reste constante (fig. IV-23). Pour les fibres ayant subi des étirements dans l'eau entre 0 et 26 %, la diffraction des rayons X a montré que l'orientation des nanotubes au sein des fibres est comprise entre respectivement 42 et 30° (valeurs de HWHM).

Discussion

Des différents résultats que nous venons de présenter, il se dégage tout d'abord que la légère amélioration de l'orientation des nanotubes, obtenue en étirant les fibres dans l'eau, est insuffisante pour améliorer leurs propriétés mécaniques. Cela montre que l'efficacité du procédé d'étirement est limitée dans l'eau pure, les nanotubes étant certainement sujets à des phénomènes de glissement limitant leur réorientation. Il est souhaitable pour poursuivre cette étude de s'intéresser à des étirements dans des solvants pouvant limiter ces phénomènes de glissement, comme l'acétone par exemple qui est un mauvais solvant du PVA et du CH404.

En augmentant le taux de cisaillement en sortie de buse lors du filage, nous avons toutefois été en mesure d'augmenter le module d'Young d'un facteur trois. La contrainte à la rupture reste, elle, constante.

Enfin, il apparaît pour l'instant que les propriétés des fibres de nanotubes multiparois restent en dessous de celles de fibres de monoparois. Pour optimiser ces propriétés, l'idéal serait d'avoir des tubes plus droits, plus anisotropes, avec moins de défauts et encore mieux orientés. Il existe ainsi encore une grande marge de progression, que nous espérons notamment combler avec les fibres de nanotubes multiparois sans CH404, avec le procédé de filage en continu et avec des étirements à chaud.

IV.5 Propriétés de transport électrique

IV.5.1 Techniques expérimentales

Les propriétés électriques des fibres peuvent être caractérisées soit à température ambiante, soit en fonction de la température. Pour les caractérisations à température ambiante, le dispositif expérimental de mesure dite « 4 points » est représenté à la figure IV-24 suivante :

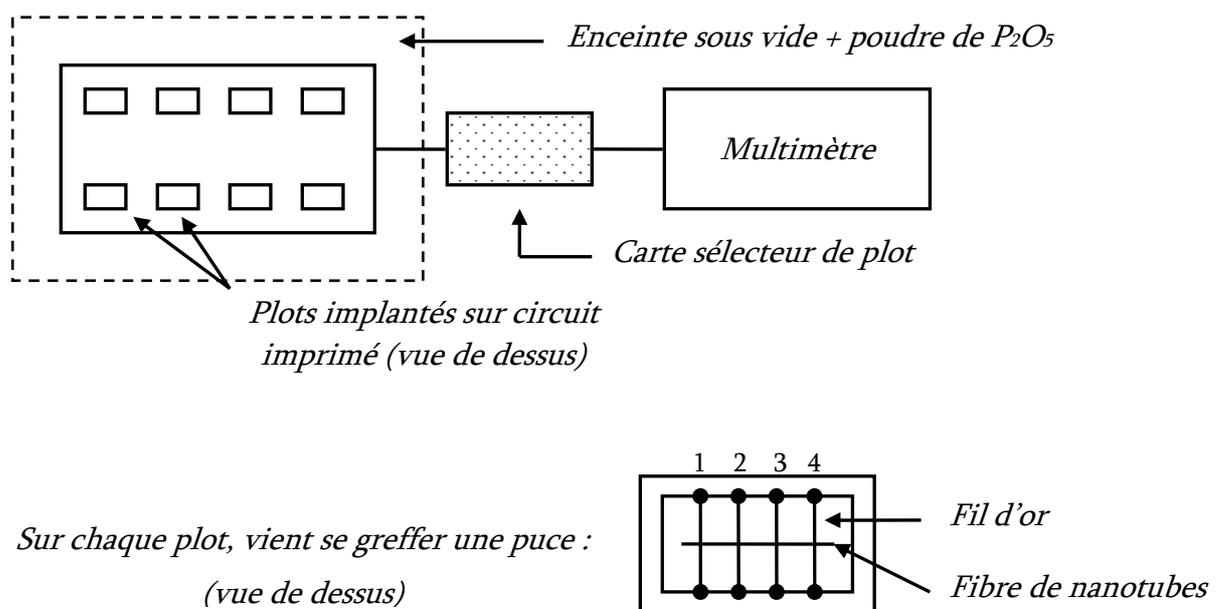


Figure IV-24 – Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure de résistivité en 4 points utilisé.

Un circuit imprimé composé de huit plots est placé dans un dessiccateur sous vide ($P = 7$ mbar) en présence de P_2O_5 . Sur chaque plot vient se greffer une puce composée de quatre fils d'or parallèles sur lesquels est posée une fibre de nanotubes. Les contacts fils d'or – fibre de nanotubes sont assurés par de la laque d'argent. Le circuit imprimé est relié à une carte permettant de sélectionner un plot donné, et à un multimètre Keithley 2000 qui fournit directement la résistance de la fibre entre les bornes 2 et 3 de la puce.

Ce dispositif expérimental permet à huit fibres d'être caractérisées simultanément, à la même température et dans la même atmosphère. Ce dernier point est particulièrement important pour des fibres contenant du PVA, car le polymère est hygroscopique. Nous avons observé que l'humidité ambiante peut être responsable d'une hausse de 30 % de la résistivité des fibres, ainsi que de problèmes de reproductibilité. Il est par conséquent particulièrement important de s'affranchir de ce problème, ce qui est obtenu en plaçant les fibres au moins deux heures sous vide en présence de P_2O_5 avant toute mesure.

Afin de calculer la résistivité ρ des fibres, il est nécessaire de mesurer la longueur l séparant les deux bornes centrales de la puce ainsi que la section S de la fibre. Ceci est obtenu en microscopie optique, en mesurant directement l à l'aide d'un étalon gradué dans un des oculaires, et S , soit en mesurant le diamètre de la fibre, soit en prenant un cliché de sa section et en analysant l'image obtenue avec un logiciel d'imagerie (Scion®). La résistivité ρ peut ainsi être calculée à l'aide de la formule $\rho = R.S/l$ où R est la résistance lue sur le multimètre.

En ce qui concerne les caractérisations en fonction de la température, le dispositif expérimental consiste, là encore, à monter une fibre sur une puce composée de quatre fils d'or parallèles. Cette puce est ensuite greffée à l'extrémité d'une tige métallique d'environ 50 cm de long, câblée avec des fils en constantan très fins pour minimiser les pertes thermiques. A environ 3 mm de la fibre est placé un thermocouple afin d'avoir une mesure locale de la température.

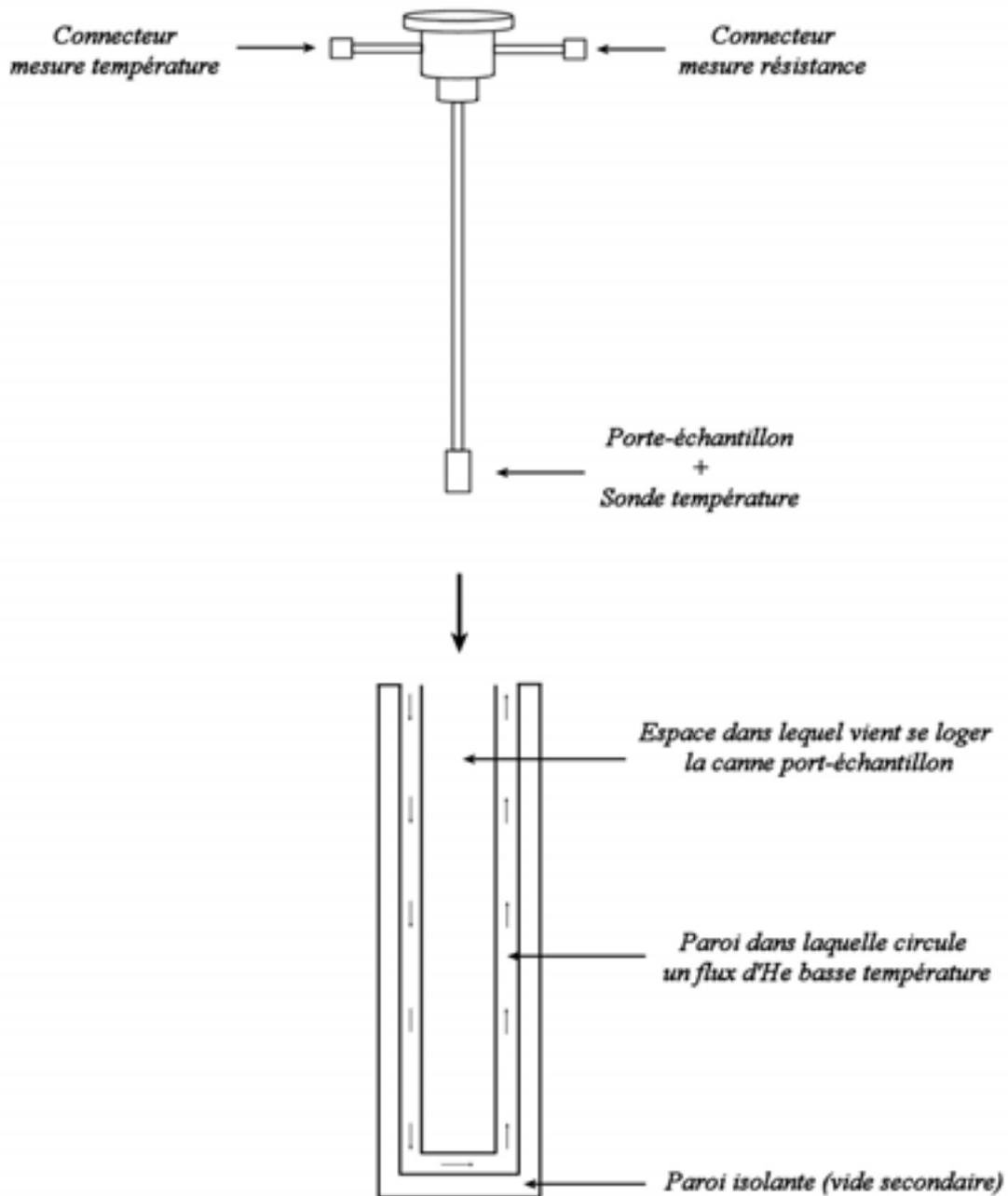


Figure IV-25 – Dispositif expérimental mis en œuvre pour la caractérisation des propriétés électriques des fibres en fonction de la température.

La canne porte-échantillon est placée au centre d'un Dewar dans lequel un vide primaire est tout d'abord effectué et quelques cm³ d'hélium sont ensuite ajoutés. Ce gaz sert d'échangeur thermique entre l'échantillon et la paroi dans laquelle circule un flux d'He basse température. Une dernière paroi dans laquelle un vide secondaire est effectué joue le rôle d'isolant thermique entre l'ensemble échantillon+fluide cryogénique et l'extérieur. Une résistance chauffante placée autour de la puce permet d'augmenter la température de l'échantillon. Il est cependant plus aisé

de contrôler la température en ajustant le débit d'He froid à travers la paroi entourant la canne porte-échantillon. Ceci peut être effectué à l'aide d'une pompe électrique située sur le circuit de récupération de l'hélium, ainsi que de vannes et d'un manomètre placé sur la bouteille d'He liquide. La canne est reliée à un thermomètre digital permettant la lecture de la température près de la fibre, ainsi qu'à un électromètre Keithley 6517A. On obtient ainsi une lecture directe de la résistance de la fibre, en fonction de la température lue sur le thermomètre digital.

IV.5.2 Influence de la structure des fibres sur leurs propriétés de transport électrique

Détails expérimentaux

Les fibres sont filées à partir d'une suspension de nanotubes monoparoi Hipco purifiés (Carbon Nanotech Inc. #CM26), concentrée à 0.3 %_{wt} NT et 1.2 %_{wt} SDS et homogénéisée aux ultrasons à P = 20 W pendant 45 min. Les nanotubes sont purifiés selon le protocole décrit au paragraphe II.3.2. La dispersion est injectée à 50 ml/h à l'aide d'une aiguille terminée par une buse conique, à 2 cm du centre et tangentiellement au flux de PVA (Aldrich 150000 g.mol⁻¹) à 5 %_{wt} dans l'eau. Les préfibres obtenues sont lavées trois fois à l'eau pour éliminer les excès de PVA, avant d'être séchées à l'air pour former des fibres. Les fibres sont ensuite étirées dans un mélange eau/acétone 50/50 en volume pour optimiser l'orientation des nanotubes au sein des fibres. Enfin, selon le protocole décrit au paragraphe IV.2.1, des portions de chaque fibre sont recuites à 1000°C sous H₂ pour éliminer le PVA.

Résultats

Comme nous l'avons vu au paragraphe IV.3, et pouvons le voir sur la figure IV-26, le fait d'étirer les fibres dans un solvant après leur synthèse améliore l'orientation des nanotubes. Celle-ci passe en effet de 27.5 à 14.5 ° lorsque l'on étire les fibres de 0 à environ 80 %. Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés au paragraphe IV.3.2 (voir figure IV-9).

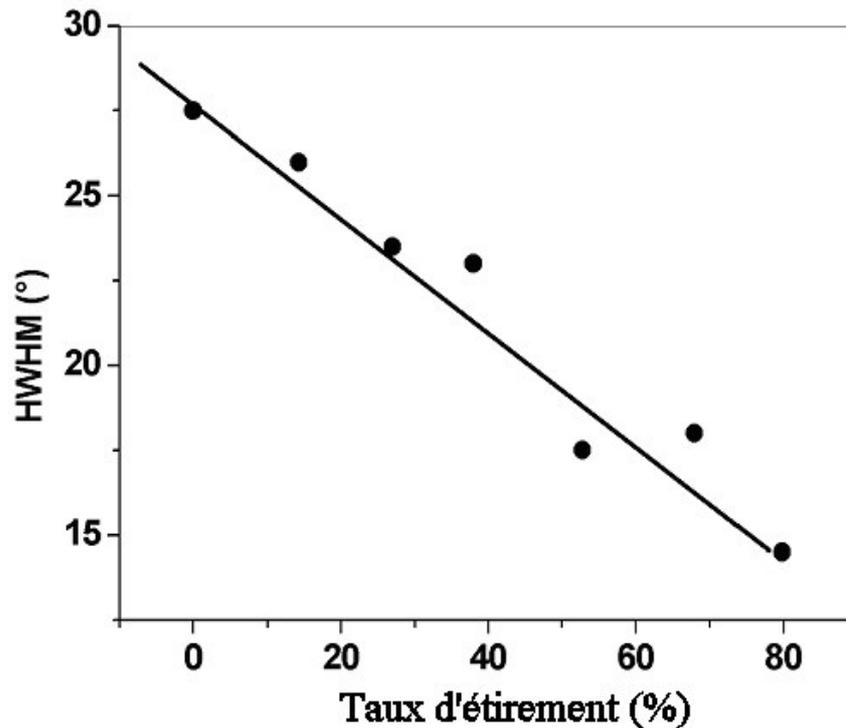


Figure IV-26 – Evolution de l'orientation des nanotubes en fonction du taux d'étirement pour des fibres de nanotubes monoparoi filées selon les conditions indiquées dans le texte.

Pour corrélérer ces changements de structure aux propriétés des fibres, nous avons donc effectué dans un premier temps des mesures de résistivité à température ambiante, et ce, pour des fibres ayant subi différents allongements. Pour des fibres contenant du PVA, les résultats sont indiqués à la figure IV-27. Une tendance claire se dégage : plus les fibres sont étirées, plus leur résistivité électrique diminue. Plus précisément, ρ décroît rapidement dans un premier temps, puis sature à partir de ≈ 35 % d'étirement. La résistivité d'une fibre directement issue de la synthèse chute ainsi d'un facteur quatre après un étirement d'environ 80 %.

Pour les fibres étirées puis recuites à 1000 °C sous H_2 , la variation de la résistivité à T_{amb} est représentée à la figure IV-28 suivante. Nous pouvons tout d'abord observer que l'élimination du PVA par traitement thermique conduit à une réduction significative de la résistivité. Quatre ordres de grandeur séparent en effet les résultats présentés à la figure IV-27 de ceux présentés à la figure IV-28. Il est ensuite possible de constater une diminution de la résistivité avec le taux d'étirement. Celle-ci décroît ainsi d'un facteur trois en passant de 0 à environ 80 % d'allongement.

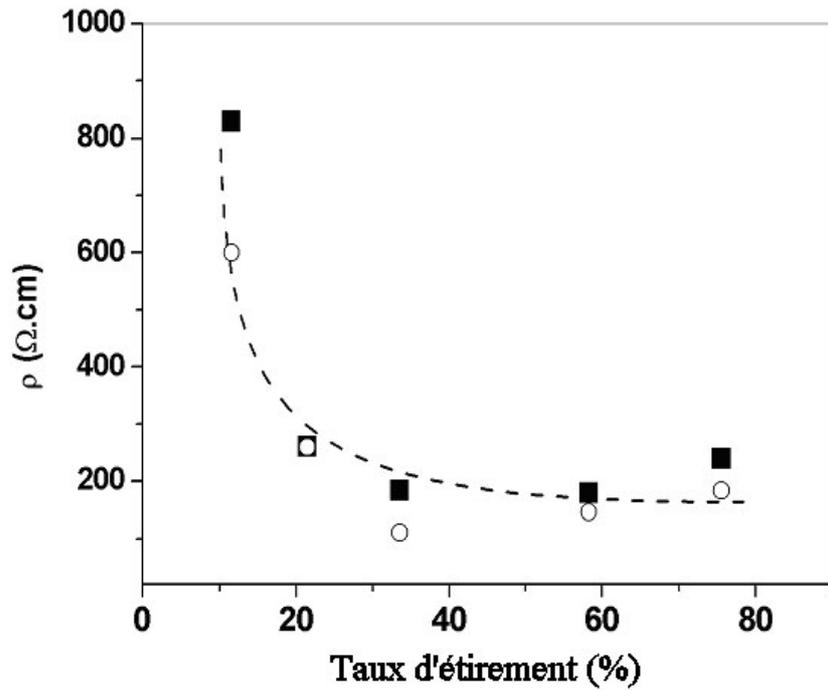


Figure IV-27 – Variation de la résistivité à T_{amb} de fibres contenant du PVA en fonction de leur taux d'étirement. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux.

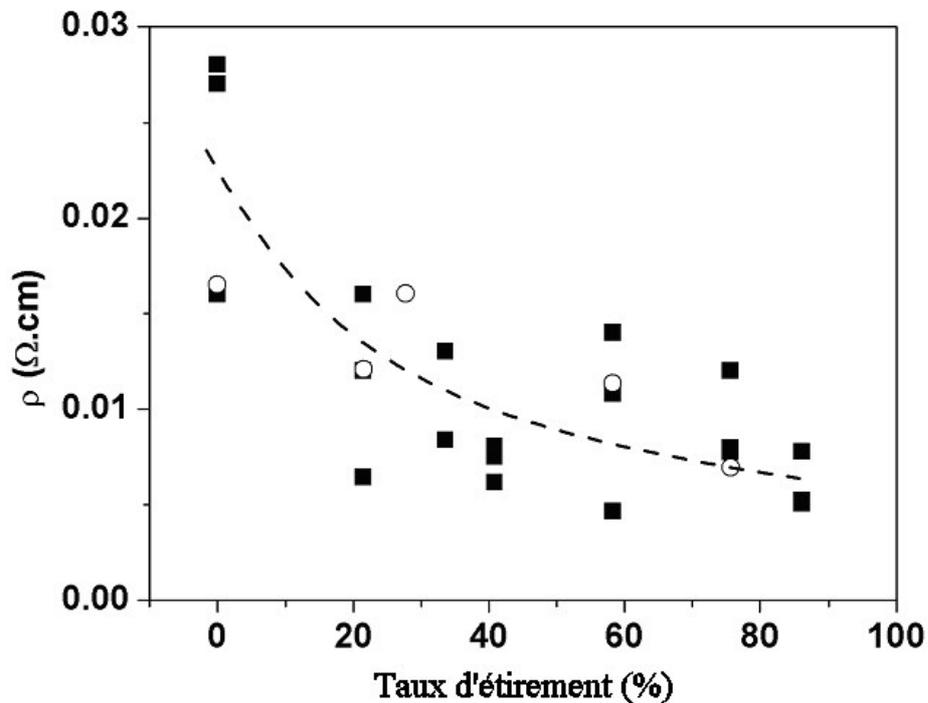


Figure IV-28 – Variation de la résistivité à T_{amb} en fonction du taux d'étirement de fibres ne contenant que des nanotubes. La ligne en pointillés est un guide pour les yeux.

Les mêmes tendances sont donc observables, que les fibres contiennent ou non du PVA. Seul change, en conséquence du traitement thermique, l'ordre de grandeur de la résistivité.

Discussion

Une très forte variation de résistivité est observée lorsque le polymère est éliminé. Or ce genre de traitement n'affecte que peu la structure globale du réseau conducteur de nanotubes (les alignements mesurés avant et après recuit sont sensiblement équivalents). Ceci laisse penser que ce ne sont pas les nanotubes qui limitent la conduction. Il est fort probable que la conductivité soit en fait limitée par les contacts entre nanotubes. Le recuit modifiant la nature chimique de ces contacts peut permettre de comprendre des changements significatifs des propriétés.

Parallèlement, si la structure du réseau est modifiée, en alignant mieux les nanotubes mais en préservant la nature chimique du système, nous observons une amélioration de la conductivité plus modeste. Les différences de résistivités entre des fibres étirées et non étirées sont d'un facteur compris entre 3 et 4.

Afin d'appuyer cette hypothèse nous proposons un modèle simple dans lequel nous considérons que la résistance des contacts est une fonction de l'orientation des nanotubes, et que le nombre de contacts ainsi que le nombre de chemins de conduction sont constants au cours des étirements. Les fibres contiennent en effet un fort taux de nanotubes (≥ 50 %wt), et nous pensons que des étirements jusqu'à 80 % dans des solvants n'ont qu'une influence mineure sur le nombre de contacts extrêmement élevé au sein d'une fibre de quelques centimètres de long.

Intéressons-nous tout d'abord à l'influence de l'orientation des nanotubes sur la surface des contacts :

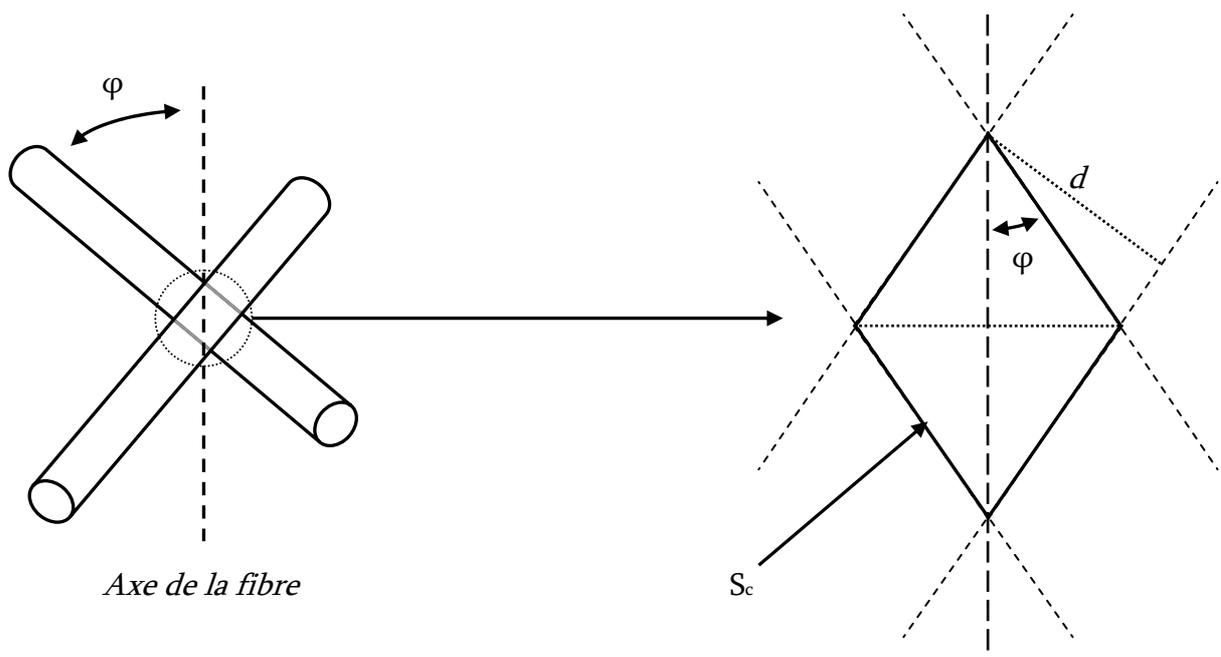


Figure IV-29 – Schéma de l'intersection de deux fagots de nanotubes délimitant une aire de contact S_c .

