

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI. CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:

Série:

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en sciences

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

THEME

**INFLUENCE DES ADDITIONS NANOMETRIQUES SUR LES
PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURALES
DES MATERIAUX**

Par
NAOUI Yassine

Soutenu le 21/01/2021

Devant le Jury :

Président : A. BOUBERTAKH Prof. Univ. Frères MENTOURI. Constantine 1

Rapporteur : S. HAMAMDA Prof. Univ. Frères MENTOURI. Constantine 1

Examineurs : R. GUEMINI Prof. Larbi ben M'hidi. Oum El Bouaghi

K. CHETEHOUNA Prof. INSA Centre Val de Loire. France

H. FARH Prof. Larbi Tébessi. Tébessa

Remerciements

Au début, et surtout, je dois remercier ALLAH, gloire à Lui, pour tout et m'avoir accordé le succès dans l'accomplissement de cette œuvre. Louange à ALLAH et merci à ALLAH.

Le présent travail a été effectué dans le 'Laboratoire de recherche thermodynamique et traitement de surfaces des matériaux' de l'Université des Frères MENTOURI - Constantine.

Je remercie vivement Monsieur S. HAMAMDA, Professeur à l'Université des Frères MENTOURI - Constantine, de m'avoir confié et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité pendant ces années ; qu'il soit assuré de mon estime et de ma reconnaissance.

Il m'est très agréable de remercier vivement Monsieur A. BOUBERTAKH, Professeur à l'Université des Frères MENTOURI - Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury de ma thèse.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur R. GUEMINI, Professeur à l'Université Larbi ben M'hidi – Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Un grand merci à monsieur K.CHETEHOUNA, professeur à l'institut nationale des sciences appliqués centre Val de Loire, France ; pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour sa participation scientifique.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur H. FARH, Professeur à l'Université Larbi Tébessi –Tébessa, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je veux remercier aussi monsieur Slimane CHALA, Mouhamed BOULEKLEB, Abdelmalek ZAHAF pour la relation fraternelle, et le maître de conférences monsieur Tahar DORBANI pour ses aides précieuses.

*Je ne peux pas oublier de remercier toute ma famille ;
ma mère, mon père, mes frères et sœurs pour leur soutien continu,
ainsi que mes amis et collègues*

Merci

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je voudrais dédier ce travail :

*À **mes chers parents**, que Dieu les protège et prolonge leur vie. La simple présence dans ma vie est un énorme soutien pour moi, et leurs prières ont toujours été une des raisons de mon succès.*

*De même, je ne peux pas oublier **mes frères** et **mes sœurs**, chacun en son nom, de me comprendre et de m'aider dans cette vie.*

*Et je n'oublie pas **mes amis** et **mes proches**, chacun selon sa place dans mon cœur, pour leur soutien moral et leurs encouragements constants.*

*Enfin, à **tous ceux qui m'ont motivé** d'une manière ou d'une autre.*

*À **tous ceux qui me sont chers.***

Yassine

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE..... 1

Chapitre I

I. Les nanocomposites: synthèse, structure et propriétés..... 7

I. 1. Introduction 7

I. 2. Traitement des nanocomposites 9

I. 2. 1 Matières premières 9

I. 2. 2 Méthodes de traitement 10

a) Nanocomposites à matrice céramique (CMNC) 10

b) Nanocomposites à matrice métallique (MMNC) 10

c) Nanocomposites à matrice polymère (PMNC) 11

I. 3. Structure et propriétés 13

I. 3. 1 Nanocomposites à matrice céramique 14

a) Systèmes de renforcement nanocomposites à matrice céramique-discontinu..... 14