Soit φ l'orientation moyenne des nanotubes par rapport à l'axe de la fibre. L'intersection de deux fagots de nanotubes délimite une section $S_c = \frac{d^2}{\sin 2\varphi}$ où d est le diamètre d'un fagot supposé facetté [Thess]. La résistivité d'un contact est égale à $\rho_c = \frac{R_c \cdot S_c}{l_c}$ où R_c est la résistance du contact et l_c l'épaisseur du contact séparant deux faisceaux de nanotubes. R_c est donc égal à $R_0 \cdot \frac{1}{S_c} = R_0 \cdot \frac{\sin 2\varphi}{d^2}$, où R_0 est un paramètre dépendant de la nature chimique du contact. Considérons maintenant la figure suivante schématisant l'étirement d'une fibre de nanotubes de carbone :

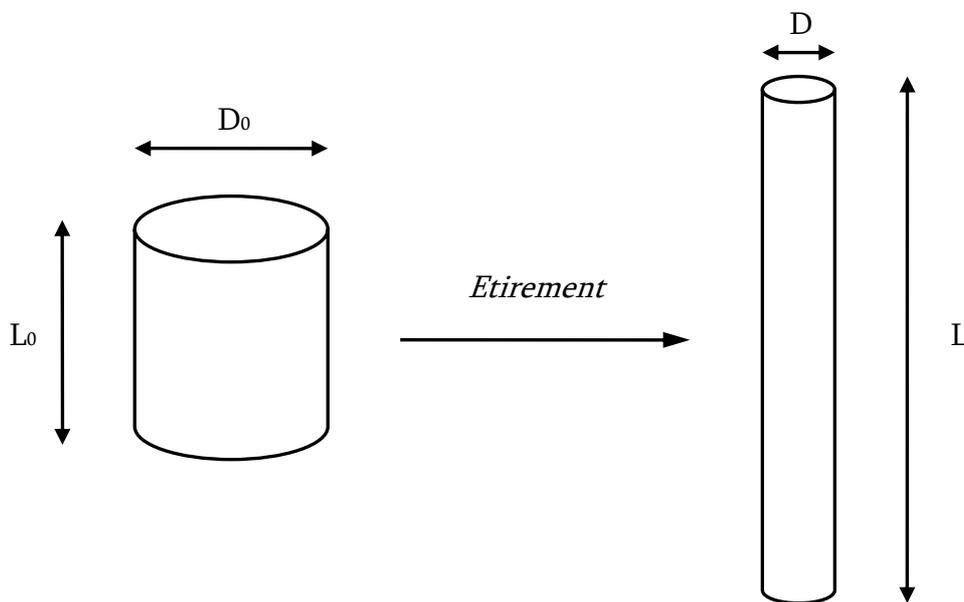


Figure IV-30 – Etirement d'une fibre de nanotubes de carbone

L'étirement a pour conséquence de faire passer le diamètre de la fibre de D_0 à D et sa longueur de L_0 à L . Nous avons : $D = D_0 + \Delta D$ et $L = L_0 + \Delta L$. ΔD et ΔL sont reliés par l'équation IV-A suivante dans laquelle intervient le coefficient de Poisson ν .

$$\frac{\Delta D}{D_0} = -\nu \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{équation IV-A}$$

ν caractérise le changement de volume lié à l'étirement. Un coefficient $\nu = 0.5$ indique que le matériau se déforme à volume constant. De nombreux matériaux ne se déforment pas à volume constant et il est nécessaire d'avoir une estimation de ν pour pouvoir établir une relation entre l'allongement de la fibre et le rétrécissement de son diamètre. Dans un solvant aqueux ou un mélange eau/acétone, nous supposons que la contrainte appliquée pour étirer la fibre est

majoritairement transférée aux chaînes de PVA et faisons donc l'hypothèse que les nanotubes ne se déforment pas de façon significative. Nous avons ainsi choisi de fixer $\nu = 0.4$, valeur rapportée dans la littérature ^[Fromageau] pour des gels de PVA.

$\frac{\Delta L}{L_0} = T$ représente le taux d'étirement des fibres, dont la résistivité ρ est égale à :

$$\rho = \frac{R_f}{L} \cdot \frac{\pi D^2}{4} \quad \text{équation IV-B}$$

où R_f est la résistance de la fibre de longueur L et de diamètre D ,

$$R_f = A \cdot R_c = A \cdot R_0 \cdot \frac{\sin 2\varphi}{d^2} \quad \text{équation IV-C}$$

avec A un préfacteur dans lequel intervient, entre autres, le nombre de contacts au sein de la fibre.

De plus, nous avons :

$$D^2 = (D_0 + \Delta D)^2 = D_0^2 \cdot (\nu T - 1)^2 \quad \text{en prenant } \Delta D = -\nu D_0 T \quad \text{équation IV-D}$$

$$L = L_0 \cdot (1 + T) \quad \text{équation IV-E}$$

Ce qui donne, en combinant les précédentes équations :

$$\rho = \frac{\pi A \cdot R_0 \cdot D_0^2}{4 L_0 \cdot d^2} \cdot \frac{(\nu T - 1)^2 \sin 2\varphi}{1 + T} \quad \text{équation IV-F}$$

Notons que ρ dépend de la nature chimique des contacts via R_0 et aussi du diamètre d des fagots de nanotubes. En éliminant le PVA isolant par traitement thermique, nous modifions la nature chimique des contacts, ce qui contribue à une diminution de R_0 . L'équation IV-F est donc en bon accord avec les observations effectuées précédemment. De plus, des faisceaux de gros diamètre devraient aussi conduire à des fibres de plus basse résistivité. Ceci est étudié au paragraphe IV.5.4.

Pour les fibres traitées et non traitées thermiquement, nous avons paramétré les résultats exposés aux figures IV-28 et IV-27 avec l'équation IV-F. Nous avons pris pour φ la HWHM mesurée par diffraction des rayons X (cf. fig. IV-26). Ceci est rapporté sur les deux figures IV-31 et IV-32 suivantes :

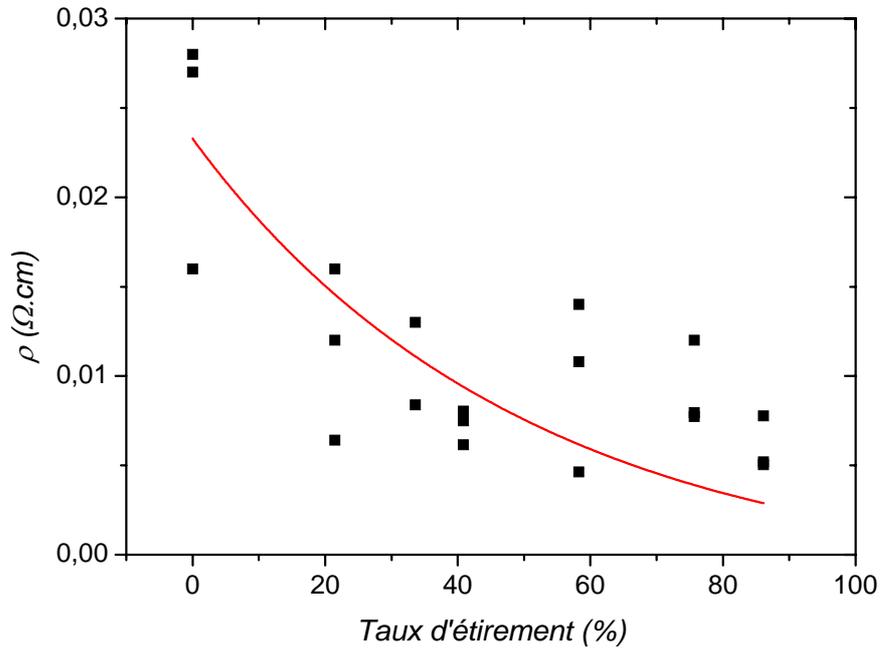


Figure IV-31 – Variation de la résistivité de fibres de nanotubes monoparoi traitées thermiquement avec le taux d'étirement. La courbe rouge représente le paramétrage des données expérimentales à l'aide de l'équation IV-F.

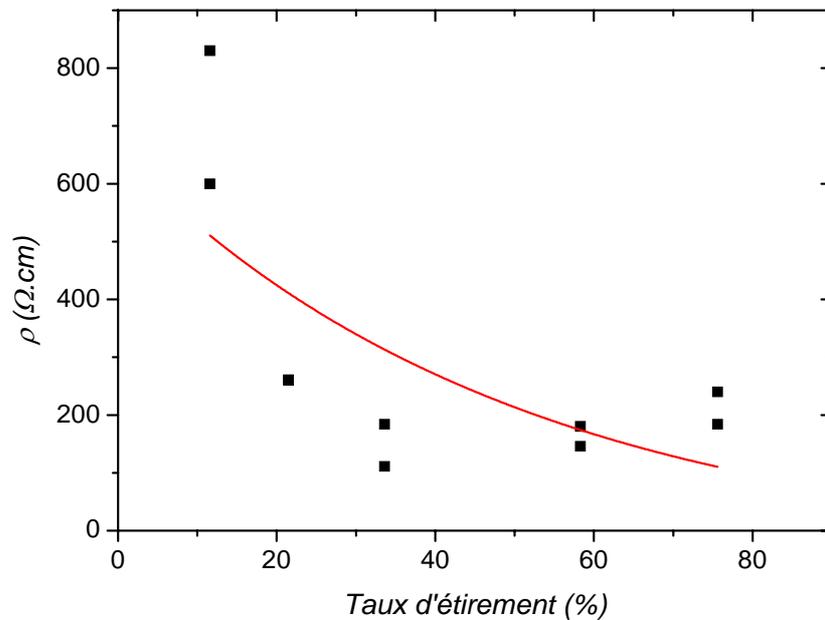


Figure IV-32 – Variation de la résistivité de fibres de nanotubes monoparoi non traitées thermiquement avec le taux d'étirement. La courbe rouge représente le paramétrage des données expérimentales à l'aide de l'équation IV-F.

Nous pouvons constater que l'équation IV-F décrit relativement bien les données expérimentales pour des fibres recuites. Pour des fibres contenant du PVA, bien que la forte décroissance de la résistivité observée pour de faibles taux d'étirements ne soit pas correctement ajustée par le modèle, nous pouvons tout de même constater que ce dernier décrit une diminution de la résistivité d'un facteur 4 entre les étirements extrêmes, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales. Nous ne comprenons pas encore à l'heure actuelle cette forte diminution de la résistivité aux faibles taux d'étirements pour des fibres contenant du PVA. Même si d'autres paramètres inconnus doivent être certainement intégrés pour mieux décrire les données, ce modèle, simple, a toutefois d'ores et déjà l'avantage de montrer que la conductivité dans les fibres de nanotubes de carbone est très probablement gouvernée par les contacts entre nanotubes, et l'orientation de ces derniers au sein des fibres.

De fortes corrélations entre la nature des fibres et leurs propriétés électriques viennent donc d'être mises en évidence. Ces propriétés électriques peuvent être optimisées en améliorant l'orientation des nanotubes au sein des fibres ou en les traitant thermiquement. Grâce aux traitements chimiques que nous avons présentés en IV.2.3, nous allons pouvoir étudier plus en détail dans le paragraphe suivant l'influence de cette composition sur les propriétés électriques des fibres.

IV.5.3 Influence de la composition chimique des fibres sur leurs propriétés de transport électrique

Détails expérimentaux

Pour cette étude, une suspension de nanotubes monoparoi (arc électrique) à 0.6 %_{wt} NT et 1.2 %_{wt} SDS a été préparée. Celle-ci a été homogénéisée pendant 30 min à l'aide d'ultrasons à une puissance de 20 W. La suspension est injectée à l'aide d'une aiguille et d'une buse à un débit de 50 ml/h dans un bain coagulant de PVA, et à 2 cm du centre de celui-ci. Le bain est composé à 3 %_{wt} de PVA (Aldrich 100000 g.mol⁻¹) dans l'eau et tourne à 100 trs/min. Toutes les préfibres obtenues sont au moins rincées une heure dans un bain d'eau pure pour éliminer l'excès de PVA. Selon les conditions décrites dans le tableau IV-33, elles peuvent ensuite subir des lavages à l'eau supplémentaires ou des traitements chimiques. De tels traitements ont aussi été appliqués sur les

fibres une fois sèches. Enfin, pour avoir une référence, une fibre a été traitée thermiquement à 1000 °C sous argon.

Des fibres ont aussi été filées à partir d'une suspension de nanotubes monoparoi Hipco (Carbon Nanotech Inc. #CM26), concentrée à 0.2 %_{wt} NT et 1.2 %_{wt} SDS. Les conditions d'homogénéisation sont les mêmes que celles citées ci-dessus. La dispersion est injectée à 50 ml/h à l'aide d'une aiguille, à 2 cm du centre et tangentiellement au flux de PVA (Aldrich 72000 g.mol⁻¹) à 5 %_{wt} dans l'eau. Les préfibres obtenues sont lavées trois fois à l'eau pour éliminer les excès de PVA, avant d'être séchées à l'air pour former des fibres. Les fibres sont ensuite étirées dans un mélange eau/acétone 50/50 pour optimiser l'orientation des nanotubes au sein des fibres. Enfin, des portions de chaque fibre sont soit plongées 5 min dans un bain d'acide chlorhydrique à 37 %_{wt} dans l'eau, rincées 10 min dans un bain d'eau pure puis séchées à nouveau, soit recuites à 300 °C dans l'air selon le protocole décrit au paragraphe IV.2.1.

Résultats et discussion

Les différents traitements et les résultats de résistivité électrique des fibres de nanotubes (arc électrique) une fois sèches sont exposés dans le tableau IV-33 suivant :

<i>Expériences effectuées sur préfibres (avant séchage)</i>		<i>Résistivité (ohm.cm) des fibres séchées</i>
<i>A</i>	<i>1 bain d'une heure dans H₂O</i>	<i>0.8</i>
<i>B</i>	<i>6 bains d'une heure dans H₂O</i>	<i>0.27</i>
<i>C</i>	<i>10 bains d'une heure dans H₂O</i>	<i>0.25</i>
<i>D</i>	<i>Conditions A puis 2 bains de 5 min dans HCl 18 %_{wt}, chacun suivi d'un bain de 10 min dans H₂O</i>	<i>0.11</i>
<i>E</i>	<i>Conditions A puis 2 bains de 5 min dans HCl 37 %_{wt}, chacun suivi d'un bain de 10 min dans H₂O</i>	<i>0.025</i>
<i>Référence : 6 bains H₂O, séchage + traitement thermique 1000 °C (Ar)</i>		<i>0.01</i>
<i>Expériences effectuées sur fibres (après séchage)</i>		
<i>F</i>	<i>Conditions B, séchage, 1 bain de 5 min dans HCl 37 %_{wt} suivi d'un bain de 10 min dans H₂O</i>	<i>0.08</i>
<i>G</i>	<i>Conditions B, séchage, 1 bain de 10 min dans KMnO₄ à 5 %_{wt} dans H₂O suivi d'un bain de 10 min dans H₂O</i>	<i>0.07</i>

Tableau IV-33 – Tableau résumant différents traitements ainsi que les résultats de résistivité obtenus pour des fibres de nanotubes monoparoi (arc électrique).

Nous pouvons tout d'abord observer que des lavages dans l'eau permettent de diminuer par 3 la résistivité des fibres. Après 10 bains dans l'eau, des lavages supplémentaires ne permettent toutefois pas de diminuer significativement leur résistivité, ce qui montre la limitation d'une telle méthode dans l'optimisation des propriétés électriques des fibres. Nous avons par conséquent employé des solutions acides ou oxydantes dans le but de dégrader le PVA et/ou de le désorber de la surface des nanotubes. Après deux bains d'acide moyennement concentré de seulement 5 min chacun (conditions D), la résistivité des fibres chute d'un facteur 2 par rapport à des fibres dont les préfibres ont été lavées à dix reprises pendant une heure à chaque fois (conditions C).

Des bains d'acide plus concentré et de même durée (conditions E) permettent d'obtenir une plus forte diminution, à savoir un ordre de grandeur par rapport aux fibres lavées dix fois, et un facteur 30 par rapport à des fibres formulées dans des conditions classiques, c'est-à-dire ayant subi un seul lavage à l'eau (conditions A). La résistivité de 0.025 ohm.cm obtenue pour ces fibres atteint ainsi le même ordre de grandeur que la fibre référence dans laquelle le PVA a été éliminé par traitement thermique.

Mais en fort contraste avec ces dernières qui sont fragiles en flexion, les fibres traitées chimiquement n'ont qualitativement aucune différence mécanique avec des fibres dont les préfibres n'ont été lavées qu'une fois. Pour une fibre dont les préfibres ont été plongées dans deux bains d'acide chlorhydrique à 37 %_{wt} (conditions E), le taux de PVA restant déterminé par ATG s'élève à ≈ 30 %_{wt}. La présence d'une telle quantité de PVA, intermédiaire entre une fibre recuite et une fibre lavée une fois, permet ainsi de comprendre la flexibilité des fibres traitées à l'acide.

Il est à noter que les traitements peuvent aussi s'appliquer sur des fibres et non des préfibres, ce qui peut être un avantage lorsque ces dernières sont difficilement manipulables. La résistivité des fibres traitées en solution acide ou en solution oxydante (conditions F et G) diminue alors jusqu'à environ 0.08 ohm.cm, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur par rapport à des fibres lavées une fois dans l'eau.

Nous donnons, comme élément de comparaison, l'exemple d'une fibre faite dans les mêmes conditions expérimentales mais en remplaçant la solution coagulante par une solution de polymère CH404 décrite en III.3.1. Contrairement au cas du PVA, nous n'avons pas observé de diminution significative de la résistivité électrique de ces fibres lorsqu'un traitement chimique leur est appliqué. Cette expérience montre donc bien que la diminution de résistivité observée dans le cas du PVA ne provient pas d'une modification des nanotubes (dopage par exemple), mais de la dégradation et de la désorption du polymère en présence d'acide ou d'agents oxydants. Ces phénomènes induisent en effet probablement une diminution de la résistance de contact NT-NT,

contacts que nous pensons être, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les éléments limitant la conduction électrique dans les fibres de nanotubes de carbone.

La figure IV-34 concernant les fibres de nanotubes Hipco ne fait que confirmer les observations précédentes.

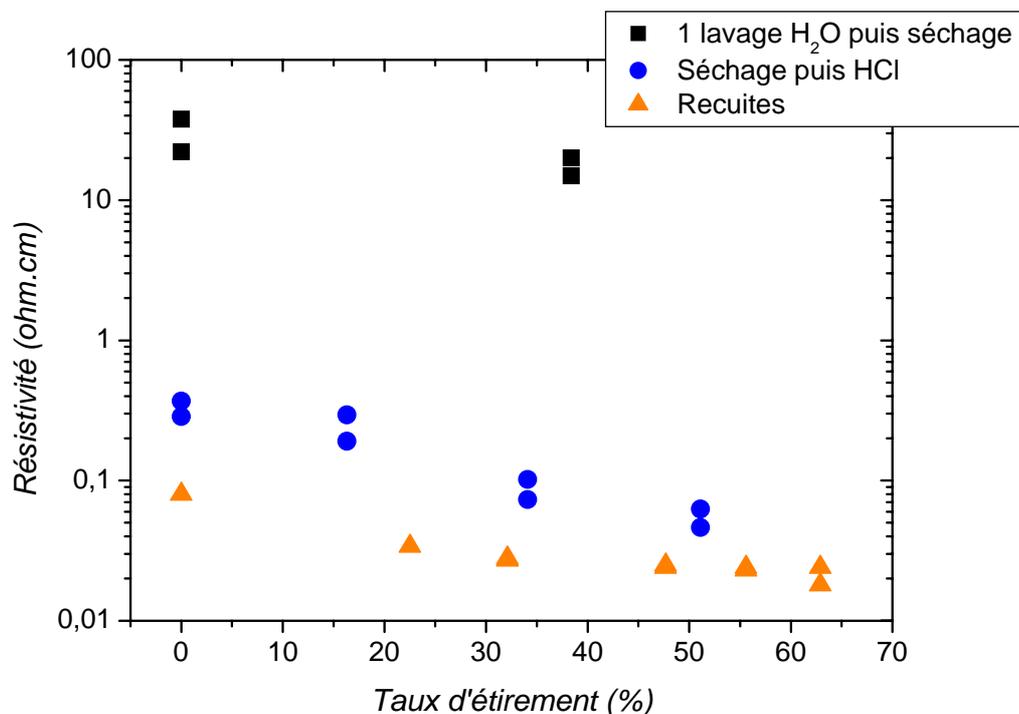


Figure IV-34 – Evolution de la résistivité de fibres de nanotubes Hipco avec leur taux d'étirement et pour différents traitements (cf. partie expérimentale).

La différence de résistivité entre une fibre non traitée et une fibre traitée chimiquement est encore plus importante et atteint ici deux ordres de grandeur. En étirant les fibres on constate que la structure a un effet sur la résistivité dans les mêmes proportions que ce que nous avons noté dans le paragraphe précédent, à savoir une diminution d'un facteur 4 environ entre deux taux d'étirements extrêmes.

Pour résumer, il apparaît nettement que la résistivité des fibres est principalement affectée par leur composition chimique, plus que par leur structure. Les traitements chimiques permettent en effet de diminuer la résistivité d'un ou deux ordres de grandeurs, ce qui montre l'importance de la résistance des contacts entre nanotubes. Le PVA est clairement le facteur limitant, mais l'éliminer totalement affecte significativement les propriétés mécaniques en flexion des fibres. Par contre, l'élimination d'une partie du PVA et non de la totalité permet de se prémunir d'une dégradation des propriétés mécaniques tout en combinant des propriétés de conduction proches

de celles de fibres recuites. Les traitements chimiques se révèlent donc être un avantage significatif pour l'optimisation des propriétés des fibres. Le contrôle de paramètres expérimentaux tels que la concentration des agents acides ou oxydants, ou encore le temps de trempe dans les solutions autorise l'élaboration d'une gamme étendue de fibres de compositions chimiques variées. Cela ouvre par conséquent une voie nouvelle vers l'élaboration de matériaux nécessitant une combinaison de bonnes propriétés électriques et mécaniques, comme par exemple tout ce qui est lié aux textiles conducteurs, aux capteurs électrochimiques ou encore aux actionneurs électromécaniques.

IV.5.4 Influence de la taille des nanotubes sur les propriétés électriques des fibres

Détails expérimentaux

Pour illustrer l'importance des dimensions des nanotubes sur les propriétés électriques des fibres, nous avons filé des fibres avec des suspensions ayant subi différentes conditions d'homogénéisation. Nous avons à nouveau utilisé des ultrasons, mais aussi un homogénéisateur à haut cisaillement (Silverson L4RT à 9000 trs/min) avant les ultrasons. L'homogénéisation à haut cisaillement permet à la poudre de nanotubes d'être finement divisée dans la solution aqueuse de SDS, de telle sorte que moins d'ultrasons sont requis pour obtenir des dispersions homogènes et filables. La formulation des suspensions est décrite au paragraphe II.3.2. Le même lot de nanotubes (Hipco #R0217 purifiés) ainsi que les mêmes produits chimiques ont été employés dans la formulation des différentes fibres. Les suspensions sont injectées à un débit de 50 ml/h, au moyen d'une aiguille surmontée d'une buse, à 2 cm du centre du bain coagulant rotatif. Celui-ci est composé de PVA (Aldrich 72000 g.mol⁻¹) à 5 %_{wt} dans l'eau et tourne à une vitesse de 100 trs/min. Après deux rinçages à l'eau, les préfibres obtenues sont séchées pour former des fibres. Nous avons ensuite mesuré la résistivité électrique à température ambiante de chacune des fibres produites à l'aide du montage décrit au paragraphe IV.5.1.

Résultats et discussion

Nous avons vu au paragraphe II.3.2 que de légères variations des conditions d'application des ultrasons affectent significativement les dimensions des nanotubes et leur polydispersité en suspension. Pour mettre en lumière l'importance des dimensions des nanotubes sur les propriétés de matériaux à base de nanotubes, nous avons entrepris l'étude de la résistivité de fibres filées à partir de différentes suspensions. Bien que les conditions d'homogénéisation soient légèrement différentes de celles présentées dans le tableau II.24 du paragraphe II.3.2, les résultats exposés dans le tableau IV-35 suivant montrent tout de même clairement l'influence de ces conditions sur la résistivité électrique des fibres.

<i>Conditions d'homogénéisation</i>		<i>Résistivité des fibres (ohm.cm)</i>
<i>Homogénéisateur H.C.</i>	<i>Ultrasons</i>	
<i>20 min</i>	<i>5 min – 20 W</i>	<i>0.5</i>
<i>20 min</i>	<i>10 min – 20 W</i>	<i>4.5</i>
<i>20 min</i>	<i>15 min – 20 W</i>	<i>14</i>
	<i>120 min – 40 W</i>	<i>32.1</i>
	<i>80 min – 60 W</i>	<i>310</i>

Tableau IV-35 – Influence des conditions d'homogénéisation des suspensions sur la résistivité électrique à température ambiante des fibres (H.C. signifie haut cisaillement).

L'optimisation des dimensions des nanotubes, en diminuant le taux d'ultrasons appliqué lors de la formulation des suspensions, conduit à une diminution de la résistivité des fibres d'un facteur ≈ 600 , c'est-à-dire de presque 3 ordres de grandeur. Pour des conditions d'homogénéisation sévères, et par conséquent pour des fagots courts et fins, la résistivité des fibres est de 310 ohm.cm. A l'opposé, des conditions plus douces conduisent à des fagots plus longs et plus gros, et à une résistivité de seulement 0.5 ohm.cm. Les fibres filées à partir de fagots longs et épais possèdent donc une bien plus basse résistivité électrique. Comme expliqué précédemment, nous pensons que la conductivité dans les matériaux composites à base de nanotubes est limitée par les contacts entre fagots. En effet, nous pensons que des fagots longs et facettés induisent moins de contacts, qui sont par ailleurs moins résistifs, comparé aux fagots courts et fins. Ceci

pourrait expliquer pourquoi des fibres à base de fagots de nanotubes longs et épais présentent une bien plus basse résistivité électrique.

Une des principales raisons de l'intérêt envers les nanotubes est leur potentiel pour la production de matériaux à hautes performances. Les résultats présentés ici illustrent l'importance critique du contrôle de la longueur et du diamètre des nanotubes pour les propriétés électriques des fibres. Néanmoins, d'autres propriétés comme les propriétés mécaniques, électromécaniques, ou électrochimiques des fibres, films et composites devraient aussi être fortement influencées par de tels facteurs.

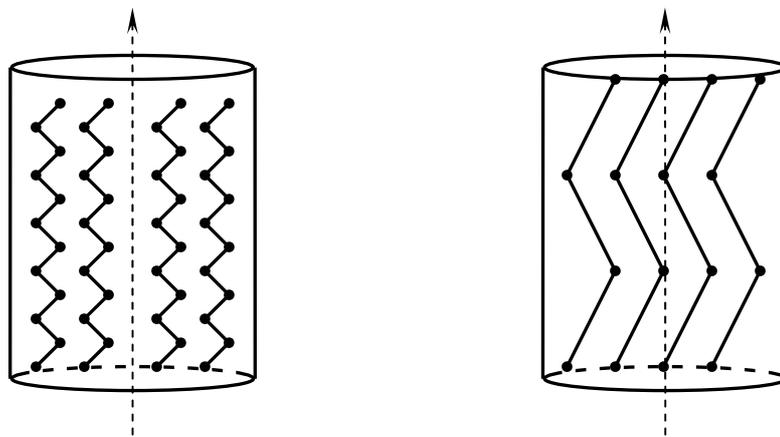
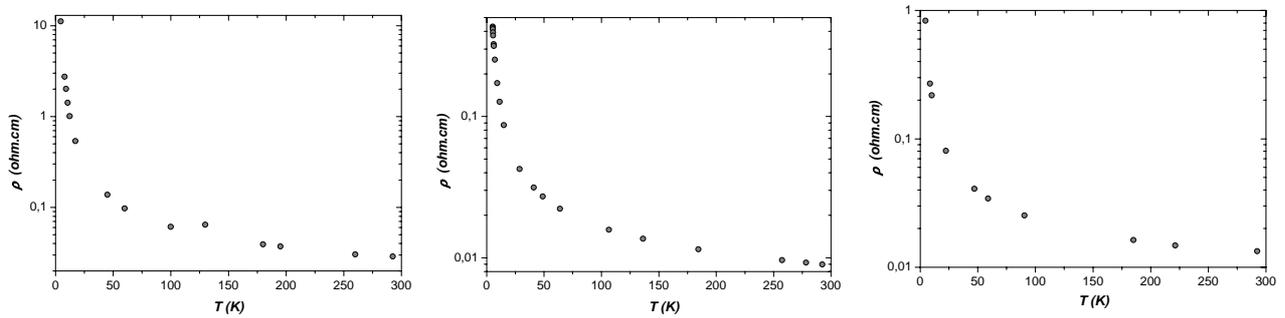


Figure IV-36 – Schéma représentant une fibre de nanotubes courts (à gauche) et une fibre de nanotubes plus longs (à droite). Les points correspondent à des contacts NT-NT. Plus de contacts résistifs sont présents au sein la fibre de gauche, induisant probablement une plus grande résistivité électrique pour l'ensemble de celle-ci.

IV.5.5 Dépendance en température des propriétés électriques de fibres de nanotubes de carbone

Les propriétés électriques des fibres de nanotubes de carbone dépendent fortement, à température ambiante, de leur composition chimique et de leur structure. Une étude de leurs propriétés de conduction en fonction de la température pourrait faire apparaître des différences de comportement liées à cette structure et à la présence de PVA, et nous fournir, si les interprétations le permettent, des renseignements complémentaires à leur sujet. Nous proposons donc de montrer ici quelques résultats de résistivité en fonction de la température pour les fibres dont la formulation est exposée au paragraphe IV.5.2.

Nous montrons dans un premier temps aux figures IV-37_{a,b,c} les données expérimentales obtenues pour des fibres traitées thermiquement, et pour trois étirements distincts.



Figures IV-37_{a, b, c} (resp. de g. à d.) – Variation de la résistivité de fibres recuites (ordonnées en échelle log) en fonction de la température, pour un taux d'étirement de 0 % (a), 40.8 % (b) et 75.7 % (c).

Sur ces trois figures, nous pouvons constater une augmentation de la résistivité avec les températures décroissantes, et ce quelque soit le taux d'étirement des fibres. Pour des fibres contenant du PVA, exactement la même observation peut être faite. Afin de comparer les fibres traitées et non traitées thermiquement, nous avons superposé à la figure IV-38 les résultats obtenus pour ces deux types de fibres.

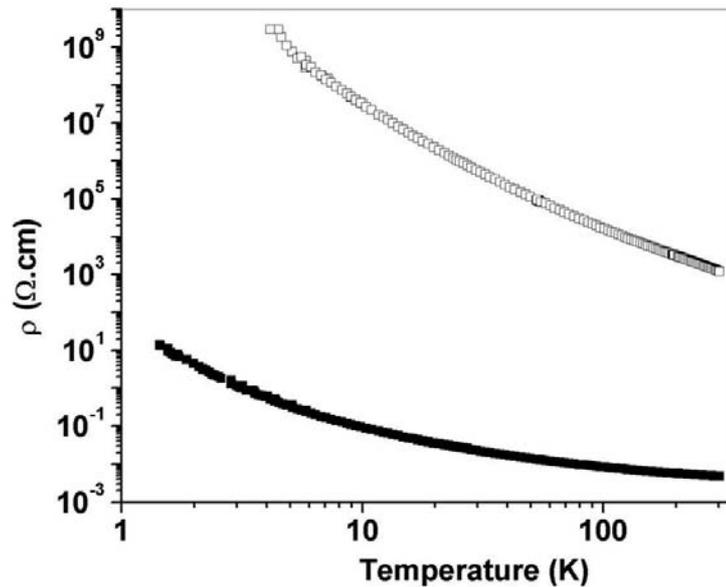


Figure IV-38 – Superposition des résultats obtenus pour une fibre contenant du PVA et étirée à 53 % (carrés vides), et une fibre étirée à 76 % puis recuite à 1000 °C (carrés pleins) - (expériences réalisées à U. Penn [Badaire 2004c]).

L'augmentation de la résistivité lorsque la température décroît, et ce quelque soit la structure des fibres (c'est-à-dire présence de PVA et orientation des nanotubes), est caractéristique d'un comportement non métallique. La superposition des données expérimentales à la figure IV-38 montre que la résistivité à 300 °K des fibres avec PVA excède celle des fibres

recuites de 4 à 5 décades, comme nous l'avons précisé au paragraphe IV.5.2. A basse température, la différence est toutefois plus importante. A environ 4 °K, 10 ordres de grandeur séparent en effet les deux courbes, suggérant des mécanismes de conduction différents dans les deux situations. Il n'est pas possible dans les deux cas de paramétrer les données par une loi exponentielle comme dans le cas d'un semi-conducteur classique avec une barrière d'énergie pour le transport des électrons [Steinmetz]. Le comportement à basse température est plus complexe et dominé par le désordre du système.

Une analyse plus fine est en cours en collaboration avec l'équipe du professeur J. Fischer de l'Université de Pennsylvanie et celle du professeur O. Chauvet de l'Institut des Matériaux de Nantes. Nous notons toutefois que la très forte augmentation de résistivité des fibres composites en présence de polymère à basse température suggère une modification morphologique de la fibre lors de la descente en température. Il est possible que les contacts deviennent moins bons rendant ainsi la fibre quasi-isolante.

IV.5.6 Propriétés électriques de fibres de nanotubes préalablement stabilisés par de l'ADN dénaturé

Les fibres utilisées pour cette étude sont les mêmes que celles du paragraphe IV.4.4. Afin d'essayer d'éliminer une partie des polymères (PVA et ADN dénaturé), une pré fibre issue du filage a été plongée dans six bains d'eau distillée successifs d'une heure chacun. Une fibre filée à partir d'une suspension stabilisée par du SDS sert de référence. Les résultats de résistivité électrique à température ambiante sont exposés dans le tableau IV-39 suivant :

<i>Fibre</i>	<i>Taux d'étirement (%)</i>	<i>Résistivité (ohm.cm)</i>
<i>Référence SDS</i>	<i>0</i>	<i>10.0</i>
<i>ADN – pré fibre lavée six fois H₂O</i>	<i>0</i>	<i>24.4</i>
	<i>0</i>	<i>23.8</i>
	<i>7</i>	<i>23.3</i>
<i>ADN</i>	<i>11</i>	<i>34.5</i>
	<i>47</i>	<i>100</i>
	<i>64</i>	<i>500</i>

Tableau IV-39 – Evolution de la résistivité électrique à température ambiante de fibres de nanotubes monoparoi préalablement stabilisés par de l'ADN dénaturé, en fonction de leur taux d'étirement ou des conditions de formulation.

A taux d'étirement nul, la présence d'ADN dénaturé augmente nettement la résistivité des fibres puisqu' un facteur supérieur à deux les sépare des fibres références. En supposant que la quantité de PVA est la même dans les fibres filées à partir de suspensions stabilisées par du SDS ou par de l'ADN dénaturé, le saut de résistivité observé provient probablement des chaînes isolantes d'ADN dénaturé adsorbées à la surface des nanotubes qui empêchent la formation de bons contacts électriques entre ces derniers.

Le traitement des préfibres à l'issue du filage consistant à les plonger dans six bains d'eau successifs pour éliminer une partie des polymères isolants n'a pas d'effet sur la résistivité des fibres. Clairement, la quantité de PVA et d'ADN extraite de la fibre par cette méthode n'est pas significative. Comme le montrent les résultats du paragraphe IV.5.3, cette méthode apporte pourtant des résultats significatifs lorsque les fibres ont été filées à partir de suspensions stabilisées par du SDS. Ceci dénote donc une forte interaction entre le PVA, l'ADN dénaturé et les nanotubes, et s'accorde avec l'observation d'une meilleure cohésion mécanique faite au paragraphe IV.4.4 pour ces fibres.

Etirer les fibres n'améliore pas leur conductivité, mais conduit au contraire à une augmentation de leur résistivité. Plus le taux d'étirement est important et plus la résistivité augmente. Etant donné que pour des fibres filées à partir de suspensions stabilisées par du SDS, les étirements améliorent l'orientation des nanotubes, le comportement inverse aurait pu être attendu. Bien que nous n'en ayons pas la démonstration, il se peut, comme nous l'avons mentionné au paragraphe IV.4.4, que les nanotubes glissent davantage lors de la traction dans le mélange eau/acétone, limitant ainsi les effets des étirements sur la réorientation des nanotubes.

IV.5.7 Propriétés électriques de fibres de nanotubes préalablement stabilisés par des polymères conducteurs

Nous avons présenté aux paragraphes III.2.2 et III.3.2 la formulation de fibres de nanotubes préalablement stabilisés par des polymères conducteurs. L'utilisation de ces derniers comme stabilisants a pour objectif de diminuer la résistivité des fibres qui, nous l'avons vu précédemment, est fortement liée à leur composition chimique. Nous présentons donc dans ce paragraphe la caractérisation de ces fibres.

Le tableau IV-40 suivant expose les résultats de résistivité électrique à température ambiante obtenus ainsi que ceux de fibres références filées dans les mêmes conditions à partir de suspensions stabilisées par du SDS (cf. II.2.3 tableau II-13).

<i>Stabilisant des suspensions</i>	<i>Résistivité (ohm.cm) des fibres filées à partir des nanotubes suivants :</i>			
	<i>Monoparoi</i>			<i>Multiparoi</i>
	<i>Hipco purifiés</i>	<i>Hipco bruts</i>	<i>Arc électrique</i>	<i>CVD</i>
<i>SDS</i>	<i>13.4</i>	<i>18.4</i>	<i>1.8</i>	<i>0.09</i>
<i>PEDOT</i>	<i>8.6</i>	<i>12.1</i>	<i>1.0</i>	<i>0.026</i>
<i>PMAS</i>	<i>1.0</i>	<i>2.3</i>	<i>0.26</i>	<i>0.014</i>

Tableau IV-40 – Comparaison de la résistivité électrique à température ambiante de fibres filées à partir de suspensions stabilisées par des polymères conducteurs avec celle de fibres de formulation classique avec du SDS.

Nous pouvons constater une diminution de la résistivité des fibres lorsque du PEDOT est employé comme stabilisant des suspensions, et une diminution plus accentuée dans le cas du PMAS. Le PEDOT permet ainsi de réduire la résistivité des fibres d'un facteur compris entre 1.5 et 3.5 pour les différents types de nanotubes utilisés alors que le PMAS la fait décroître d'un facteur 6 à 13. Il n'est pas évident d'expliquer pourquoi ces deux polymères n'ont pas la même influence sur les propriétés des fibres. Nous pensons toutefois que la diminution de la résistivité observée dans les deux cas peut être attribuée à une diminution de la résistance de contact entre nanotubes. Comme pour les traitements thermiques et les traitements chimiques, il est ainsi probable que les polymères conducteurs interviennent en majeure partie au niveau du facteur ρ_0 de l'équation IV-F présentée au paragraphe IV.5.2.

Lors de la formulation des fibres avec des polymères conducteurs, nous avons observé que le bain coagulant se teintait de la couleur caractéristique du PEDOT ou du PMAS au fur et à mesure des expériences. En prêtant attention aux résultats exposés dans le tableau IV-40 ci-dessus, il apparaît que les polymères conducteurs se trouvent encore en quantité suffisante au sein des fibres pour avoir une influence sur leurs propriétés électriques. La couleur observée dans le bain après plusieurs filages successifs provient ainsi probablement d'un excès de polymère conducteur, non adsorbé à la surface des nanotubes.

L'adsorption du PEDOT et du PMAS à la surface des nanotubes, qui, nous l'avons vu au paragraphe II.2.3, s'avère être un moyen efficace pour stabiliser des nanotubes de différentes natures ou provenances, se révèle être ici un atout important pour diminuer la résistivité des fibres. Il est donc encore fait preuve ici de l'importance de la composition chimique des fibres sur leurs propriétés électriques. Celles-ci ne présentent, de plus, qualitativement aucune différence mécanique avec des fibres constituées uniquement de PVA.

IV.5.8 Propriétés électriques de fibres de nanotubes multiparois

Nous caractérisons dans ce paragraphe des fibres de nanotubes multiparois PVA+CH404 dont la formulation est identique à celle des fibres caractérisées en IV.4.5.

Pour différents taux de cisaillement appliqués lors du filage, le tableau IV-41 suivant expose les résultats de résistivité à température ambiante obtenus. Afin d’avoir une référence, une fibre filée en appliquant un taux de cisaillement relatif de 0.53 (cf. tableau) a été traitée thermiquement à 300 °C sous air. La résistivité électrique de cette fibre recuite est de 0.01 ohm.cm.

<i>Conditions expérimentales (Vitesse de rotation du bain coagulant (trs/min) – Débit d’injection de la suspension (ml/h)) // Vitesses linéaires correspondantes (cm/sec)</i>	<i>Rapport des vitesses pour représenter le taux de cisaillement élongationnel</i>	<i>Résistivité des fibres (ohm.cm)</i>
100 – 100 // 20.9 – 39.3	$20.9/39.3 = 0.53$	0.04
100 – 50 // 20.9 – 19.6	$20.9/19.6 = 1.07$	0.03
100 – 25 // 20.9 – 9.8	$20.9/9.8 = 2.13$	0.03
150 – 25 // 31.4 – 9.8	$31.4/9.8 = 3.20$	0.04

Tableau IV-41 – Résistivité à température ambiante de fibres de nanotubes multiparois pour différents taux de cisaillements appliqués lors du filage.

Nous pouvons tout d’abord constater que quelque soit le taux de cisaillement appliqué, aucune variation significative de la résistivité ne peut être observée. Alors qu’une légère modification des propriétés mécaniques pouvait être observée en augmentant le cisaillement, il semble ici que l’amélioration de l’orientation des nanotubes obtenue par une telle méthode est insuffisante pour modifier les propriétés électriques de ces fibres.

Par contre, la résistivité des fibres de nanotubes multiparois est de plus d’un ordre de grandeur inférieure à celle de fibres de nanotubes monoparoi arc électrique, et de 2 à 3 ordres de grandeur inférieure à celle de fibres de nanotubes monoparoi Hipco. Sachant que les nanotubes multiparois sont présents à hauteur de 50 %_{wt} au sein des fibres, c’est-à-dire à même proportion que celle observée pour les nanotubes monoparoi, mais que leur orientation est de manière générale moins bonne que celle des nanotubes monoparoi (HWHM_MWNTs \approx 40° contre

HWHM_SWNTs $\approx 30^\circ$), il apparaît que la résistance de contact entre nanotubes est probablement moins élevée dans le cas des multiparois que des monoparoi.

La taille des nanotubes pourrait aussi être un facteur pertinent expliquant la diminution de résistivité observée. Cependant, des expériences récentes de diffusion de la lumière sur des suspensions de nanotubes multiparois révèlent que la longueur des nanotubes est d'environ 555 nm pour un diamètre de 25 nm. Les nanotubes caractérisés par diffusion de la lumière sont produits par CVD (Atofina) mais les suspensions ont été homogénéisées dans des conditions similaires à celles que nous avons utilisées pour cette étude, et les fibres présentent une résistivité de 0.09 ohm.cm proche de la résistivité des fibres étudiées ici. Nous pouvons donc considérer que les nanotubes que nous avons employés ici possèdent une longueur et un diamètre proche des valeurs que nous venons d'exposer. Or selon les résultats du paragraphe IV.5.4, la résistivité des fibres diminue avec des nanotubes de taille croissante. La longueur des nanotubes multiparois est environ ici deux fois inférieure à celle de nanotubes monoparoi en suspension homogénéisée dans les mêmes conditions, pour un diamètre à peu près équivalent. Cette différence de longueur ne peut donc pas être à l'origine de la diminution de résistivité observée pour les fibres de nanotubes multiparois.

Notons par ailleurs que la résistivité d'une fibre recuite, composée exclusivement de nanotubes, est de 0.01 ohm.cm, ce qui est proche de la résistivité d'une fibre de nanotubes monoparoi traitée thermiquement ainsi que des résultats exposés dans le tableau IV-41. La résistivité intrinsèque d'un nanotube multiparoi ne peut donc pas servir d'explication à la meilleure conductivité des fibres étudiées ici.

Au cours du paragraphe III.3.1, nous avons par contre constaté qu'un certain temps de latence est nécessaire pour laisser les polymères diffuser au sein des préfibres et pouvoir les manipuler. Ceci laisse à supposer une moins bonne adsorption des chaînes de PVA sur les nanotubes multiparois, et pourrait expliquer pourquoi les contacts entre nanotubes sont moins résistifs. Bien que des résultats restent encore à acquérir, notamment au sujet des fibres formulées sans flocculant, il apparaît d'ores et déjà que les fibres de nanotubes multiparois possèdent un avantage significatif au niveau de leur conductivité sur les fibres de nanotubes monoparoi, ce qui pourrait leur ouvrir une voie vers des applications de type blindage antistatique par exemple.

IV.6 Propriétés électromécaniques de fibres de nanotubes de carbone

Nous présentons dans ce paragraphe la caractérisation des propriétés électromécaniques de fibres de nanotubes de carbone. Nous avons mentionné au cours du chapitre I les différentes applications dans lesquelles les nanotubes pourraient être utilisés, et parmi elles, une voie prometteuse qui concerne leur utilisation comme actionneurs électromécaniques. Parmi les différentes mises en forme macroscopiques de nanotubes de carbone connues à l'heure actuelle, seuls les papiers de nanotubes ont toutefois fait l'objet d'une étude publiée de leurs propriétés électromécaniques [Baughman].

Cette étude révèle que de tels assemblages macroscopiques sont capables, via un mécanisme d'injection de charges, de générer une contrainte de 0.75 MPa entre -0.5 V et + 1.5 V (par rapport à une électrode au calomel saturée (SCE)), et de s'allonger de 0.07 % entre -0.5 V et + 0.5 V (/SCE) dans une solution aqueuse à 1 M NaCl. En comparaison, un muscle humain est capable de s'allonger de 10 % et génère une contrainte maximale de 0.3 MPa. Les papiers de nanotubes sont donc d'ores et déjà capables de générer une contrainte deux fois et demi supérieure à celle d'un muscle humain, bien que constitués d'un assemblage désordonné de nanotubes.

Les fibres de nanotubes possèdent une forme facilitant leur intégration au sein d'applications robotiques, et sont surtout composées de nanotubes orientés. Compte tenu de la forte anisotropie des nanotubes, une structure alignée laisse envisager de meilleurs résultats qu'une structure totalement désordonnée comme les papiers, et par conséquent un gain supplémentaire de performances.

L'objectif de ce paragraphe est donc de répondre aux questions suivantes: quelle est la réponse mécanique d'une fibre de nanotubes de carbone lorsqu'elle est soumise à une sollicitation électrique? Notamment, l'orientation des nanotubes permet-elle une amélioration de cette réponse par rapport à des matériaux désordonnés?

Enfin, les travaux réalisés sur les papiers de nanotubes ont été effectués uniquement avec des nanotubes monoparois. Il est naturel de s'interroger sur la capacité des nanotubes multiparois à présenter des effets électromécaniques. Sont-ils capables de générer une contrainte en réponse à une injection de charges électriques? Si oui, de quelle amplitude? L'orientation des nanotubes au sein des fibres permet-elle là aussi de constater une amélioration de cette réponse? Telles sont les

questions auxquelles nous allons également essayer de répondre grâce aux fibres de nanotubes multiparois que nous avons pu formuler.

IV.6.1 Technique

Le dispositif mis en œuvre pour caractériser les propriétés électromécaniques des fibres de nanotubes est schématisé à la figure IV-42.

Les fibres de nanotubes de carbone sont utilisées comme électrode de travail au sein d'une cellule comportant une contre-électrode en platine emprisonnant un papier de nanotubes, et une électrode de référence de type Ag/AgCl (BAS Instruments ref. MF-2052 #RE-5B) adaptée pour des expériences en milieu aqueux. Le papier de nanotubes est réalisé en filtrant une suspension de nanotubes sur une membrane en PVDF de 0.8 μm , en le rinçant plusieurs fois à l'eau distillée, puis en faisant un traitement thermique à 300 °C sous air pendant 2 h pour éliminer toute trace de composant organique. Ce papier est utilisé pour augmenter la surface de la contre-électrode et s'assurer ainsi qu'elle ne soit pas un facteur limitant le courant traversant le circuit.

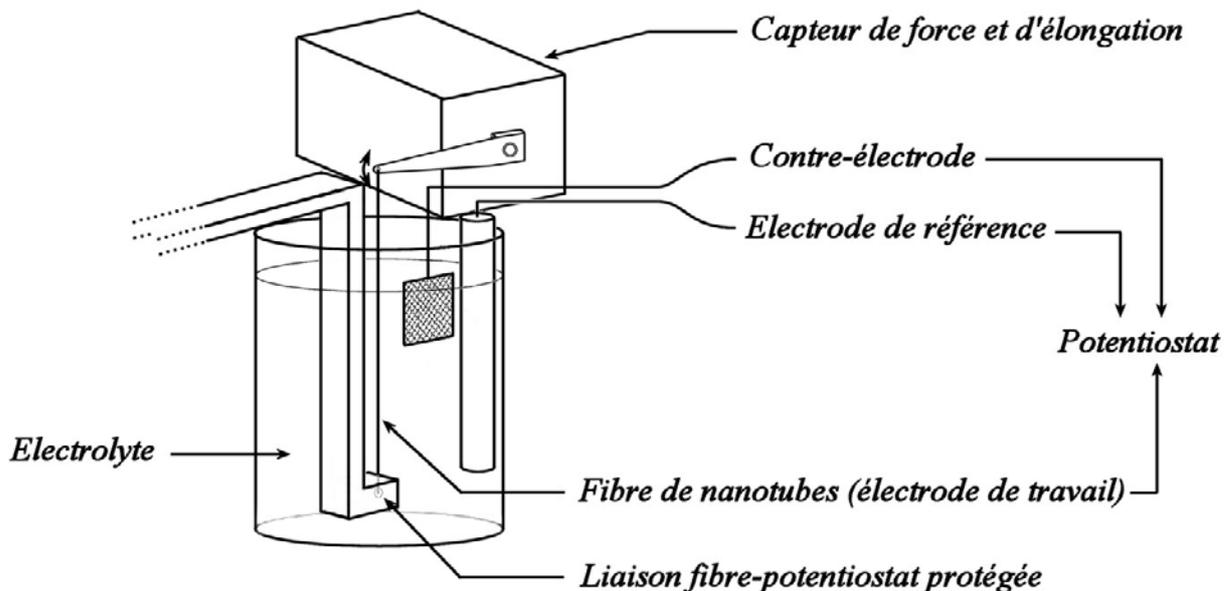


Figure IV-42 – Dispositif expérimental mis en œuvre pour la caractérisation des propriétés électromécaniques des fibres de nanotubes de carbone.

Les fibres sont fixées en partie haute à l'aide d'une colle cyanoacrylate au bras levier d'un capteur de force et de déplacement (Aurora Scientific Inc. - modèle 300B). Le capteur est lui-même relié à un PC pour acquérir en temps réel la force appliquée sur le bras à elongation constante, on parle de test isométrique, ou le déplacement du bras à force constante, et on parle alors de test isotonique. La partie basse de la fibre est fixée à un support en résine au sein duquel un fil de cuivre de section 1 mm^2 , relié au potentiostat (Autolab – Eco Chemie), a été incorporé. Une soudure à l'étain entre ce fil et la fibre est réalisée pour assurer le contact électrique entre les deux parties. Pour que l'étain n'induisse pas de réaction électrochimique qui pourrait perturber l'expérience, la soudure est recouverte de colle cyanoacrylate, l'isolant ainsi de la solution électrolyte.

La procédure expérimentale consiste ensuite à appliquer à la fibre un potentiel périodique en créneau à l'aide du potentiostat, et à mesurer sa réponse isométrique ou isotonique grâce au capteur. Enfin, pour connaître la contrainte générée par la fibre et son elongation durant l'expérience, il est nécessaire de mesurer sa section ainsi que la longueur immergée dans la solution électrolyte. Le calcul de la section se fait en microscopie optique à réflexion sur des coupes transversales de fibre et en analysant les images obtenues à l'aide d'un logiciel d'imagerie numérique (Scion).

IV.6.2 Détails expérimentaux

Les fibres utilisées sont filées à partir d'une suspension de nanotubes monoparois arc électrique (Nanoledge) à 0.7 %_{wt} NT et 1.2 %_{wt} SDS, homogénéisée pendant 45 min aux ultrasons à $P = 20 \text{ W}$. Etant donné la quantité conséquente de fibres que nécessite l'étude, nous avons employé le montage linéaire décrit au paragraphe III.4. Les suspensions sont injectées à un débit de 10 ml/h au travers d'un ensemble aiguille+buse dans un tube en verre de diamètre 1 cm parcouru par un flux de PVA (Aldrich 72000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 5 %_{wt} dans l'eau et dont le débit est de 16 ml/min. La longue pré fibre obtenue est acheminée dans un bain d'eau pure afin qu'elle soit débarrassée de l'excès de PVA, puis séchée dans l'air à température ambiante pour former une fibre. Cette fibre est ensuite traitée thermiquement à 1000 °C sous argon pour éliminer tout composant organique.

Comme nous l'avons mentionné au tout début du paragraphe, des fibres de nanotubes de carbone multiparois ont aussi été formulées. Une suspension à 1 %_{wt} NT (Atofina) et 1.2 %_{wt} SDS, homogénéisée pendant 1 h aux ultrasons ($P = 20 \text{ W}$), a ainsi été filée dans les mêmes conditions

que pour les nanotubes monoparoi. Seule la masse molaire du PVA utilisé diffère. Elle est de 150000 g.mol⁻¹ ici. Après rinçage et séchage, certaines de ces fibres ont été étirées dans un mélange eau/acétone 50/50 en volume pour améliorer l'orientation des nanotubes. Enfin, le même traitement thermique que dans le cas des monoparoi a été appliqué pour éliminer les espèces organiques.

Les expériences permettant de caractériser les propriétés électromécaniques des fibres sont réalisées à l'aide du dispositif présenté dans le paragraphe précédent. La solution électrolyte est une solution de NaCl à 0.1 M. L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl. Le logiciel contrôlant le potentiostat permet, avant ou après chaque expérience, de faire de la voltamétrie cyclique, ce qui va nous aider à définir des limites dans le potentiel à appliquer et nous permettre d'accéder aussi à la capacitance électrochimique des fibres. Pour rappel, la capacitance d'un système peut se définir comme sa capacité à accumuler des charges électriques, et dépend fortement de la surface accessible aux ions en solution. Mesurer la capacitance des fibres permet donc d'avoir une idée de l'accessibilité à la surface des nanotubes.

IV.6.3 Résultats

Cette section est découpée en deux sous-paragraphe. Le premier concerne l'étude des fibres de nanotubes monoparoi, alors que le second traite de celle des fibres de nanotubes multiparoi.

Fibres de nanotubes monoparoi

Dans un premier temps, il est nécessaire de définir les limites du potentiel que l'on va appliquer aux fibres. Ce point est essentiel pour s'affranchir de réactions électrochimiques qui pourraient libérer des gaz en solution et avoir un effet pneumatique sur la fibre. Pour ce faire, nous avons acquis le voltamogramme cyclique (CV) d'une fibre entre -2 et 2 V ainsi que le déplacement du bras du capteur en fonction du potentiel appliqué à la fibre, entre -1.5 et 1.5 V. Les résultats sont exposés respectivement aux figures IV-43 et IV-44 suivantes.

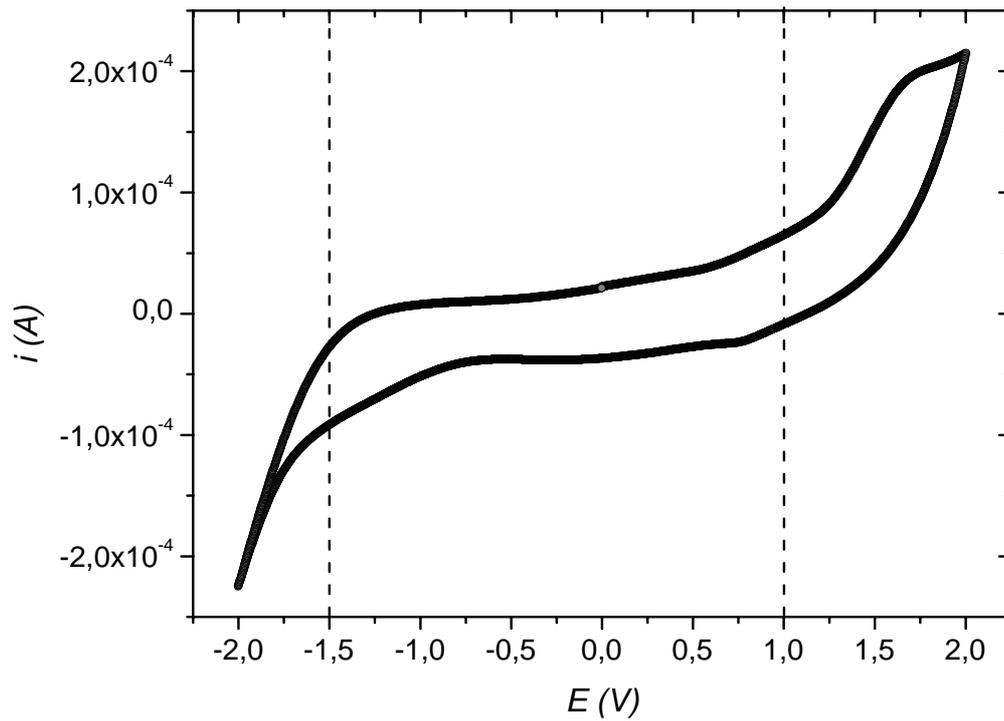


Figure IV-43 – CV d'une fibre de nanotubes monoparoi dans une solution aqueuse à 0.1 M de NaCl. Vitesse de balayage (scan rate SR) SR = 50 mV/s. Réf. Ag/AgCl.

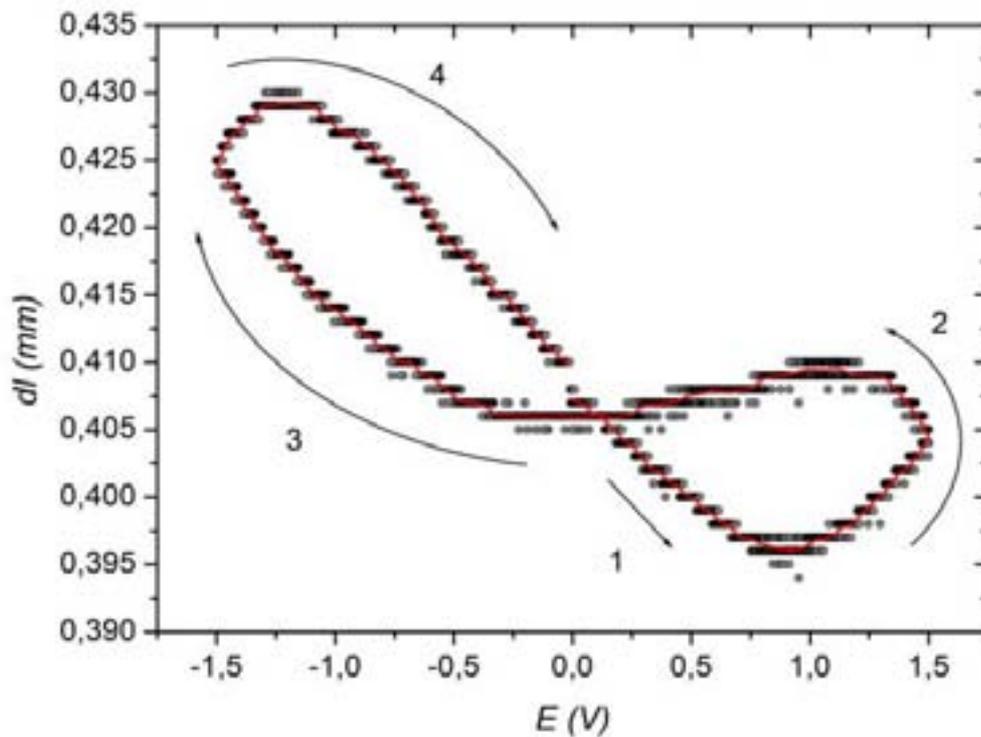


Figure IV-44 – Evolution du déplacement dl du bras du capteur en fonction du potentiel appliqué à la fibre, dans 0.1 M NaCl à SR = 50 mV/s et pour une précontrainte de 6.4 MPa. Les flèches et les numéros indiquent le sens dans lequel le potentiel a été appliqué, en partant de 0 V.

Le CV de la figure IV-43 montre que des réactions électrochimiques se produisent sur la fibre en deçà et au-delà de certains potentiels. Lorsque le potentiel approche -2 V par exemple, on peut en effet constater une nette augmentation de courant qui est due à la réaction d'électrolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$. Cette réaction produit de l'hydrogène gazeux dont les bulles peuvent induire un phénomène pneumatique que nous cherchons à éviter. Il est donc nécessaire de ne pas atteindre de tels potentiels. De plus, si l'on porte attention à la figure IV-44, on constate que la fibre s'allonge et se contracte au maximum de ses possibilités entre environ -1.3 V et 0.9 V. Pour explorer les propriétés électromécaniques des fibres de nanotubes de carbone, et compte tenu que chaque fibre peut présenter des bornes légèrement différentes dans la limite de ± 0.1 V par rapport aux limites que nous venons d'annoncer, nous avons donc limité la fenêtre de potentiel appliqué à $[-1.5 \text{ V} / +1.0 \text{ V}]$ (/ Ag/AgCl).

Avant d'appliquer un potentiel périodique et de mesurer la réponse des fibres, chaque fibre est prétendue à une certaine contrainte σ^* à l'aide du bras mobile du capteur. Nous mesurons ainsi, pour chaque précontrainte appliquée, la contrainte générée par la fibre de même que l'allongement qu'elle développe. La réponse caractéristique d'une fibre en test isométrique est exposée à la figure IV-45 et celle en test isotonique à la figure IV-46.

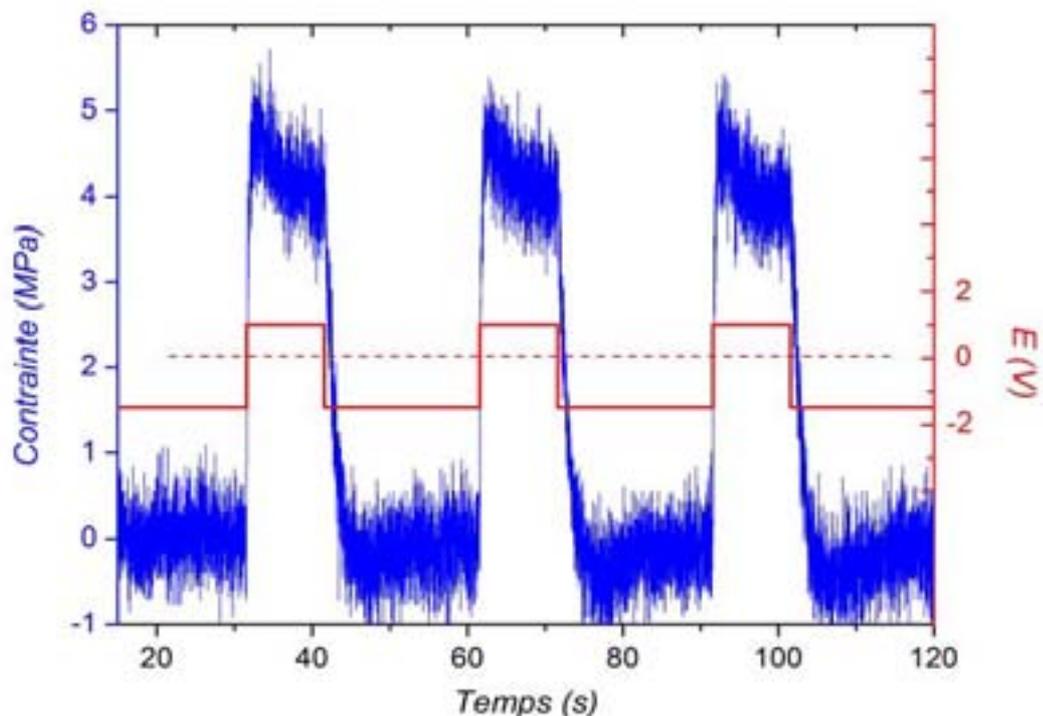


Figure IV-45 – Contrainte générée par une fibre de nanotubes monoparoi en réponse à l'application d'un potentiel périodique dans une solution aqueuse à 0.1 M NaCl . Ref. Ag/AgCl. Précontrainte $\sigma^* = 16.2 \text{ MPa}$.

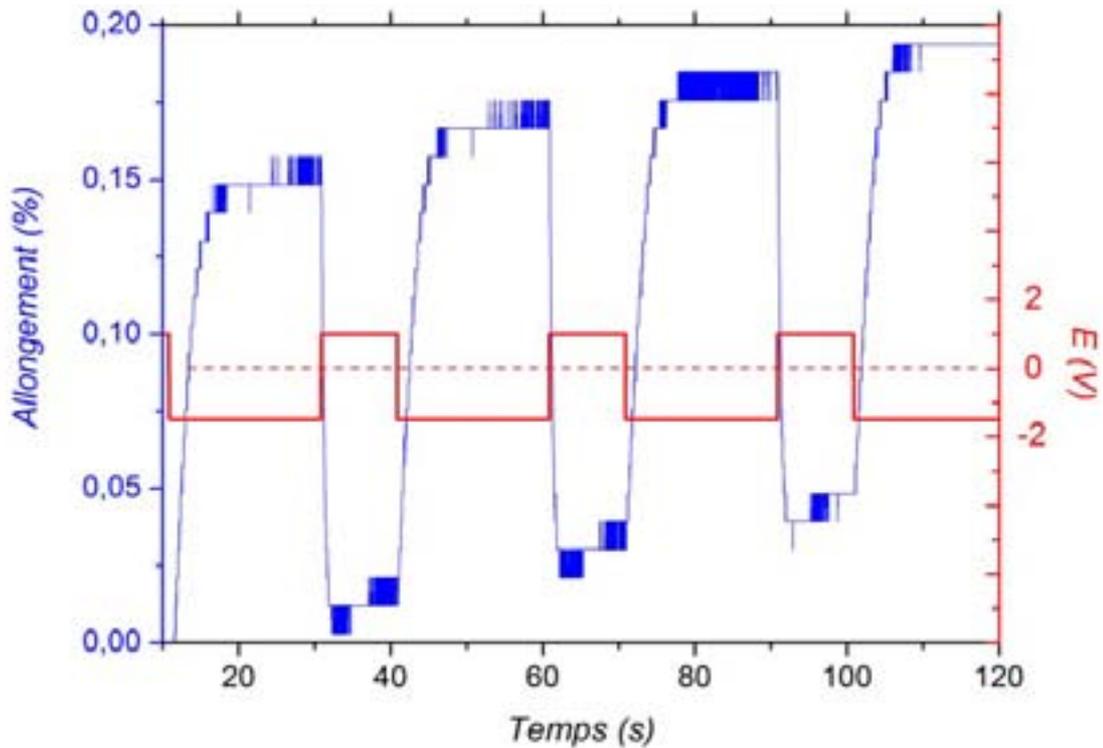


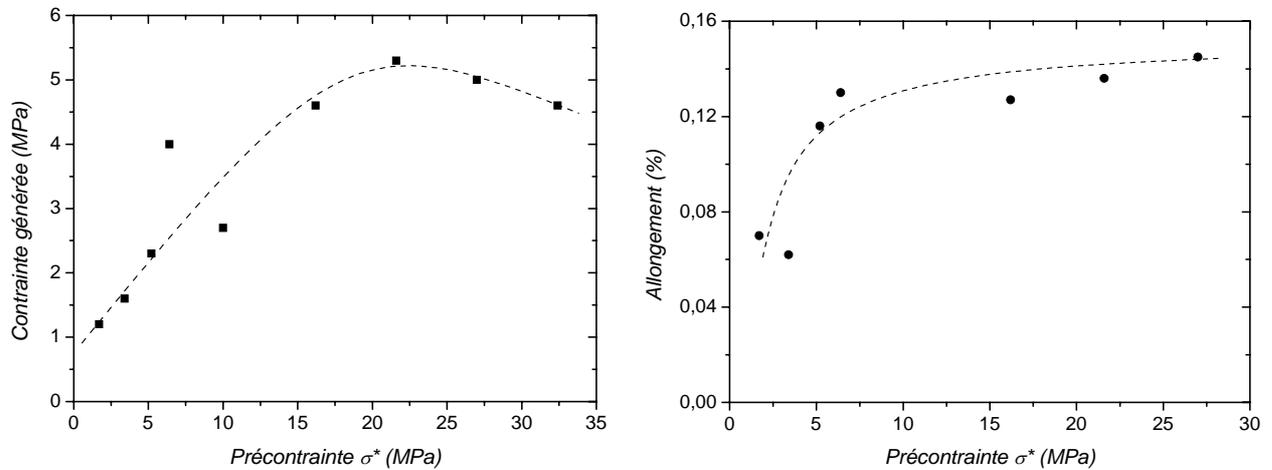
Figure IV-46 – Allongement développé par une fibre de nanotubes monoparoi en réponse à l'application d'un potentiel périodique dans une solution aqueuse à 0.1 M NaCl. Ref. Ag/AgCl. Précontrainte $\sigma^* = 27.0$ MPa.

De ces différentes courbes, nous extrayons les résultats suivants :

<i>Précontrainte σ^* (MPa)</i>	<i>Contrainte max. générée (MPa)</i>	<i>Allongement max. développé (%)</i>
1.7	1.2	0.070
3.4	1.6	0.062
5.2	2.3	0.116
6.4	4.0	0.130
10.0	2.7	
16.2	4.6	0.127
21.6	5.3	0.136
27.0	5.0	0.145
32.4	4.6	

Tableau IV-47 – Evolution de la contrainte maximale générée et de l'allongement maximal développé par les fibres en fonction de la précontrainte qui leur est appliquée.

Pour identifier plus clairement l'évolution de la réponse des fibres, ces résultats sont reportés sur les figures IV-48_a et IV-48_b suivantes :



Figures IV-48a et b – Evolution de la contrainte générée et de l'allongement développé par une fibre de nanotubes de carbone monoparoi entre -1.5 et + 1.0 V en fonction de la précontrainte appliquée, dans une solution aqueuse à 0.1 M NaCl. Les courbes en traits pointillés sont des guides pour l'œil.

Nous observons tout d'abord que, quelque soit la précontrainte appliquée, les fibres de nanotubes monoparoi génèrent une contrainte supérieure à 1 MPa et développent des allongements supérieurs à 0.06 %. Même à faible précontrainte, les fibres présentent donc une réponse qui peut dépasser largement celle des papiers de nanotubes. En augmentant σ^* , la contrainte générée augmente jusqu'à 5.3 MPa pour $\sigma^* = 21.6$ MPa puis diminue légèrement au-delà. L'allongement développé, quant à lui, augmente continûment jusqu'à 0.145 % pour $\sigma^* = 27$ MPa. Il est à noter que ces valeurs correspondent à des moyennes réalisées sur au moins cinq fibres à chaque fois, mais qu'individuellement il peut arriver d'obtenir une contrainte proche de 7 MPa (soit 10 fois plus que les meilleures valeurs pour les papiers de nanotubes) pour un allongement de 0.2 %.

Toutes ces fibres ont été soumises à des tests de voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage en potentiel pour déterminer leur capacitance C. Un exemple de la détermination de C pour une fibre de nanotubes monoparoi est donné à la figure IV-49.

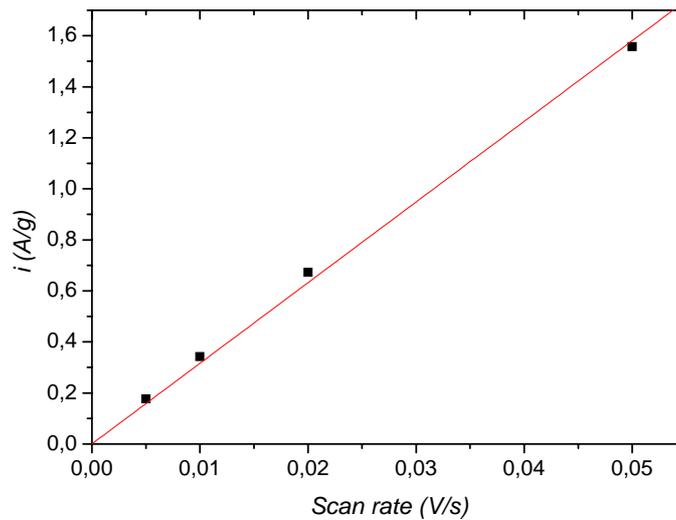


Figure IV-49 – Variation du courant capacitif massique pour une fibre de nanotubes monoparoi à $E = 0$ V en fonction de la vitesse de balayage du potentiel, dans une solution aqueuse à 0.1 M NaCl. La densité de la fibre est estimée à 1.3 g.cm^{-3} . Sa capacitance est égale à la pente de la droite. Ici, $C = 31.6 \text{ F/g}$.

La capacitance mesurée à 0 V pour chaque fibre varie entre environ 20 et 30 F/g, ce qui est d'un tiers à deux fois supérieur aux valeurs rapportées ^[Baughman] pour les papiers de nanotubes de haute qualité en solution aqueuse (NaCl 1M). En analysant la variation de la capacitance en fonction du potentiel rapportée sur la figure IV-50 suivante, nous observons un minimum situé à environ $E = 0.4$ V. Ce minimum correspond au point de zéro charge (pzc), c'est-à-dire au potentiel pour lequel la surface des nanotubes est neutre ^[Bard]. Notons qu'il ne correspond pas à la déformation minimale des fibres observée à 0.9 V (cf. figure IV-44). Cela confirme le constat déjà effectué pour les papiers de nanotubes ^[Baughman], à savoir que l'effet d'actionneur est dû à un changement de la taille des orbitales des atomes de carbone en réponse à une injection d'électrons ou de trous, ainsi qu'au stress mécanique induit par les répulsions électrostatiques de la double couche électrique à la surface des nanotubes. Si les effets électrostatiques dominaient au sein des nanotubes, la fibre aurait en effet une longueur minimale au pzc, et une injection de charges positives ou négatives conduirait à une elongation à peu près équivalente de la fibre. Ici, ce n'est pas le cas, la fibre est à sa taille minimale à $E = 0.9$ V, bien après le pzc situé à 0.4 V.

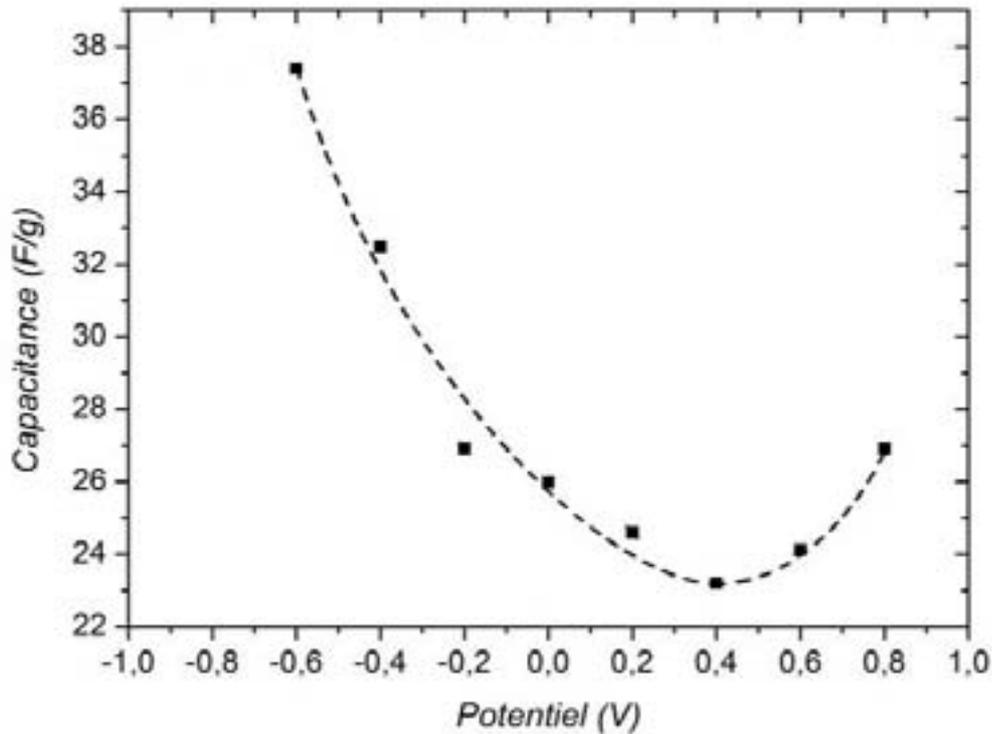


Figure IV-50 – Evolution de la capacitance d'une fibre de nanotubes monoparoi en fonction du potentiel (/Ag/AgCl). La courbe en pointillé est un guide pour l'œil.

Bien que ce ne soit pas avec les mêmes fibres, des essais préliminaires ont été conduits pour étudier l'influence de la porosité des fibres sur leur réponse électromécanique. Pour ce faire, des recuits partiels ont été effectués dans les mêmes conditions que les traitements thermiques sous argon présentés au début du chapitre IV, mais jusqu'à 400 °C seulement. Ceci se révèle suffisant pour atteindre des conductivités permettant aux fibres d'être utilisées comme électrode, mais insuffisant pour éliminer totalement le PVA ou du moins les produits issus de sa décomposition thermique. Les fibres utilisées proviennent d'une suspension de nanotubes monoparoi produits par ablation laser (Rice Univ.) à 0.5 %_{wt} NT et 1.2 %_{wt} SDS, homogénéisée aux ultrasons pendant 30 min à 20 W, et filée dans les mêmes conditions que les fibres de nanotubes arc électrique. Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau IV-51 suivant :

Type de fibre	Capacitance (F/g)	Précontrainte (MPa)	Contrainte générée (MPa)
Recuite à 1000 °C	11.2	6.0	3.1
		39.6	6.3
Recuite à 400 °C	0.02	5.2	0.2
		25.5	0.3

Tableau IV-51 – Réponses électromécaniques (entre -1 et +1 V dans 0.1 M NaCl) et résultats de capacitance pour des fibres de nanotubes monoparoi ablation laser recuites à 400 °C ou à 1000 °C sous argon.

Le tableau IV-51 montre clairement que lorsqu'une fibre est recuite partiellement, sa capacitance chute drastiquement d'un facteur supérieur à 500, et que la contrainte qu'elle génère en réponse à une sollicitation électrique de 2 V pic à pic diminue elle aussi d'un facteur 15 à 20. Bien que la capacitance soit très faible dans le cas d'un recuit à 400 °C, la réponse électromécanique d'une telle fibre reste comparable à celle d'un papier de nanotubes de capacitance pourtant 1000 fois plus élevée.

Fibres de nanotubes multiparois

La préparation des fibres de nanotubes multiparois est décrite dans les détails expérimentaux au début du paragraphe. Pour les fibres de nanotubes multiparois, nous avons limité la fenêtre de potentiel appliqué à [-1 V / + 1 V]. Le CV d'une fibre de nanotubes multiparois entre -2 et +2 V est indiqué à la figure IV-52 suivante :

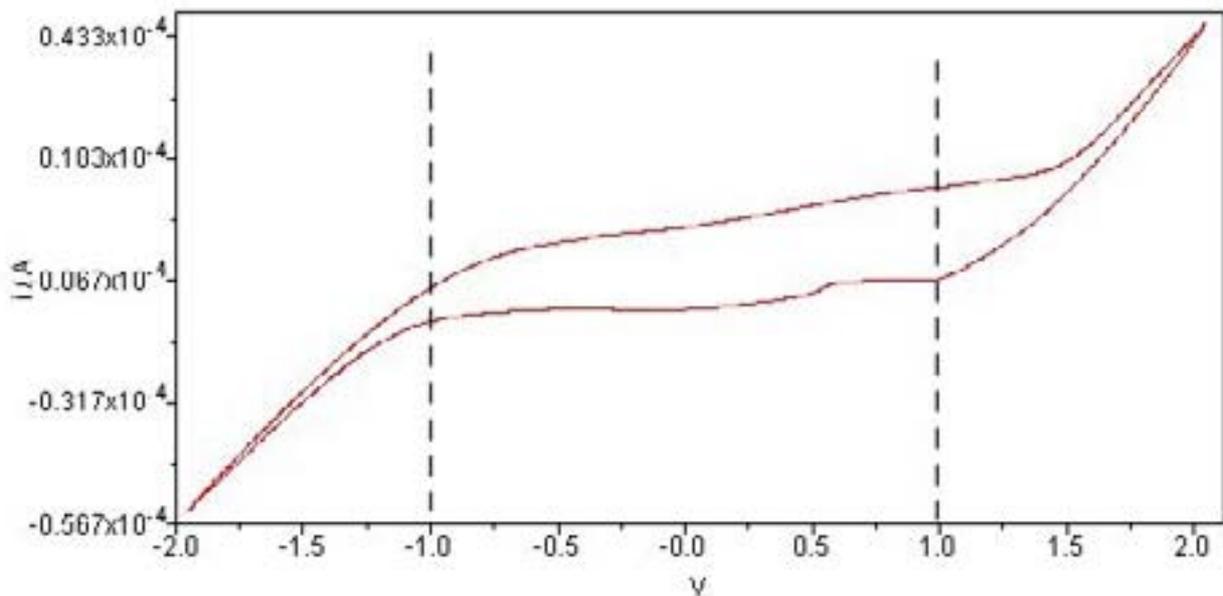


Figure IV-52 – CV d'une fibre de nanotubes multiparois dans une solution aqueuse à 0.1 M de NaCl. Vitesse de balayage SR = 50 mV/s. Réf. Ag/AgCl.

En faisant de tels voltammogrammes cycliques mais à différentes vitesses de balayage en potentiel, nous avons été en mesure de déterminer la capacitance des fibres. Il s'avère qu'elle se situe entre 5 et 8 F/g à $E = 0$ V, avec une moyenne de 6.8 F/g. La capacitance de fibres de nanotubes multiparois est donc de trois à quatre fois inférieure à celle de fibres de nanotubes monoparois.

Comme pour les fibres de nanotubes monoparois, chaque fibre de nanotubes multiparois est précontrainte avant le début de l'expérience. Nous rapportons ainsi les résultats obtenus dans le tableau IV-53 suivant :

<i>Taux d'étirement</i>	<i>Précontrainte σ^* (MPa)</i>	<i>Contrainte générée (MPa)</i>
<i>50 %</i>	<i>4.5</i>	<i>0.14</i>
<i>150 %</i>	<i>4.2</i>	<i>0.28</i>
<i>180 %</i>	<i>5.0</i>	<i>0.47</i>
<i>150 %</i>	<i>25.1</i>	<i>0.48</i>
<i>180 %</i>	<i>25.0</i>	<i>0.55</i>
<i>200 %</i>	<i>21.0</i>	<i>0.57</i>

Tableau IV-53 – Evolution de la contrainte générée par des fibres de nanotubes multiparois en fonction de leur taux d'étirement et de la précontrainte qu'on leur applique. Potentiel appliqué : ± 1 V par rapport à Ag/AgCl dans 0.1 M NaCl.

Nous le développerons dans la discussion qui va suivre, mais il est d'ores et déjà très intéressant de noter que les fibres de nanotubes multiparois engendrent une réponse mécanique lorsqu'elles sont sollicitées par une injection de charge. La contrainte générée reste faible par rapport à celle de fibres de monoparois, mais est tout de même du même ordre que la réponse de papiers de nanotubes. Le tableau IV-53 ci-dessus nous permet de faire deux observations supplémentaires : à précontrainte égale, une augmentation du taux d'étirement de 50 à 180 % permet de multiplier par trois la contrainte générée. Celle-ci passe ainsi de 0.14 à 0.47 MPa, ce qui dépasse la contrainte maximale développable par un muscle humain. A taux d'étirement égal, une augmentation d'un facteur 5-6 de la précontrainte permet d'augmenter la contrainte générée, mais dans une bien moindre mesure que celle induite par l'augmentation du taux d'étirement. A 150 % d'étirement par exemple, la multiplication par 6 de la précontrainte induit une augmentation par 1.7 de la contrainte générée qui passe de 0.28 à 0.48 MPa. A 180 % d'étirement, la contrainte générée est multipliée par 1.2, passant ainsi de 0.47 à 0.55 MPa lorsque σ^* passe de 5 à 25 MPa.

IV.6.4 Discussion

Les résultats que nous venons d'exposer révèlent au moins trois aspects majeurs pour le contrôle des propriétés d'actionneurs des matériaux macroscopiques à base de nanotubes. L'étendue de l'interface nanotube-électrolyte tout d'abord, caractérisée en partie par la capacitance du système, se révèle être un paramètre essentiel dans la réponse électromécanique

des nanotubes à une injection de charges. Une fibre de nanotubes monoparoi produits par ablation laser voit en effet chuter la contrainte qu'elle génère d'un facteur 15 à 20 quand sa capacitance passe de 11.2 à 0.02 F/g. Ceci est dû au fait que les charges injectées dans les nanotubes migrent là où elles peuvent être compensées, à savoir à l'interface avec l'électrolyte. L'expansion ou la contraction des liaisons C-C n'a ainsi principalement lieu qu'à cette interface, et une diminution de sa surface résulte en une diminution de la réponse globale de la fibre.

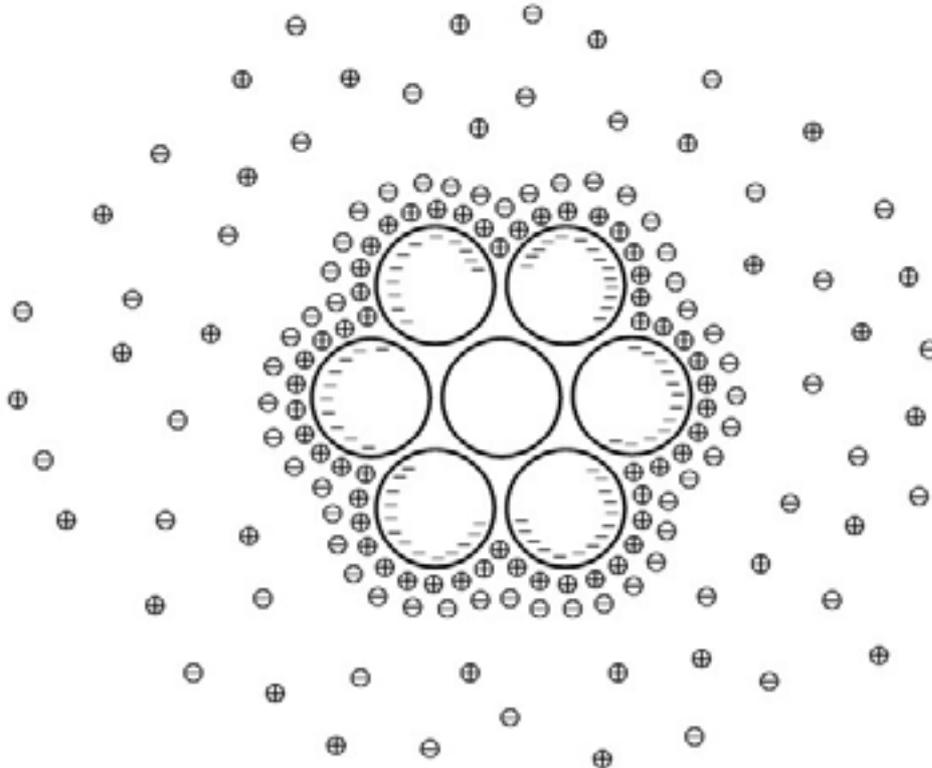


Figure IV-54 – Représentation schématique d'un fagot de nanotubes monoparoi auquel on applique un potentiel négatif. Les charges négatives migrent vers l'interface nanotube-électrolyte où elles sont compensées par les ions positifs en solution.

Les différents résultats que nous venons de présenter illustrent toutefois aussi assez clairement l'intérêt d'utiliser un matériau dans lequel les nanotubes sont orientés. Bien que la réponse électromécanique des nanotubes à une injection de charges soit un phénomène de surface, la forte anisotropie des nanotubes impose de diriger l'énergie dans une direction privilégiée, qui est celle de leur axe principal. Les fibres de nanotubes monoparoi, dont la formulation confère aux nanotubes une orientation privilégiée, génèrent ainsi une contrainte environ un ordre de grandeur plus élevée que celle de papiers dans lesquels les nanotubes sont désorientés.

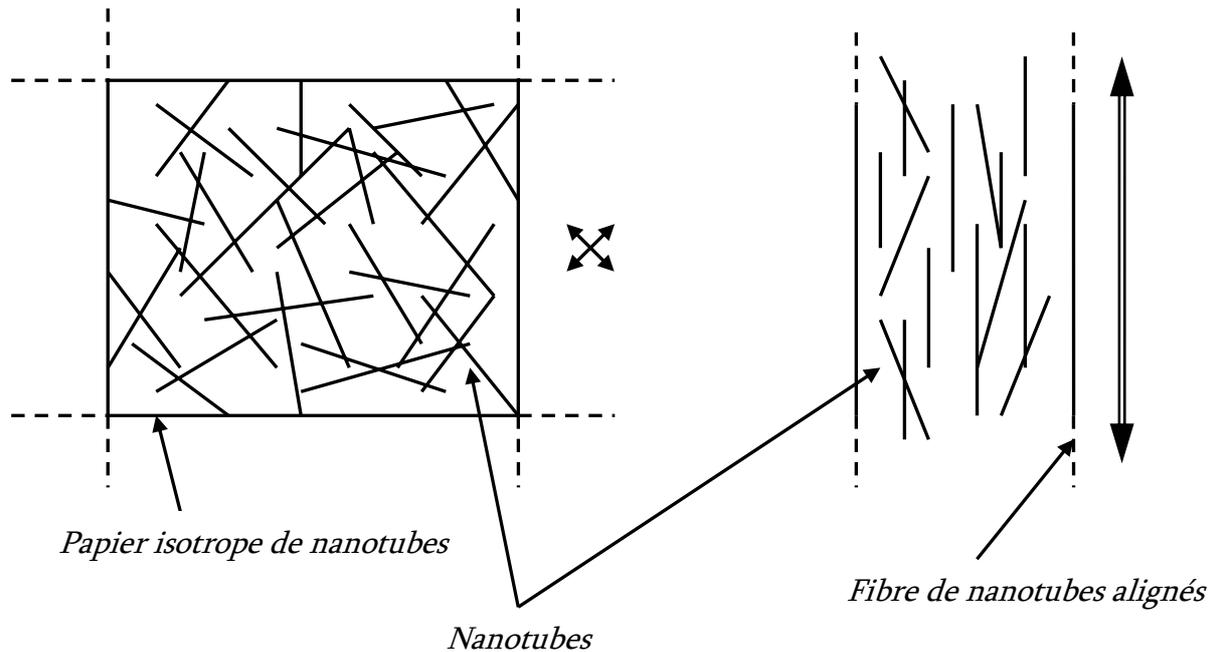


Figure IV-55 – Représentation schématique de l'orientation des nanotubes dans les papiers et les fibres et de son influence sur l'amplitude de la réponse électromécanique des matériaux. La taille et la direction des flèches symbolisent l'amplitude et la direction de la réponse.

Enfin, en faisant évoluer la précontrainte de 1.7 à 32.4 MPa, c'est-à-dire en la multipliant par 15 environ, on constate une nette amélioration de la contrainte générée et de l'allongement développé par des fibres de nanotubes monoparoi. La contrainte générée atteint un maximum de 5.3 MPa pour 22 MPa de précontrainte, ce qui est environ 18 fois plus élevé que la réponse maximale d'un muscle humain. L'allongement développé augmente quant à lui continûment avec σ^* jusqu'à 0.145 %, ce qui reste faible par rapport aux muscles humains mais double tout de même les performances des papiers de nanotubes. Ces résultats montrent donc de façon assez nette que les propriétés électromécaniques des matériaux à base de nanotubes de carbone peuvent être gérées via un contrôle de la précontrainte qui leur est appliquée. Cette charge mécanique auxquelles on soumet les fibres durant les expériences optimise probablement le transfert de la contrainte générée de nanotube à nanotube ainsi que le transfert de déformation.

Pour une fibre de 10 cm de long, un allongement de 0.15 % correspond à une élongation longitudinale de 150 μm . Bien que de performances égales avec certains actionneurs translateurs sur le marché, les fibres de nanotubes de carbone possèdent une densité bien plus faible que la plupart d'entre eux, ce qui pourrait les rendre attractives vis-à-vis d'applications en aérospatiale par exemple où tout gain de masse est recherché. Un autre aspect intéressant des fibres de nanotubes réside dans leur forme et la possibilité de les utiliser dans d'autres configurations. En

effet, ces 0.15 % d'élongation peuvent être utilisés pour effectuer des déplacements non longitudinaux d'amplitude supérieure aux 150 μm obtenus dans une configuration classique linéaire. Pour illustrer cela, nous avons enduit à chaud avec un polymère un côté de fibre de nanotubes monoparoi selon le schéma de la figure IV-56 suivante qui montre une structure « bilame » :

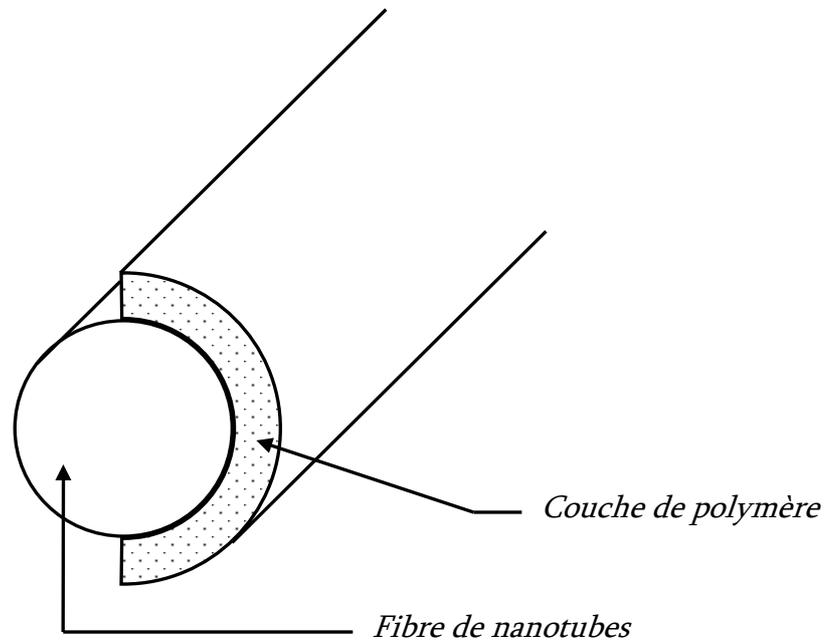


Figure IV-56 – Schéma d'une fibre de nanotubes type « bilame » recouverte d'une couche de polymère sur la moitié de sa surface.

En refroidissant le polymère durcit et empêche tout un côté de la fibre de se déformer lorsqu'on lui applique un potentiel périodique dans une solution électrolytique. Le résultat est un déplacement d'environ 1 cm en bout de fibre, comme illustré par ces photos :



Figure IV-57 – Réponse électromécanique d'une fibre de nanotubes de carbone monoparoi dans 1 M NaCl en réponse à un potentiel périodique de 2 V pic à pic et de fréquence 1 Hz. La fibre est enduite sur la moitié de sa surface de polymère qui induit un déplacement de 1 cm environ au bout de la fibre.

A l'aide de configurations différentes, les fibres de nanotubes de carbone laissent donc envisager des mouvements autres que celui de translation pure et avec des amplitudes de déformations significativement plus importantes.

Enfin, un résultat important de ce travail concerne la première mise en évidence de la réponse électromécanique de nanotubes multiparois. De façon similaire au comportement de fibres de monoparoi, les propriétés électromécaniques de fibres de nanotubes multiparois sont significativement influencées par la précontrainte à laquelle on soumet les fibres. Cette étude montre toutefois aussi que ces propriétés sont plus fortement influencées par l'orientation des nanotubes au sein des fibres, ce qui confirme l'intérêt d'utiliser un matériau dans lequel les nanotubes sont orientés. Une des perspectives de ce travail est de poursuivre l'étude par des tests isotoniques afin d'obtenir des informations sur la capacité des nanotubes multiparois à se déformer sous injection de charges. La réponse des fibres de multiparois reste faible par rapport à celle de monoparoi, mais peut probablement s'expliquer par une capacitance plus faible ainsi que par la différence fondamentale de structure entre les deux types de nanotubes. Il est en effet probable que seule la paroi externe des nanotubes multiparois soit active électromécaniquement, celle-ci étant la seule à pouvoir être en contact avec les ions de la solution électrolytique. Or cette paroi externe subit les interactions de Van der Waals des parois internes, et il se peut que ces interactions jouent en la défaveur de son élongation ou de sa contraction lorsqu'un potentiel est appliqué.

Nous concluons ce paragraphe avec l'obtention de ces résultats encourageants et l'idée très attrayante d'avoir à poursuivre l'étude : tout d'abord pour mieux comprendre les phénomènes se déroulant dans de tels systèmes, mais aussi pour optimiser les propriétés électromécaniques des différentes fibres et en faire des candidates sérieuses pour des applications robotiques par exemple. D'après les résultats que nous avons obtenus et les observations que nous avons réalisées, une des voies vers l'actionneur à base de nanotubes optimal serait d'avoir des fibres de grande porosité, et composées de nanotubes isolés, droits et alignés le long de l'axe de la fibre. En connexion avec le paragraphe IV.5.4, il serait aussi souhaitable d'étudier l'influence de la longueur des nanotubes. Il est probable que des nanotubes plus longs engendrent de meilleures réponses pour les fibres car induisant moins de contacts par lesquels la contrainte générée doit être transférée et donc peut être moins de pertes.

IV.7 Insertion de polymères conducteurs au sein des fibres par voie électrochimique

IV.7.1 Détails expérimentaux

En alternative à la voie explorée aux paragraphes II.2.3, III.2.2 et III.3.2, nous proposons ici d'incorporer des polymères conducteurs au sein des fibres par voie électrochimique. Les fibres utilisées sont filées à partir de suspensions de nanotubes monoparoi ou multiparois, stabilisés par du SDS, et dont la formulation est présentée dans le tableau IV-58 suivant.

<i>Dispersant</i>	<i>Nanotubes monoparoi</i>			<i>Nanotubes multiparois</i>	
	<i>Hipco bruts</i>	<i>Hipco purifiés</i>	<i>Arc électrique</i>		
<i>SDS</i>	<i>C</i>	<i>0.3 / 1</i>	<i>0.2 / 0.8</i>	<i>0.7 / 1.2</i>	<i>0.6 / 1.2</i>
	<i>S</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>	<i>30 min – 20 W</i>

C = concentration (%_{wt}), x/y signifie x %_{wt} de NTs et y %_{wt} de dispersant ; S = taux d'ultrasons.

Tableau IV-58 – Formulation des différentes suspensions utilisées pour le filage des fibres à infiltrer par voie électrochimique. NTs monoparoi : Hipco (Carbon Nanotech Inc., lot#R0217) ; Arc électrique (Nanoledge). NTs multiparois : CVD (Atofina).

Les suspensions sont injectées à un débit de 50 ml/h à travers l'ensemble aiguille+buse placé à 2 cm du centre du bain coagulant. Ce dernier est composé de PVA (Aldrich 150000 g/mol) à 5 %_{wt} dans l'eau et tourne à une vitesse de 100 trs/min. Les préfibres obtenues sont lavés dans deux bains d'eau successifs pour éliminer l'excès de PVA, puis séchées pour former des fibres. Les fibres sont ensuite traitées thermiquement à 1000 °C sous argon pour éliminer totalement les espèces organiques, autorisant ainsi un meilleur accès à la surface des nanotubes et réduisant significativement leur résistivité électrique.

Pour incorporer des polymères conducteurs au sein de ces fibres recuites, deux approches sont ensuite possibles. Toutes les deux impliquent l'utilisation des fibres comme électrode de travail, de sorte qu'il est possible de dresser le schéma général suivant :

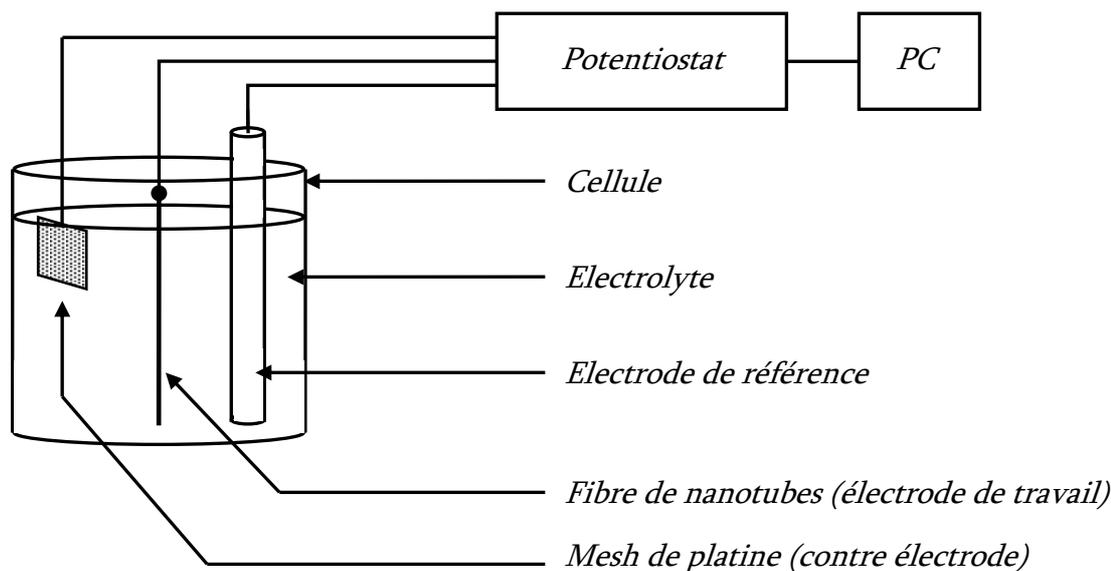


Figure IV-59 – Schéma du dispositif expérimental employé pour l'insertion par voie électrochimique de polymères conducteurs au sein des fibres.

La première approche consiste à faire de la voltamétrie cyclique dans une solution de polymère conducteur, en espérant que les cycles successifs aient une influence sur la diffusion du polymère dans les pores accessibles de la fibre. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser du PMAS dont une description est donnée au paragraphe II.2.3. Il présente l'avantage d'être soluble en milieu aqueux, mais aussi d'être chargé au niveau de ses groupements acide sulfonique SO_3H de sorte qu'on puisse peut être le voir interagir avec la surface chargée des nanotubes. La solution électrolyte consiste ainsi en une solution aqueuse de PMAS à 1 %_{wt} et de HCl à 0.1 M, cet acide permettant d'améliorer les réponses électrochimiques du polymère. L'expérience consiste ensuite à faire dix cycles entre -0.6 et 0.8 V par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl – BAS Instruments ref. MF-2052 #RE-5B), à laisser le système au repos pendant 30 min, puis à appliquer à nouveau dix cycles. La fréquence de balayage (scan rate = SR) est fixée à 50 mV/s. Après un rinçage à l'eau pour éliminer les excès de polymère, la fibre est laissée à sécher à température ambiante pendant 2 h. La caractérisation de la présence de PMAS au sein de ces fibres repose enfin sur l'étude de leur réponse électrochimique dans une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0.1 M.

Plutôt que d'essayer d'infiltrer directement des chaînes de polymère conducteur au sein des fibres, la deuxième approche que nous proposons consiste à plonger une fibre dans une solution du monomère du PMAS, le MAS (cf. II.2.3), puis à polymériser in-situ ce monomère en effectuant 6 cycles entre 0 et 1.3 V à 50 mV/s. Le MAS ne se dissout pas dans des conditions trop

acides. Des travaux antérieurs à l'IPRI ont toutefois démontré que la polymérisation est optimisée pour des pH compris entre 3 et 4 [Guo 2000]. La solution utilisée est donc préparée selon le protocole suivant : dans une solution aqueuse à 0.5 M d'ammoniaque NH_4OH sont ajoutés 0.5 M de MAS. Quelques gouttes d'HCl à 37 %_wt dans l'eau sont ensuite ajoutées pour atteindre un pH d'environ 3.5. Après les six cycles et un rinçage dans l'eau pure pour éliminer tout excès de monomère ou de polymère, les fibres sont finalement laissées à sécher dans l'air pendant 2 h. Là encore, l'étude de la réponse électrochimique des fibres dans une solution d'HCl à 0.1 M permettra de caractériser la présence du PMAS. La polymérisation du monomère ayant lieu vers 0.7 V (/ Ag/AgCl), il est aussi possible de se placer à potentiel constant légèrement au-delà de cette valeur pour imprégner la fibre. Un protocole expérimental typique consiste à appliquer un potentiel de 0.8 V à la fibre pendant une minute, à laisser la fibre au repos dans la solution pendant deux à trois minutes, puis à appliquer à nouveau 0.8 V pendant une minute. Après quelques minutes de latence, la fibre est ensuite rincée et séchée comme décrit plus haut. Sur des surfaces autres que des fibres et où l'on peut observer de visu la polymérisation du monomère (transparent en solution alors que le PMAS est jaune foncé et absorbe fortement la lumière), nous avons constaté que des tensions supérieures à 0.9 V permettent d'accélérer la polymérisation, mais que la couche de polymère est beaucoup moins stable et à tendance à se séparer de l'électrode. Afin d'optimiser au mieux l'incorporation de polymère conducteur au sein des fibres, nous avons par conséquent choisi de fixer le potentiel à 0.8 V.

IV.7.2 Résultats

La première étape consiste à étudier la réponse électrochimique du PMAS pour être en mesure, par la suite, de caractériser sa présence au sein des fibres. Une solution à 1 %_wt PMAS + 0.1 M HCl est donc dans un premier temps mise en place dans la cellule, l'électrode de travail étant une électrode en carbone vitreux, inerte chimiquement vis-à-vis du milieu. Le voltamogramme cyclique (CV) obtenu entre -0.6 et 0.8 V est présenté à la figure IV-60 suivante :

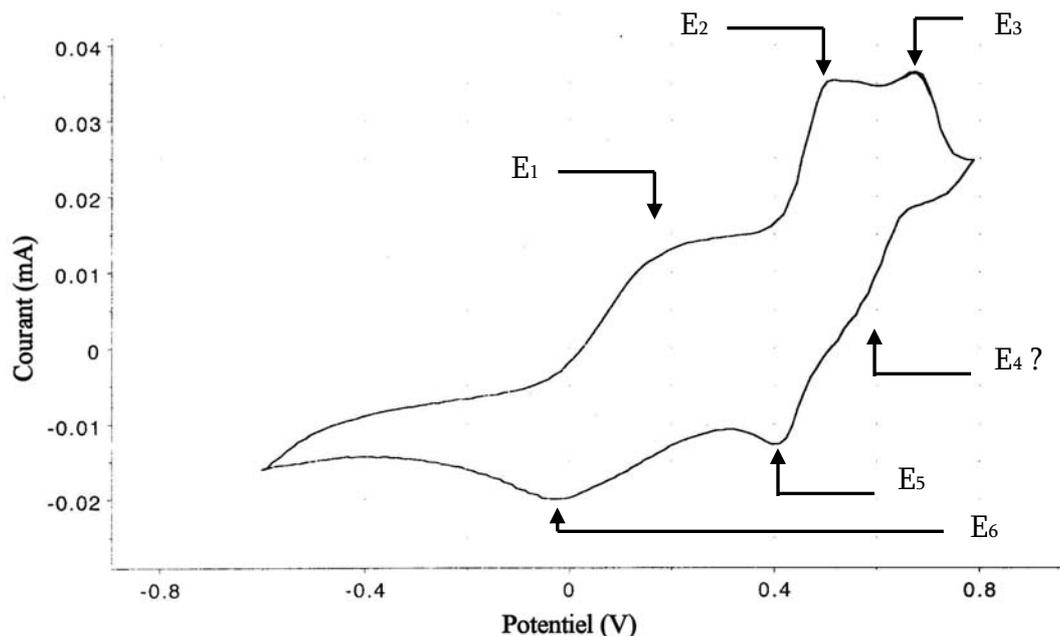


Figure IV-60 – CV réalisé dans une solution de PMAS + HCl avec une électrode de travail en carbone vitreux et à SR = 50 mV/s. Réf. : Ag/AgCl.

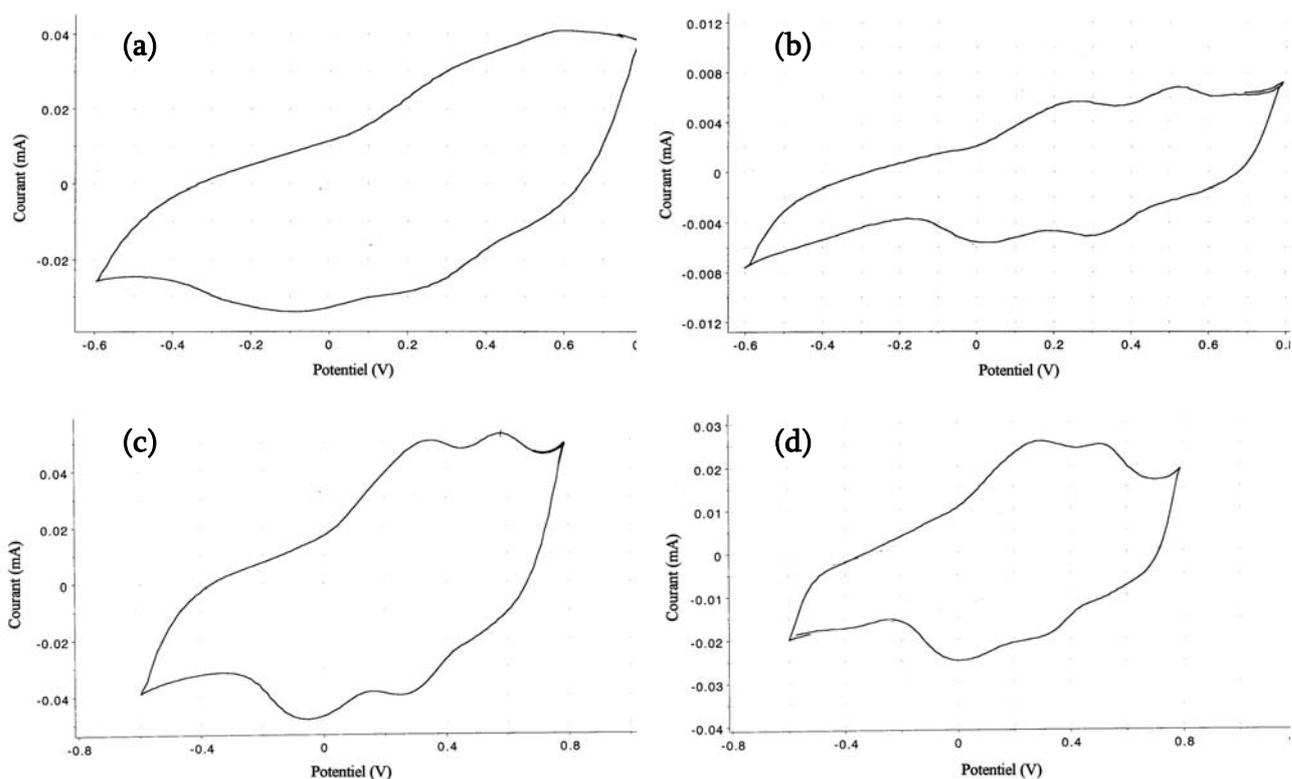
Il est possible d’observer trois pics d’oxydation bien distincts à $E_1 = 0.22$ V, $E_2 = 0.51$ V et $E_3 = 0.68$ V ainsi que deux pics de réduction à $E_5 = 0.40$ V et $E_6 = -0.03$ V. Un autre pic de réduction E_4 semble aussi présent mais est beaucoup moins bien défini. Ces différents pics correspondent à des réactions redox aux interfaces de l’électrode de travail et de la contre électrode, et mettent en jeu les molécules présentes dans la solution électrolyte, à savoir ici celles de PMAS (HCl et H₂O ne sont pas sources de réactions électrochimiques entre -0.6 et 0.8 V). Ils caractérisent ainsi en partie la présence de polymère conducteur en solution. Notons enfin les différences entre les deux premiers pics d’oxydation $|E_2 - E_1| = 0.29$ V et les deux derniers pics de réduction $|E_6 - E_5| = 0.43$ V qui peuvent nous apporter une aide supplémentaire dans l’identification de ce polymère.

Avant d’analyser les données correspondant aux fibres infiltrées, il est nécessaire de connaître le comportement des différentes fibres recuites, en premier lieu dans une solution d’HCl à 0.1 M, puis dans une solution de PMAS à 1 %_{wt} + 0.1 M HCl. Il est en effet essentiel de s’affranchir de toute éventuelle réponse électrochimique inhérente aux nanotubes et qui pourrait nuire à l’interprétation des données des fibres infiltrées.

Dans la solution à 0.1 M HCl, et quelque soit le type de fibre, aucun pic ne peut être observé entre -0.6 et 0.8 V, indiquant qu’aucune réaction chimique parasite n’a lieu à la surface des nanotubes. Ces résultats sont présentés aux figures IV-61_{a, b, c, d}. Dans la solution de PMAS à 1 %_{wt} + 0.1 M HCl, ces mêmes fibres permettent de détecter la présence de PMAS puisque les CVs obtenus sont significativement différents de ceux que nous venons de montrer pour la solution de

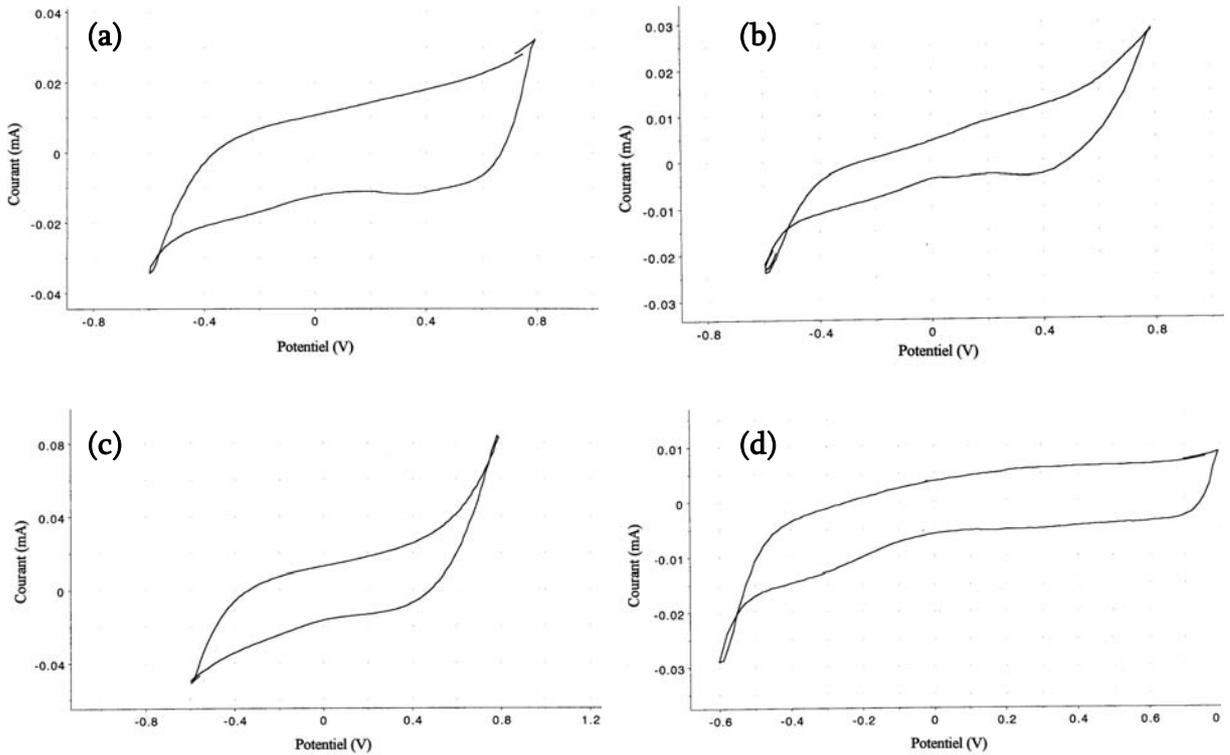
HCl et présentent l'allure caractéristique du CV du PMAS détecté par l'électrode en carbone vitreux. Ces résultats sont exposés aux figures IV-62_{a, b, c, d}.

Considérons maintenant la première approche consistant à effectuer avec les fibres des cycles de voltamétrie dans une solution acide de PMAS. Les CVs des différentes fibres après rinçage et séchage sont exposés aux figures IV-63_{a, b, c, d} suivantes.

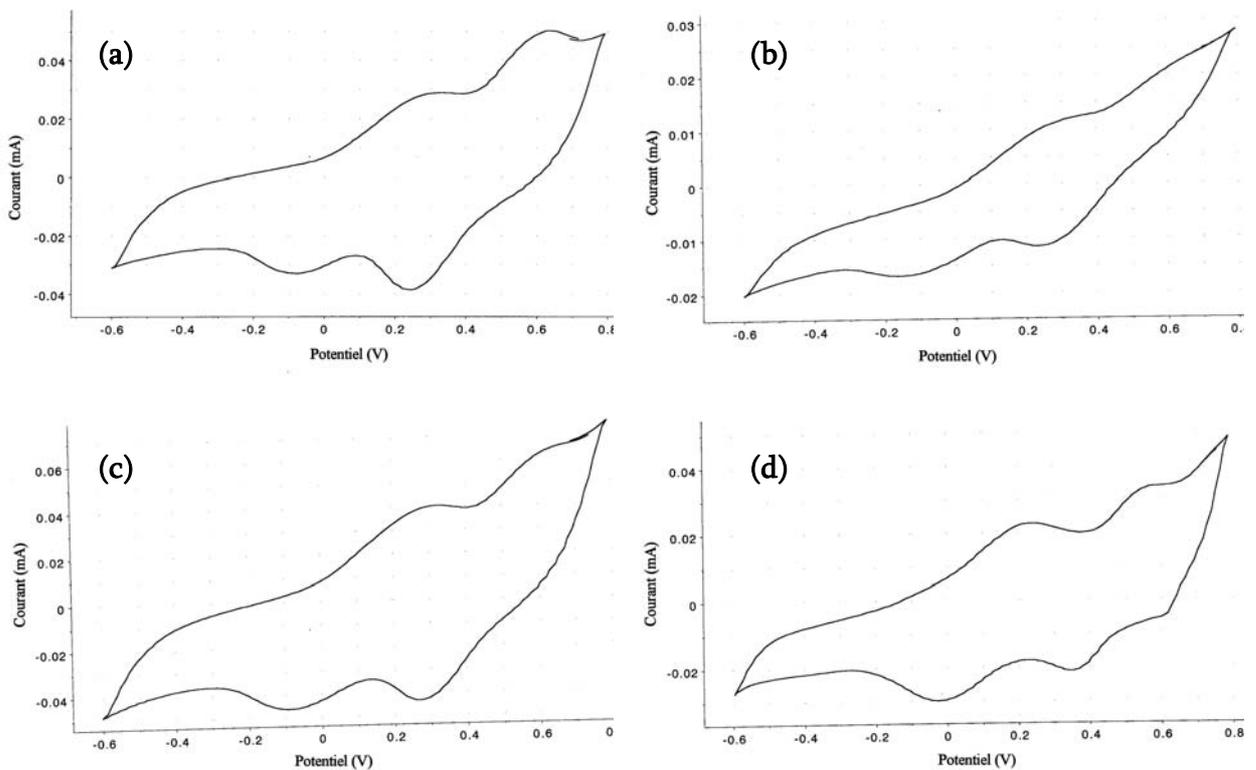


Figures IV-63_{a, b, c, d} – CVs des fibres de nanotubes monoparois (Hipco purifiés – a / Hipco bruts – b / Arc électrique – c) et multiparois (CVD – d) – recuites puis infiltrées selon la première approche (cf. texte) - dans une solution aqueuse à 0.1 M HCl, et à SR = 50 mV/s. Réf. : Ag/AgCl.

Nous pouvons constater que la réponse électrochimique des fibres, après l'infiltration, est différente de celle des fibres uniquement recuites et présente une allure similaire à celle du PMAS en solution. Excepté pour les fibres de nanotubes Hipco purifiés (fig. IV-63a), il est possible d'observer deux pics d'oxydation et deux pics de réduction, légèrement moins bien définis que dans le cas du PMAS en solution, mais dont la position et l'espacement sont en bon accord avec ceux de la figure IV-62. Prenons par exemple le cas des fibres de nanotubes monoparois arc électrique (fig. IV-63c) dont la réponse électrochimique semble être la mieux définie des quatre types de fibres. Nous pouvons observer deux pics d'oxydation à 0.34 et 0.58 V ainsi que deux pics de réduction à 0.27 et -0.08 V. Les positions de ces pics sont très proches de celles mentionnées plus haut pour le PMAS seul.



Figures IV-61a, b, c, d – CVs des fibres de nanotubes monoparois (Hipco purifiés – a / Hipco bruts – b / Arc électrique – c) et multiparois (CVD – d) – recuites – dans une solution aqueuse à 0.1 M HCl, à SR = 50 mV/s. Réf. : Ag/AgCl.



Figures IV-62a, b, c, d – CVs des fibres de nanotubes monoparois (Hipco purifiés – a / Hipco bruts – b / Arc électrique – c) et multiparois (CVD – d) – recuites – dans une solution aqueuse de PMAS à 1 %_{wt} + 0.1 M HCl, à SR = 50 mV/s. Réf. : Ag/AgCl.

De plus, l'écartement entre ces pics, de 0.24 V en oxydation et de 0.35 V en réduction est lui aussi proche de celui constaté pour le PMAS seul (respectivement 0.29 et 0.43 V). Lorsque observée en microscopie optique en transmission ou en réflexion, une telle fibre ne révèle toutefois pas une apparence significativement différente de l'allure générale d'une fibre avant infiltration. A la résolution du microscope optique, aucune variation de diamètre et aucun changement apparent dans l'état de surface de la fibre n'ont été constatés. Ceci suggère que le polymère a pénétré au cœur de la fibre.

Enfin, un autre résultat marquant de cette étude concerne les propriétés mécaniques des fibres une fois infiltrées. Notre attention a en effet été particulièrement attirée par leur résistance à la flexion, qualitativement largement supérieure à celle de fibres recuites, très cassantes. Pour illustrer nos propos, nous présentons à la figure IV-64 une série de clichés effectués sur une fibre de nanotubes monoparoi arc électrique. Cette fibre a été infiltrée selon la seconde approche en polymérisant le monomère MAS à potentiel constant (0.8 V), approche qui conduit aux mêmes résultats et aux mêmes observations que l'infiltration directe de PMAS. Un CV caractéristique dans 0.1 M HCl après infiltration est présenté à la figure IV-65.

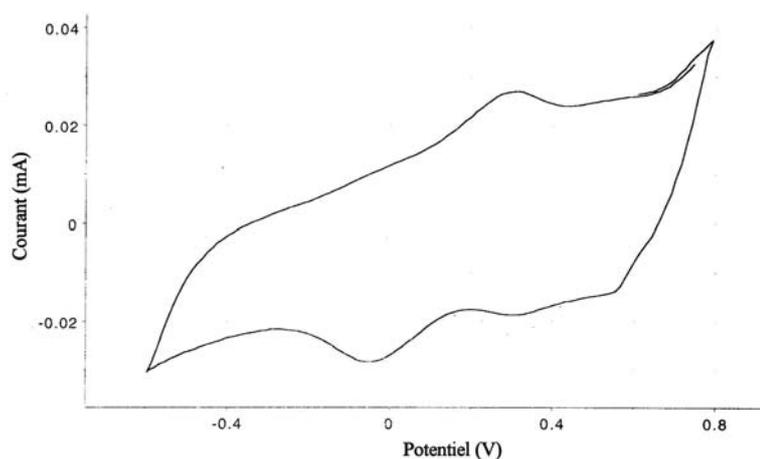


Figure IV-65 – CV d'une fibre de nanotubes monoparoi arc électrique dans 0.1 M HCl, infiltrée selon la seconde approche, à SR = 50 mV/s. Réf. : Ag/AgCl.

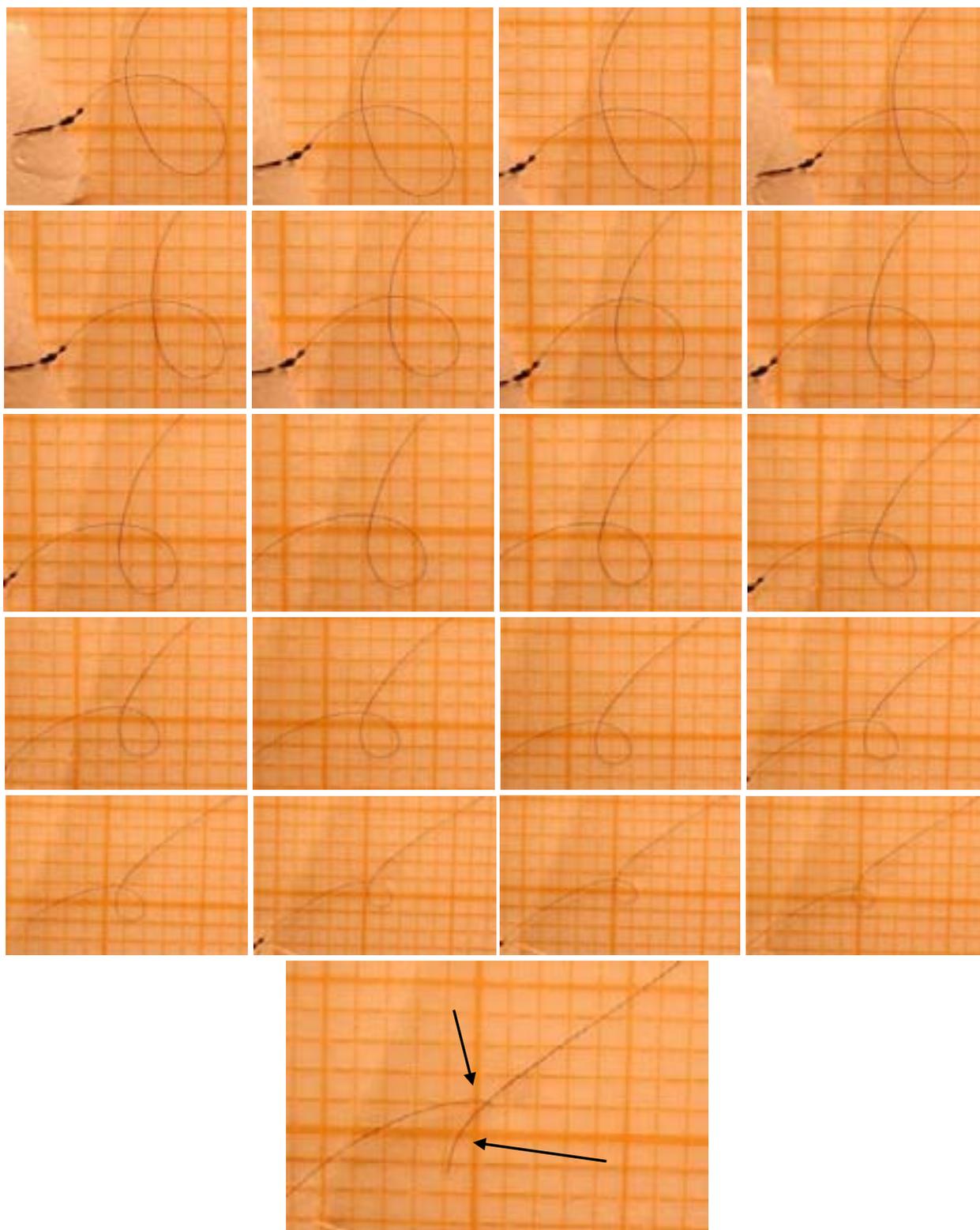


Figure IV-64 – Clichés d'une fibre de nanotubes monoparoi arc électrique recuite puis infiltrée par un polymère conducteur, et à laquelle on fait subir un test de flexion jusqu'à rupture. L'arrière-plan est en papier millimétré (petites graduations = 1 mm). Les flèches sur le dernier cliché montrent que la fibre a été soumise à des déformations irréversibles près de l'endroit où s'est produite la rupture.

Grâce à ces clichés, nous pouvons constater qu'une boucle d'environ 1 mm² peut être formée juste avant la rupture de la fibre infiltrée. Avec une fibre recuite non infiltrée, il est beaucoup plus difficile de former une boucle car la fibre se rompt facilement lorsqu'elle est courbée. Le diamètre de la fibre étant de 20 microns, nous pouvons déduire, en supposant une déformation élastique [Jones], que l'allongement à la rupture est au minimum de 2 %. Cette simple expérience illustre la différence avec des fibres recuites non infiltrées où les allongements à rupture ne dépassent pas habituellement 0.5 % [Vigolo 2002a]. Il sera donc important dans l'avenir d'effectuer des caractérisations mécaniques approfondies notamment par des mesures en traction pour confirmer ces premières estimations. Le faible nombre d'échantillons réalisés ne nous a pas encore permis de réaliser une telle étude qui doit être effectuée sur un grand nombre d'échantillons pour être significative.

De plus, comme le montre l'image de la figure IV-66 suivante pour une telle fibre, aucune déformation irréversible ne peut être observée dans la région où se produit la rupture. Cela diffère du dernier cliché de la figure IV-64 précédente où des déformations irréversibles ont été subies par la fibre infiltrée.

Enfin, des mesures de résistivité ont été effectuées sur les fibres recuites non infiltrées et sur celles infiltrées par polymérisation du MAS. Pour celle non infiltrée, nous trouvons $\rho = 0.030 \pm 0.004 \Omega \cdot \text{cm}$ alors que pour la fibre infiltrée nous mesurons $\rho = 0.020 \pm 0.004 \Omega \cdot \text{cm}$. Il apparaît donc que l'infiltration de polymère conducteur permet non seulement une amélioration mécanique, mais aussi une légère amélioration des propriétés électriques.

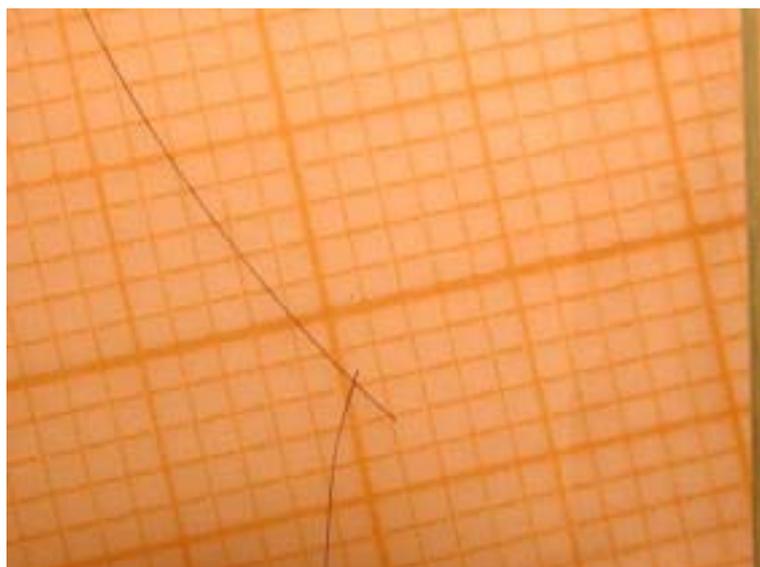


Figure IV-66 – Cliché de la zone où s'est produite la rupture d'une fibre de nanotubes de carbone monoparoi (arc électrique) recuite mais non infiltrée. Aucune déformation irréversible ne peut être observée.

IV.7.3 Discussion

Des différents résultats que nous venons de présenter, il se dégage tout d'abord que les fibres de nanotubes de carbone traitées thermiquement à haute température présentent une conductivité et une surface spécifique suffisantes pour une utilisation comme électrode dans des applications électrochimiques ciblées. Cela confirme ainsi des travaux récents [Wang] sur le potentiel des fibres en tant que microélectrodes dans la détection de biomolécules (comme la NADH par exemple) et plus généralement dans des applications de type micro-capteurs.

En plongeant ensuite les fibres dans une solution à 1 %_{wt} PMAS + 0.1 M HCl (fig. IV-62), nous obtenons quasiment les mêmes voltamogrammes cycliques qu'avec une électrode de travail en carbone vitreux. Les résultats obtenus sur ces fibres démontrent leur capacité à détecter des espèces chimiques en solution, et donc leur potentiel en tant que microélectrodes.

Pour infiltrer les fibres de PMAS, deux approches ont par la suite été proposées : soit l'incorporation directe du polymère par voltamétrie cyclique, soit son incorporation indirecte par polymérisation du monomère MAS. Dans les deux cas, les résultats présentés aux figures IV-63 et IV-65 montrent, après rinçage dans l'eau pure et séchage, que du PMAS est présent en quantité suffisante au sein des fibres pour être détecté par des expériences d'électrochimie. La position des différents pics visibles sur ces CVs est en effet en bon accord avec celle des pics correspondant à la réponse électrochimique du PMAS seul. Etant donné la faible taille des molécules de MAS comparé à celle du polymère, nous pourrions nous attendre à ce que celles-ci diffusent mieux et plus en profondeur au sein des fibres, la polymérisation conduisant ainsi à un meilleur composite [Polymère conducteur – NT], sur le plan mécanique et électrochimique. Cependant, nous n'avons pas observé de différence significative entre des fibres faites selon les deux approches différentes. La microscopie optique ne révèle, dans les deux cas, pas de modification significative de diamètre ni d'aspect de surface. Etant donné que nous avons détecté du PMAS au sein des fibres, cette dernière observation tend à montrer que le polymère est infiltré à l'intérieur des fibres, dans la porosité accessible par le solvant.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, un des résultats importants de cette étude concerne l'amélioration de la résistance des fibres recuites à la flexion après avoir été infiltrées. Il est de plus important de remarquer les déformations irréversibles subies par les fibres lorsque du PMAS est infiltré en leur sein. Ceci est le signe d'une déformation plastique due à la présence du polymère. Un cliché d'une rupture de fibre recuite est exposé à la figure IV-66 et montre d'ailleurs clairement qu'aucune déformation irréversible ne suit cette rupture.

Il est, malgré cela, d'ores et déjà acquis que les fibres de nanotubes de carbone peuvent être infiltrées de polymères conducteurs, et ce quelque soit le type ou la provenance des nanotubes. Ces infiltrations conduisent, qualitativement, à une amélioration de la résistance en flexion des fibres recuites. De plus cette amélioration mécanique est couplée avec une augmentation de leur conductivité électrique. Nous espérons ainsi que ces résultats aideront à développer tous types d'applications où cette combinaison est un pré-requis, comme par exemple les textiles conducteurs ou encore les actionneurs électromécaniques. En effet, le travail maximal généré par un actionneur électromécanique est intrinsèquement limité par sa limite de rupture mécanique. Toute amélioration de l'allongement à la rupture, avec préservation des caractéristiques électriques, peut donc conduire à de meilleurs actionneurs avec des courses de travail plus importantes.

IV.8 Conclusion du chapitre IV

Les fibres de nanotubes de carbone possèdent des propriétés qui sont étroitement liées à leur structure ainsi qu'à leur composition chimique. A l'aide de différents traitements, nous pouvons jouer sur l'orientation des nanotubes ainsi que sur la quantité de PVA présente au sein des fibres. Nous avons ainsi pu dans un premier temps optimiser les propriétés mécaniques de fibres de nanotubes monoparoï en les étirant dans un mélange de solvants. La diffraction des rayons X révèle que ce type d'étirement permet d'atteindre une orientation de 14.5° , ce qui conduit à un gain d'un facteur supérieur à deux pour le module d'Young par rapport à des fibres non étirées. Une perspective intéressante pour l'optimisation des propriétés mécaniques des fibres réside toutefois dans les étirements à chaud. Non optimisé, ce procédé permet en effet d'ores et déjà de dépasser les fibres de Kevlar en ténacité, ce qui ouvre aux fibres de nanotubes une voie vers des applications nécessitant une grande capacité d'absorption d'énergie. La diffraction des rayons X révèle une orientation des nanotubes de 8° , ce qui est à ce jour la meilleure orientation enregistrée pour un matériau à base de nanotubes. Un tel procédé, optimisé, devrait donc permettre de tirer pleinement parti de la forte anisotropie des nanotubes et laisse par conséquent entrevoir des performances accrues pour les fibres de nanotubes de carbone.

L'orientation des nanotubes influence également les propriétés électriques des fibres puisqu'une réduction de la résistivité d'un facteur 3 à 4 peut être constatée pour des fibres ayant subi environ 80 % d'étirement dans des solvants. Cependant, c'est en jouant sur la composition chimique des fibres que l'on obtient la réduction la plus significative. Les traitements thermiques

éliminent totalement le PVA, mais cette élimination qui conduit à une réduction de la résistivité de plus de quatre ordres de grandeur par rapport à des fibres non traitées s'accompagne aussi d'une moins bonne résistance à la flexion des fibres. Par contre, les traitements chimiques que nous avons développés autorisent un gain de conductivité pouvant dépasser deux ordres de grandeur sans pour autant réduire la résistance à la flexion des fibres. Ces traitements, qui ont conduit au dépôt d'un brevet [Badaire 2003], pourraient par conséquent se révéler particulièrement utiles pour le développement de matériaux nécessitant une combinaison de bonnes propriétés électriques et mécaniques, comme les textiles conducteurs, les capteurs électrochimiques ou les actionneurs électromécaniques. Il est à noter que les traitements acides ou oxydants peuvent être facilement adaptés pour conduire à des fibres de composition en PVA variable, ce qui a pour conséquence de pouvoir disposer de fibres de conductivité modulable à souhait.

Les différents traitements que nous avons abordés dans ce chapitre mettent de plus en valeur l'importance des contacts entre nanotubes pour les propriétés électriques des fibres. Nous avons développé un modèle simple basé sur une modification de la surface de ces contacts avec l'orientation des nanotubes, ainsi que sur le fait que les nanotubes soient confinés dans une géométrie différente après les étirements. Ce modèle, qui se révèle particulièrement adapté pour décrire la diminution de la résistivité observée au fur et à mesure de l'étirement des fibres, présente aussi l'avantage de montrer l'importance de la résistance des contacts entre nanotubes ainsi que de la taille de ces derniers. Il permet ainsi de comprendre pourquoi l'élimination du PVA isolant et l'optimisation de la taille des fagots de nanotubes peuvent faire chuter drastiquement la résistivité des fibres.

La composition chimique des fibres est un élément essentiel pour les propriétés électriques des fibres, mais l'est aussi tout autant pour leurs propriétés mécaniques. Nous avons ainsi pu montrer qu'en gardant une grande quantité de PVA au sein des fibres, il est possible d'atteindre des allongements à la rupture de l'ordre de 70 %. Ce résultat pourrait s'avérer potentiellement utile pour le développement de fibres de haute ténacité.

L'utilisation de polymères adsorbants ou conducteurs pour la stabilisation des suspensions a aussi un impact sur la composition chimique finale des fibres. Il apparaît en conséquence que des fibres dont les nanotubes ont été préalablement stabilisés à l'aide d'ADN dénaturé présentent des caractéristiques mécaniques plus élevées que les fibres dont les nanotubes ont été stabilisés par des tensioactifs courts comme le SDS. Ceci pourrait être le résultat d'une contribution de l'ADN au pontage des nanotubes et/ou d'un meilleur transfert de contrainte à l'interface nanotubes/matrice dans ces fibres de nature composite. En parallèle, l'emploi de polymères

conducteurs pour stabiliser les nanotubes en suspension s'accompagne d'une baisse de la résistivité des fibres, conséquence d'une probable diminution de la résistance de contact entre nanotubes.

En alternative à cette dernière voie, nous avons proposé d'incorporer un polymère conducteur au sein des fibres par voie électrochimique. L'étude que nous avons menée montre que le polymère, incorporé dans la porosité accessible par la solution électrolytique, induit une amélioration de la résistance à la flexion des fibres accompagnée d'une légère augmentation de leur conductivité. En plus des avantages liés à une combinaison de bonnes propriétés électriques et mécaniques, cette étude présente aussi l'avantage d'ouvrir une voie vers l'incorporation d'un large éventail de molécules actives, ce qui pourrait aider au développement de micro-capteurs électrochimiques.

Un autre aspect important étudié dans ce chapitre concerne les nanotubes multiparois. Suite à la formulation exposée au chapitre III de fibres de nanotubes multiparois, nous avons présenté ici les premières caractérisations de leurs propriétés. Sur le plan mécanique, ces fibres se révèlent légèrement moins performantes que les fibres de nanotubes monoparoi, mais la production de nanotubes avec moins de défauts laisse entrevoir encore de grandes marges de progression. Par contre, les propriétés électriques des fibres de nanotubes multiparois se révèlent bien meilleures que celles des fibres de nanotubes monoparoi. Le gain de conductivité par rapport à ces dernières, qui peut atteindre trois ordres de grandeur, s'explique probablement par une résistance de contact plus faible dans le cas des nanotubes multiparois. Etant donné leur plus faible coût de production, les nanotubes multiparois mis en forme en fibres pourraient ainsi jouer un rôle dans le développement de matériaux antistatiques ou de type blindage électrostatique. Nous avons de plus montré que les nanotubes multiparois sont capables de se déformer sous injection de charges électriques, ce qui est la première caractérisation d'un effet électromécanique pour ce type de nanotubes. Les effets sont plus faibles que pour les fibres de nanotubes monoparoi, probablement en raison de la structure multifeuillet des nanotubes multiparois intrinsèquement différente de celle des nanotubes monoparoi.

Enfin, et d'une façon générale, l'étude des propriétés électromécaniques des fibres, qu'elles soient composées de nanotubes monoparoi ou multiparois, démontre l'intérêt d'utiliser un matériau dans lequel les nanotubes sont orientés. Les fibres de nanotubes monoparoi sont ainsi capables de générer une contrainte un ordre de grandeur supérieure aux meilleures valeurs obtenues avec des papiers isotropes.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à des dispersions colloïdales et à des fibres macroscopiques de nanotubes de carbone.

L'ensemble des résultats que nous avons acquis a permis d'une façon générale d'approfondir notre connaissance de ces systèmes, et plus spécifiquement de dégager les paramètres majeurs qui gouvernent leurs comportements.

Nous avons ainsi mis en évidence dans un premier temps l'importance d'une description détaillée du comportement des nanotubes en suspension via l'étude de leurs diagrammes de phases. Cela a permis de révéler que la structure des nanotubes ne modifie pas de façon significative les propriétés d'adsorption des tensioactifs ni les interactions entre nanotubes dans des solutions aqueuses. A contrario, la nature des dispersants influe, elle, grandement la topologie des diagrammes de phases et des comportements nouveaux ont ainsi pu être observés. A l'aide d'un polymère adsorbant, il a été possible d'éliminer les phénomènes de déplétion à haute concentration en nanotubes et ainsi d'observer pour la première fois une phase nématique de nanotubes browniens non fonctionnalisés ni dopés. Une des perspectives de ce travail pourrait par conséquent concerner la réalisation de matériaux à base de nanotubes fortement orientés et donc aux propriétés optimisées.

De plus, grâce à la diffusion dynamique dépolarisée de la lumière, il est désormais possible de caractériser les dimensions des nanotubes en suspension, et ce plus rapidement et avec une statistique plus large que les actuelles techniques de comptage par imagerie. Nous avons déterminé les conditions expérimentales qui permettent une telle caractérisation et, à l'aide d'un modèle approprié, nous avons pu observer l'influence des ultrasons sur la longueur et le diamètre de faisceaux de nanotubes. L'exploitation de ces résultats a ainsi permis d'accroître d'environ trois ordres de grandeur la conductivité des fibres de nanotubes. Ce résultat illustre l'importance du contrôle des dimensions des nanotubes lors de la réalisation d'un matériau.

Par ailleurs, il apparaît que les propriétés mécaniques et électriques des fibres de nanotubes sont gouvernées essentiellement par trois paramètres : leur structure, leur composition chimique et la taille des nanotubes ou des faisceaux.

D'un point de vue purement mécanique, nous avons vu qu'il était possible d'améliorer significativement les propriétés des fibres à l'aide d'étirements à chaud. Bien que perfectible, ce

procédé conduit d'ores et déjà aux meilleures orientations constatées pour un matériau à base de nanotubes, et à des ténacités qui égalent ou dépassent légèrement celles de fibres de Kevlar. En considérant les prédictions théoriques de Liu et Kumar ^[Liu 2003], il existe encore une grande marge de progression que nous tentons actuellement de parcourir avec l'optimisation du procédé d'étirement à chaud. Coleman *et al.* ^[Coleman] ont par ailleurs montré récemment que la cristallinité d'un polymère comme le PVA joue un rôle important dans les propriétés mécaniques de films de nanotubes de carbone. En parallèle à l'optimisation du procédé, une étude plus détaillée de la structure du PVA et notamment de sa cristallinité au sein des fibres devrait ainsi se révéler intéressante.

En ce qui concerne la taille des nanotubes, nos travaux ont permis de montrer clairement l'influence de ce paramètre sur les propriétés électriques des fibres. Mais il serait particulièrement intéressant de poursuivre les travaux présentés ici par une étude détaillée de l'influence des dimensions des nanotubes sur les propriétés mécaniques et électromécaniques des fibres. En effet, nous avons vu que les fibres sont potentiellement intéressantes pour le développement d'actionneurs et trois paramètres clés régissant leurs propriétés électromécaniques ont été dégagés : l'orientation des nanotubes, la précontrainte à laquelle on soumet les fibres ainsi que leur capacitance électrochimique. Le diamètre des nanotubes, qu'ils soient multiparois ou en faisceaux de monoparois, devrait toutefois aussi être l'un des paramètres qui gouverne la réponse électromécanique des fibres. Nos conclusions concernant la taille des nanotubes montrent qu'un test intéressant dans l'avenir pourrait ainsi consister à étudier la réponse électromécanique de fibres de nanotubes double-parois (nanotubes ne possédant que deux feuillets de graphène coaxiaux ^[Flahaut]).

Enfin, nous avons vu également que l'insertion de polymères conducteurs par voie électrochimique permet d'envisager de repousser le seuil de rupture mécanique des fibres. Ce résultat pourrait ainsi par exemple conduire à la réalisation d'actionneurs avec des courses de travail plus grandes et des temps de vie améliorés. Une autre perspective pourrait toutefois consister à insérer des molécules ou des polymères ayant par exemple une fonctionnalité de reconnaissance moléculaire, ce qui permettrait d'amplifier le développement des fibres en tant que micro-capteurs ^[Wang].

Bibliographie

A

Ausman K. D., O'Connell M. J., Boul P., Ericson L. M., Casavant M. J., Walters D. A., Huffman C., Saini R., Wang Y., Haroz E., Billups E. W., Smalley R. E. « Roping and wrapping carbon nanotubes », *AIP Conf. Proc.*, **591**, 226 (2001)

B

Badaire S., Maugey M., Zakri C., Poulin P. « Procédé d'obtention de fibres à haute teneur en particules colloïdales, et fibres composites obtenues », *Brevet CNRS*, Dépôt n°FR0305379 (2003)

Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C. « In-situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering », *Langmuir*, **10**, 10367 (2004) – a

Badaire S., Zakri C., Maugey M., Derré A., Barisci N., Wallace G., Poulin P. « Liquid crystal of DNA-stabilized carbon nanotubes », *soumis*, (2004) – b

Badaire S., Pichot V., Zakri C., Poulin P., Launois P., Vavro J., Guthy C., Chen M., Fischer J. E. « Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single wall carbon nanotubes », *J. Appl. Phys.*, accepté (2004) - c

Balavoine F., Schultz P., Richard C., Mallouh V., Ebbesen T. W., Miokowski C. « Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes : A first step towards the development of new biosensors », *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1913 (1999)

Balberg I., Binenbaum N., Wagner N. « Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system », *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1465 (1984)

Bandow S., Rao A. M., Williams K. A., Thess A., Smalley R. E., Eklund P. C. « Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration », *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8839 (1997)

- Bandyopadhyaya R.**, Nativ-Roth E., Regev O., Yerushalmi-Rozen R. « Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions », *Nano Lett.*, **2**, 25 (2002)
- Bar-Cohen Y.** « Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges » Second edition, *SPIE Press*, chapitre 8 (2001)
- Bard A. J.**, Faulker L. R. « Electrochimie : Principes, méthodes et applications », *Masson*, (1983)
- Barisci J. N.**, Tahhan M., Wallace G., Badaire S., Vaugien T., Maugey M., Poulin P. « Properties of carbon nanotube fibers spun from DNA-stabilized dispersions », *Adv. Func. Mater.*, **14** (2), 133 (2004)
- Baughman R. H.**, Cui C., Zakhidov A. A., Iqbal Z., Barisci J. N., Spinks G. M., Wallace G. G., Mazzoldi A., De Rossi D., Rinzler A. G., Jaschinski O., Roth S., Kertesz M. « Carbon nanotube actuators », *Science*, **284**, 1340 (1999)
- Berne B. J.**, Pecora R. « Dynamic light scattering : With applications to chemistry, biology and physics », *Dover Publications*, (2000)
- Bethune D. S.**, Klang C. H., de Vries M. S., Gorman G., Savoy R., Vasquez J., Beyers R. « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », *Nature*, **363**, 605 (1993)
- Bolhuis P.G.**, Stroobants A., Frenkel D., Lekkerkerker H. N. W. « Numerical study of the phase behavior of rodlike colloids with attractive interactions », *J. Chem. Phys.*, **107**, 1551 (1997)
- Bonard J-M.**, Stora T., Salvetat J-P., Maier F., Stöckli T., Duschl C., Forró L., de Heer W. A., Châtelain A. « Purification and size-selection of carbon nanotubes », *Adv. Mater.*, **9** (10), 827 (1997)
- Broersma S. J.** « Rotational Diffusion Constant of a Cylindrical Particle », *J. Chem. Phys.*, **32**, 1626 (1960) - a
- Broersma S. J.** « Viscous Force Constant for a Closed Cylinder », *J. Chem. Phys.*, **32**, 1632 (1960) - b
- Broersma S. J.** « Viscous force and torque constants for a cylinder », *J. Chem. Phys.*, **74**, 6989 (1981)

C

- Cadek** M., Coleman J. N., Ryan K. P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nagy J. B., Szostak K., Béguin F., Blau W. J. « Reinforcement of Polymers with Carbon Nanotubes : The Role of Nanotube Surface Area », *Nanolett.*, **4**, 353 (2004)
- Chen** Y. K., Green M. L. H., Griffin J. L., Hammer J., Lago R. M., Tsang S. C., « Purification and opening of carbon nanotubes via bromination », *Adv. Mater.*, **8** (12), 1012 (1996)
- Chen** J., Hamon M. A., Hu H., Chen Y., Rao A. M., Eklund P. C., Haddon R. C. « Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, **282**, 95 (1998)
- Chiang** I. W., Brinson B. E., Huang A. Y., Willis P. A., Bronikowski M. J., Margrave J. L., Smalley R. E., Hauge R. H. « Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process) », *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8297 (2001)
- Choi** W. B., Chung D. S., Kang J. H., Kim H. Y., Jin Y. W., Han I. T., Lee Y. H., Jung J. E., Lee N. S., Park G. S., Kim J. M. « Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display », *Appl. Phys. Lett.*, **75** (20) , 3129 (1999)
- Clarke** S. M., Rennie A. R., Convert P. « A diffraction technique to investigate the orientational alignment of anisotropic particles : studies of clay under flow », *Europhys. Lett.*, **35**, 233 (1996)
- Coleman** J. N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K. P., Belton, C. Fonseca A., Nagy J. B., Gun'ko Y. K., Blau W. J. « High Performance Nanotube-Reinforced Plastics : Understanding the Mechanism of Strength Increase », *Adv. Func. Mat.*, **14** (8), 791 (2004)
- Collins** P. G., Arnold M. S., Avouris P. « Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown », *Science*, **292**, 706 (2001)
- Cox** H. L. « The elasticity and strength of paper and other fibrous materials », *Br. J. Appl. Phys.*, **3**, 72 (1952)
- Curran**, S. A. Ajayan P. M., Blau W. J., Carroll D. L., Coleman J. N., Dalton A. B., Davey A. P., Drury A., McCarthy B., Maier B., Strevens A. « A Composite from Poly(*m*-phenylenevinylene-*co*-2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics », *Adv. Mat.*, **10** (14), 1091 (1998)

D

- Dalton** A. B., Collins S., Munoz E., Razal J. M., Ebron V. H., Ferraris J. P., Coleman J. N., Kim B. G., Baughman R. H. « Super-tough carbon-nanotubes fibres », *Nature*, **423**, 703 (2003)
- Davis** V. A., Ericson L. M., Parra-Vasquez A. N. G., Fan H., Wang Y., Prieto V., Longoria J. A., Ramesh S., Saini R. K., Kittrell C., Billups W. E., Adams W. W., Hauge R. H., Smalley R. E., Pasquali M. « Phase behavior and rheology of SWNTs in superacids », *Macromolecule*, **37**, 154 (2004) – a
- Davis** V. A., Pasquali M. « Macroscopic Fibers of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials*, Eds. M. Schulz, A. Kelkar, et M. Sundaresan, CRC Press (2004) – <http://www.owlnet.rice.edu/~mp/chem-anth235/DavisPasqualiFibers-CRC.pdf> - b
- Doi** M., Edwards S. F. « The theory of polymer dynamics », *Oxford University Press*, New York (1986)

E

- Ebbesen** T. W., Ajayan P. M., Hiura H., Tanigaki K. « Purification of nanotubes », **367**, 519 (1994)
- Ericson** L. M., Fan H., Peng H., Davis V. A., Zhou W., Sulpizio J., Wang Y., Booker R., Vavro J., Guthy C., Parra-Vasquez A. N. G., Kim M. J., Ramesh S., Saini R. K., Kittrell C., Lavin G., Schmidt H., Adams W. W., Billups W. E., Pasquali M., Hwang W-F., Hauge R. H., Fischer J. E., Smalley R. E. « Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers », *Science*, **305**, 1447 (2004)

F

- Flahaut** E., Bacsá R., Peigney A., Laurent C. « Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes », *Chem. Commun.*, (12), 1442 (2003)
- Flory** P. J., Abe A. « Statistical thermodynamics of mixtures of rodlike particles », *Macromol.*, **11** (6), 1119 (1978)

Fromageau J., Brusseau E., Vray D., Gimenez G., Delachartre P. « Characterization of PVA cryogel for intravascular ultrasound elasticity imaging », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **50** (10), 1318 (2003)

G

Gast A. P., Russel W. B., Hall C. K. « An experimental and theoretical study of phase transitions in the polystyrene latex and hydroxyethylcellulose system », *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 161 (1986)

Ge M., Sattler K. « Scanning tunneling microscopy of single-shell nanotubes of carbon », *Appl. Phys. Lett.*, **65** (18), 2284 (1994)

Gommans H. H., Alldredge J. W., Tashiro H., Park J., Magnuson J., Rinzler A. G. « Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes: Polarized Raman spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, **88** (5), 2509 (2000)

Guo R., Barisci J. N., Innis P. C., Too C. O., Wallace G. G., Zhou D. « Electrohydrodynamic polymerization of 2-methoxyaniline-5-sulfonic acid », *Synthetic Metals*, **114**, 267 (2000)

Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E. « Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization », *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995)

Guo Z., Sadler P. J., Tsang S. C. « Immobilization and Visualization of DNA and Proteins on Carbon Nanotubes », *Adv. Mater.*, **10**, 701 (1998)

H

Hafner J. H., Bronikowski M. J., Azamian B. R., Nikolaev P., Rinzler A. G., Colbert D. T., Smith K. A., Smalley R. E. « Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles », *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 195 (1998)

Haggenmueller R., Gommans H. H., Rinzler A. G., Fischer J. E., Winey K. I. « Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods », *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 219 (2000)

Hamwi A., Alvergnat H., Bonnamy S., Béguin F. « Fluorination of carbon nanotubes », *Carbon*, **35** (6), 723 (1997)

Hansen J. P., McDonald I. R. « Theory of simple liquids » 2nd ed., *Academic Press*, London (1986)

- Hong** P-D., Miyasaka K. « Structure of the amorphous phase in highly drawn poly(vinyl alcohol) fibres », *Polymer*, **35**, 1369 (1994)
- Hunter** R. J. « Foundations of colloid science » vol. 1, *Oxford Univ. Press*, (1989)

I

- Iijima** S. « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, **354**, 56 (1991)
- Iijima** S., Ichihashi T. « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *Nature*, **363**, 603 (1993)
- Iijima** S., Brabec C., Maiti A., Bernholc J. « Structural flexibility of carbon nanotubes », *J. Chem. Phys.*, **104** (5), 2089 (1996)
- Islam** M. F., Rojas E., Bergey D. M., Johnson A. T., Yodh A. G. « High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water », *Nanolett.*, **3**, 269 (2003)
- Islam** M. F., Alsayed A. M., Dogic Z., Zhang J., Lubensky T. C., Yodh A. G. « Nematic nanotube gels », *Phys. Rev. Lett.*, **92** (8), 088303-1 (2004)
- Israelachvili** J. N., Tandon R. K., White L. R., « Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous polyethylene oxide solution », *J. Coll. Interface Sci.*, **78**, 430 (1980)
- Israelachvili** J. N. « Intermolecular and surface forces », *Acad. Press. Inc.*, London (1985)
- Izard** N., Riehl D., Anglaret E. « Multi-spectroscopic investigation of the structure of single-wall carbon nanotubes », *AIP Conf. Proc.*, **685**, 235 (2003)

J

- Jones** W. R., Johnson J. W. « Intrinsic strength and non-hookean behaviour of carbon fibres », *Carbon*, **9**, 645 (1971)
- Journet** C., Maser W. K., Bernier P., Loiseau A., Lamy De La Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J. E. « Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique », *Nature*, **388**, 756 (1997)

K

- Kroto** H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. « C₆₀ : Buckminsterfullerene », *Nature*, **318**, 162 (1985)

- Krätschmer** W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. « Solid C₆₀: a new form of carbon », *Nature*, **347**, 354 (1990)
- Krishnan** A., Dujardin E., Ebbesen T. W., Yianilos P. N., Treacy M. J. « Young's modulus of single-walled nanotubes », *Phys. Rev. B*, **58** (20), 14013 (1998)

L

- Larson** R. G. « The structure and rheology of complex fluids », *Oxford University Press*, (1999)
- Launois** P., Marucci A., Vigolo B., Bernier P., Derré A., Poulin P. « Structural characterization of nanotube fibers by X-ray scattering », *Nanosci. Nanotech.*, **1**, 125 (2001)
- Lekkerkerker** H. N. W., Coulon P., Van Der Haegen R. « On the isotropic-liquid crystal phase separation in a solution of rodlike particles of different lengths », *J. Chem. Phys.*, **80** (7), 3427 (1984)
- Lekkerkerker** H. N. W., Stroobants A. « Phase behavior of rod-like colloid + flexible polymer mixtures », *Nuovo Cimento D*, **16**, 949 (1994)
- Li** Y-L., Kinloch I. A., Windle A. H. « Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis », *Science*, **304**, 276 (2004)
- Liu** J., Rinzler A. G., Dai H., Hafner J. H., Bradley R. K., Boul P. J., Lu A., Iverson T., Shelimov K., Huffman C. B., Rodriguez-Macias F., Shon Y-S., Lee T. R., Colbert D. T., Smalley R. E. « Fullerene pipes », *Science*, **280**, 1253 (1998)
- Liu** T., Kumar S. « Effect of orientation on the modulus of SWNT films and fibers », *Nanolett.*, **3**, 647 (2003)
- Livolant** F., Levelut A. M., Doucet J., Benoit J. P. « The highly concentrated liquid-crystalline phase of DNA is columnar hexagonal », *Nature*, **339**, 724 (1989)
- Lu** K. L., Lago R. M., Chen Y. K., Green M. L. H., Harris P. J. F., Tsang S. C. « Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound », *Carbon*, **34**, 814 (1996)

M

- Maeda** H., Saitô N. « Spectral distribution of the light scattered from rodlike macromolecules in solution », *J. Phys. Soc. Japan*, **27** (4), 984 (1969)

- Maeda** H., Saitô N. « Spectral distribution of the light scattered from rodlike macromolecules in solution. II. The effect of optical anisotropy », *Polymer J.*, **4** (3), 309 (1973)
- Manne**, S., Cleveland, J. P., Gaub, H. E., Stucky, G. D., Hansma, P. K. « Direct visualisation of surfactant hemimicells by force microscopy of the electrical double layer. », *Langmuir*, **10**, 4409 (1994)
- Martel** R., Schmidt T., Shea H. R., Hertel T., Avouris P. « Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors », *Appl. Phys. Lett.*, **73** (17), 2447 (1998)
- Matyshevska** O. P., Karlash A. Y., Shtogun Y. V., Benilov A., Kirgizov Y., Gorchinsky K. O., Buzaneva E. V., Prylutsky Y. I., Scharff P. « Self-organizing DNA/carbon nanotube molecular films », *Mater. Sci. Eng. C*, **15**, 249 (2001)
- Mayne** M., Grobert N., Terrones M., Kamalakaran R., Rühle M., Kroto H. W., Walton D. R. M. « Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols », *Chem. Phys. Lett.*, **338**, 101 (2001)

N

- Napper** D. H. « Polymeric stabilization of colloidal dispersions », *Academic Press*, London (1989)
- Nikolaev** P., Bronikowski M. J., Bradley R. K., Rohmund F., Colbert D. T., Smith K. A., Smalley R. E. « Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide », *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999)

O

- O'Connell** M. J., Bachilo S. M., Huffman C., Moore V. C., Strano M. S., Haroz E., Rialon K. L., Boul P. J., Noon W. H., Kitrall C., Ma J., Hauge R. H., Weisman R. B., Smalley R. E. « Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, **297**, 593 (2002)
- O'Connell** M. J., Boul P., Ericson L. M., Huffman C., Wang Y., Haroz E., Kuper C., Tour J., Ausman K. D., Smalley R. E. « Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping », **342**, 265 (2001)
- Odom** T. W., Huang J-L., Kim P., Lieber C. M. « Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes », *Nature*, **391**, 62 (1998)

Onsager L. « The effects of shape on the interactions of colloidal particles », *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949)

R

Richard C., Balavoine F., Schultz P., Ebbesen T. W., Mioskowski C. « Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes », *Science*, **300**, 775 (2003)

S

Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. « Physical properties of carbon nanotubes », *Imperial College Press*, London (1998)

Salvetat J-P., Briggs A. D., Bonard J-M., Bacsá R. R., Kulik A. J., Stöckli T., Burnham N. A., Forró L. « Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes », *Phys. Rev. Lett.*, **82** (5), 944 (1999)

Shaffer M. S. P., Fan X., Windle A. H. « Dispersion and packing of carbon nanotubes », *Carbon*, **36** (11), 1603 (1998)

Song W., Kinloch I. A., Windle A. H. « Nematic liquid crystallinity of multiwall carbon nanotubes », *Science*, **302**, 1363 (2003)

Steinmetz J. « Production et étude des propriétés mécaniques et électriques des fibres de nanotube de carbone », *Thèse*, Université Montpellier 2 (2004)

Straley J. P. « The gas of long rods as a model for lyotropic liquid crystals », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **24**, 7 (1973)

T

Terrones M., Grobert N., Olivares J., Zhang J. P., Terrones H., Kordatos K., Hsu W. K., Hare J. P., Townsend P. D., Prassides K., Cheetham A. K., Kroto H. W., Walton D. R. M. « Controlled production of aligned-nanotube bundles », *Nature*, **388**, 52 (1997)

Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y. H., Kim S. G., Rinzler A. G., Colbert D. T., Scuseria G. E., Tománek D., Fischer J. E., Smalley R. E. « Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes », *Science*, **273**, 483 (1996)

- Thostenson** E. T., Chou T-W. « On the elastic properties of carbon nanotube-based composites : Modelling and characterization », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (5), 573 (2003)
- Tohji** K., Goto T., Takahashi H., Shinoda Y., Shimizu N., Jeyadevan B., Matsuoka I., Saito Y., Kasuya A., Ohsuna T., Hiraga K., Nishina Y. « Purifying single-walled nanotubes », *Nature*, **383**, 679 (1996)
- Treacy** M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, **381**, 678 (1996)

V

- Vigolo** B., Coulon C., Pénicaud A., Bernier P., Journet C., Sauder C., Paillet R., Poulin P. « Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes », *Science*, **289**, 1331 (2000)
- Vigolo** B. « Rubans de V_2O_5 et nanotubes de carbone : De l'étude des suspensions à leur mise en forme », *Thèse – Université Bordeaux I*, (2002) – **a**
- Vigolo** B., Lucas M., Launois P., Bernier P., Poulin P. « Improved structure and properties of single-wall nanotube fibers », *Appl. Phys. Lett.*, **81** (7), 1210 (2002) – **b**
- Vrij** A. « Polymers at interfaces and the interactions in colloidal dispersions », *Pure Appl. Chem.*, **48**, 471 (1976)

W

- Walters** D. A., Ericson L. M., Casavant M. J., Liu J., Colbert D. T., Smith K. A., Smalley R. E. « Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotubes ropes », *Appl. Phys. Lett.*, **74** (25), 3803 (1999)
- Walters** D. A., Casavant M. J., Qin X. C., Huffman C. B., Boul P. J., Ericson L. M., Haroz E. H., O'Connell M. J., Smith K., Colbert D. T., Smalley R. E. « In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes », *Chem. Phys. Lett.*, **338**, 14 (2001)
- Wang** J., Deo R., Maugey M., Poulin P. « Carbon nanotube fibre microelectrode », *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14706 (2003)
- Warren** P. B. « Depletion effect in a model lyotropic liquid crystal theory », *J. Phys. I*, **4**, 237 (1994)

Williams G., Watts D. C. « Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function », *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970)

Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M. « Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes », *Science*, **277**, 1971 (1997)

Y

Yu M-F., Files B. S., Arepalli S., Ruoff R. S. « Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties », *Phys. Rev. Lett.*, **84** (24), 5552 (2000)

Yudasaka M., Zhang M., Jabs C., Iijima S. « Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes », *Appl. Phys. A*, **71**, 449 (2000)

Z

Zhang M., Yudasaka M., Iijima S. « Diameter Enlargement of Single-Wall Carbon Nanotubes by Oxidation », *J. Phys. Chem. B*, **108**, 149 (2004)

Zhang X., Cao A., Li Y., Xu C., Liang J., Wu D., Wei B. « Self-organized arrays of carbon nanotube ropes », *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 183 (2002)

Zhang Z., Lieber C. M. « Nanotube structure and electronic properties probed by scanning tunneling microscopy », *Appl. Phys. Lett.*, **62** (22), 2792 (1993)

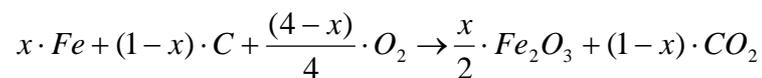
Zheng M., Jagota A., Semke E. D., Diner B. A., Mclean R. S., Lustig S. R., Richardson R. E., Tassi N. G. « DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes », *Nature Mat.*, **2**, 338 (2003)

Bibliographie

Annexe I

Calcul du taux d'impuretés dans les poudres de nanotubes Hipco

Ces poudres sont composées de carbone et de particules de fer. Lors d'une expérience d'ATG sous air, nous pouvons écrire la réaction suivante :



Soit M_0 la masse initiale de poudre avant l'expérience, M_f la masse de résidu obtenu à la fin de l'expérience, et $\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{M_f - M_0}{M_0}$ la perte de masse enregistrée. Les masses molaires du fer, du carbone et de l'oxygène étant respectivement de 55.85, 12 et 16 g.mol⁻¹, nous avons :

$$M_0 = 55.85x + 12 \cdot (1-x) = 43.85x + 12$$

$$M_f = \frac{x}{2} \cdot (2 \times 55.85 + 3 \times 16) = 79.85x$$

$$\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{36x - 12}{43.85x + 12}$$

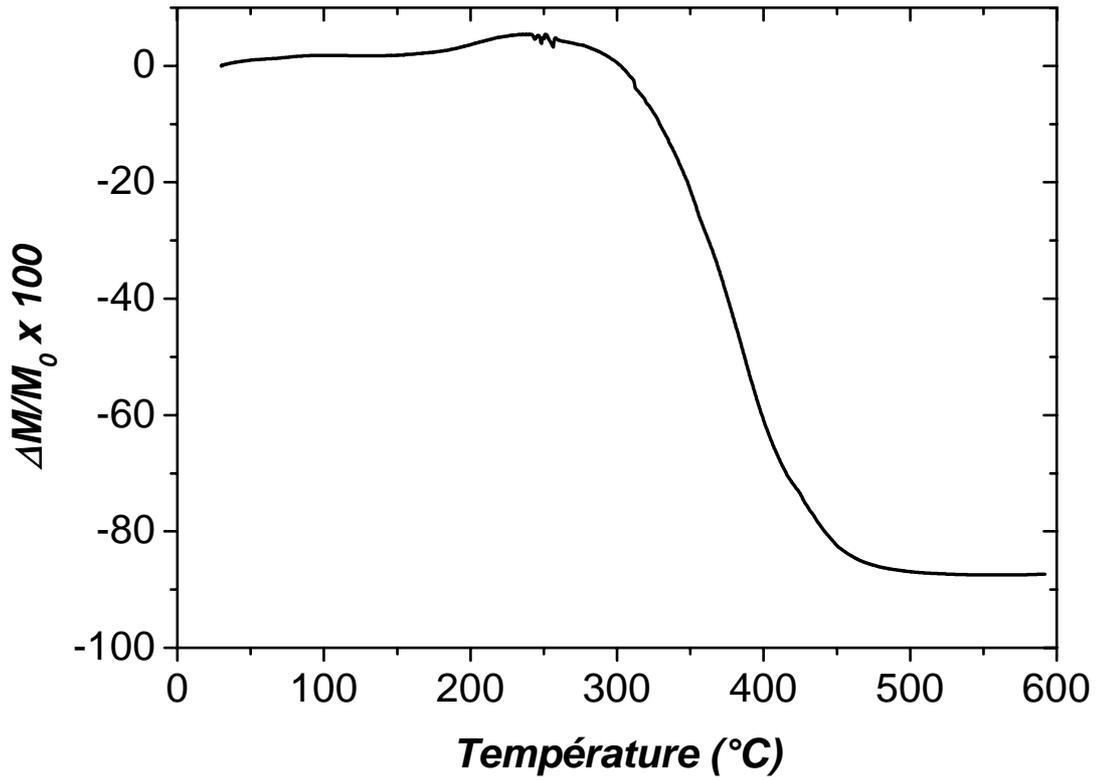
Ce qui conduit à :

$$x = \frac{-12 \cdot \left(1 + \frac{\Delta M}{M_0}\right)}{43.85 \cdot \frac{\Delta M}{M_0} - 36}$$

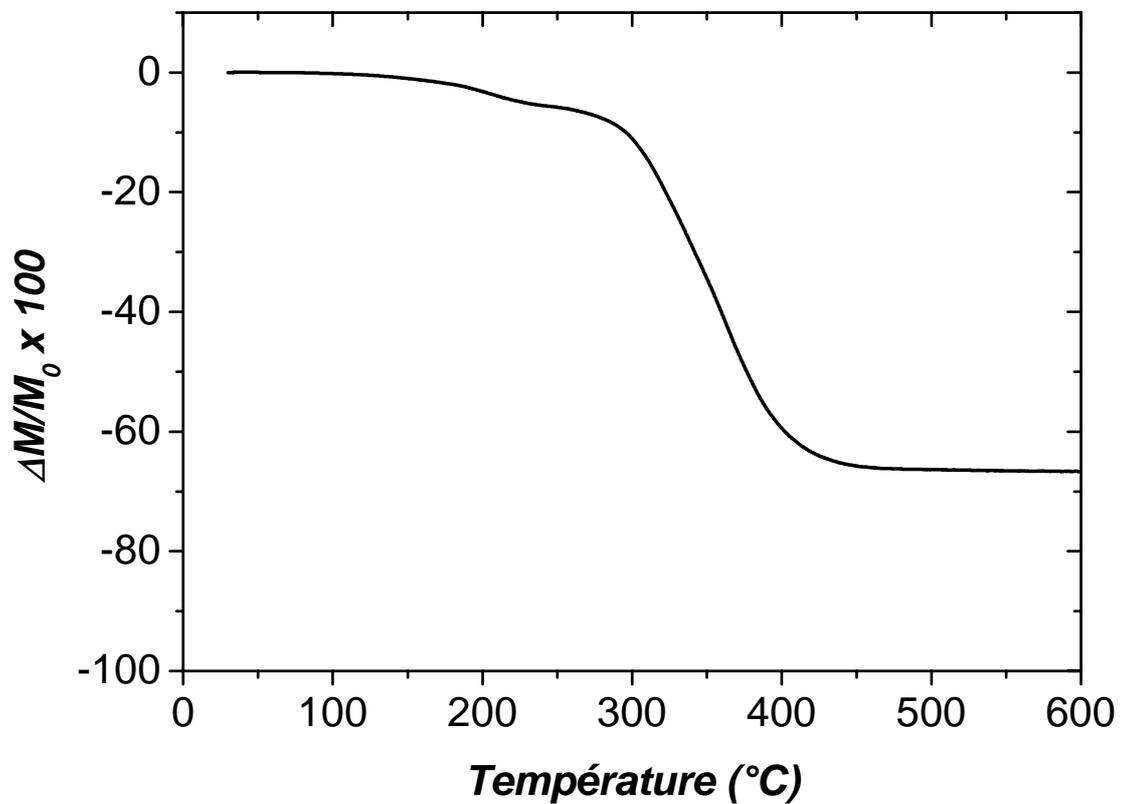
Ou encore, en pourcentage massique :

$$X = \frac{55.85x}{55.85x + 12 \cdot (1-x)} \quad (\times 100)$$

Les deux courbes présentées au verso montrent la perte de masse enregistrée lors d'expériences d'ATG sous air pour des poudres de nanotubes Hipco #86 et #R0211. Les quantités de fer déduites de ces courbes sont de 8.95 %_{wt} et 23.30 %_{wt} respectivement pour le lot #86 et #R0211.



Courbe thermo-gravimétrique d'une poudre de nanotubes monoparoi Hipco (#86). Expérience réalisée sous air.



Courbe thermo-gravimétrique d'une poudre de nanotubes monoparoi Hipco (#R0211). Expérience réalisée sous air.

Résumé :

Ce travail de thèse concerne l'étude de dispersions et de fibres de nanotubes de carbone. Nous nous sommes intéressés à l'influence de la structure des nanotubes et de la nature des dispersants sur la topologie des diagrammes de phases des suspensions. Nous montrons par ailleurs que les dimensions des nanotubes peuvent être caractérisées en suspension par diffusion dynamique dépolarisée de la lumière. Le deuxième aspect de ce travail concerne l'étude et l'optimisation des propriétés mécaniques, électriques et électromécaniques de fibres de nanotubes de carbone formulées grâce aux acquis de la partie précédente. Nous montrons que les fibres de nanotubes sont des systèmes prometteurs pour la réalisation de matériaux haute ténacité, de capteurs ou encore d'actionneurs électromécaniques.

Mots-clés :

Nanotubes, suspensions, fibres, matériaux, nématique, diffusion, ténacité, actionneurs

Abstract :

This thesis deals with the study of carbon nanotube suspensions and fibers. We have studied the influence of the nanotube structure and dispersants on the topology of phase diagrams of suspensions. In addition, we show that carbon nanotube dimensions can be characterized in suspension by depolarized dynamic light scattering. The second part of this work deals with the study and the optimization of mechanical, electrical and electromechanical properties of carbon nanotube fibers. We show that carbon nanotube fibers are particularly promising systems for the realization of high toughness materials, sensors and electromechanical actuators.

Keywords :

Nanotubes, suspensions, fibers, materials, nematic, scattering, toughness, actuators