b) Nanocomposites céramique/NTC 16

I. 3. 2 Nanocomposites à matrice métallique..... 16

a) Métal - systèmes de renforcement discontinus..... 16

b) Composites métal/NTC 19

I. 3. 3 Nanocomposites à matrice polymère 19

a) Nanocomposites polymère à renfort - discontinu (non stratifiés) 20

b) Nanocomposites polymères avec renforts en couches 23

c) Nanocomposites polymère/NTC 25

Chapitre II

II. Les nanotubes de carbone..... 27

II. 1. Présentation générale 27

II. 2. Historique « du C₆₀ aux nanotubes monocouches » 31

II. 3. Structure des nanotubes de carbone 35

II. 3. 1 Les nanotubes monocouches (mono-paroi)..... 35

II. 3. 2 Les nanotubes multicouches (multi-parois) 38

II. 3. 3 Echantillons réels (fagots, défauts et impuretés) :..... 39

II. 4. Synthèse des NTC: 39

II. 4. 1 Synthèse par l'arc électrique: 40

II. 4. 2 Synthèse par L'ablation Laser..... 41

II. 4. 3 Synthèse par la déposition chimique en phase vapeur (CVD) 42

II. 4. 4 Synthèse par la méthode de sol-gel 43

II. 4. 5	Tendances récentes dans la synthèse de NTC	44
II. 5.	Purification.....	46
II. 6.	Méthodes de caractérisation	48
II. 6. 1	Microscopies	48
II. 6. 2	Spectroscopies.....	50
II. 7.	Propriétés des NTC	53
II. 7. 1	Propriétés électriques	53
II. 7. 2	Propriétés mécaniques.....	54
II. 7. 3	Propriétés thermiques.....	55
II. 8.	Différentes applications techniques des nanotubes de carbone.....	55
II. 9.	Toxicité et impact environnemental.....	62
Chapitre III		
III.	Composites contenant des nanotubes de carbone	65
III. 1.	Introduction.....	65
III. 2.	Nanocomposites polymères/NTC	66
III. 2. 1	Introduction	66
III. 2. 2	Méthodes de synthèse des composites de polymère/nanotubes de carbone.....	67
a)	Mélange de solution	67
b)	Mélange à l'état fondu.....	68
c)	Polymérisation in situ.....	68
d)	Mélange en vrac	69
e)	Méthodes novatrices (Fibres et films à base de NTC)	70
III. 2. 3	Plusieurs défis à surmonter	70
III. 2. 4	Propriétés des composites de polymère/NTC	70
III. 3.	Nanocomposites céramique/NTC	71
III. 3. 1	Introduction	71
III. 3. 2	Préparation des nanocomposites céramique-NTC	72
III. 3. 3	Nanocomposites ciment Portland/NTC.....	74
a)	Effet des NTC sur les matériaux à base de ciment.....	76
b)	Propriétés mécaniques.....	76
c)	Module de Young et porosité	78
d)	Mécanisme d'amélioration.....	79
III. 4.	Nanocomposites métal/NTC	81
III. 4. 1	Introduction	81
III. 4. 2	Préparation des nanocomposites métal/NTC	82

a) Méthodes « ex situ ».....	85
b) Méthodes « in situ »	88
III. 4. 3 Nanocomposites fer-cuivre/NTC	89

Chapitre IV

IV. Matériaux étudiés et méthodes expérimentales.....	94
IV. 1. Composites luminescents à base de cellulose microcristalline (MCC).....	94
IV. 1. 1 Matériaux étudiés	94
IV. 1. 2 Méthodes expérimentales	95
IV. 2. Les nanocomposites contenant des NTC.....	97
IV. 2. 1 Nanocomposites Ciment portland/MWCNT.....	97
a) Matériaux étudiés :.....	97
b) Méthodes expérimentales.....	98
IV. 2. 2 Nanocomposites FeCu/MWCNT	99
a) Matériaux étudiés :.....	99
b) Méthodes expérimentales.....	100
IV. 3. Principes des méthodes expérimentales utilisées	103
IV. 3. 1 Microscopie électronique à transmission (TEM)	103
IV. 3. 2 Diffraction des rayons X (XRD)	104
a) Loi de Bragg.....	105
b) Chambre de Debye-Scherrer	106
c) Diffractomètre Bragg- Brentano	109
d) Position des raies de diffraction	110
IV. 3. 3 Spectroscopie Raman	111
IV. 3. 4 Photoluminescence.....	112
a) Luminescence et loi de Stokes	113
b) Caractéristiques générales de la luminescence.....	113
c) Le modèle de coordonnées de configuration.....	114
d) Le mécanisme de la luminescence	115
e) La Photoluminescence.....	116
(1) Luminescence intrinsèque :.....	117
(2) Luminescence extrinsèque :	117
IV. 3. 5 L'analyse thermique.....	118
a) La DSC.....	118
b) La thermogravimétrie.....	120
c) La dilatométrie	121

- Principe de fonctionnement 122

Chapitre V

V. Résultats et discussion..... 125

V. 1. Composites luminescents à base de cellulose microcristalline (MCC)..... 125

V. 1. 1 Analyse des données de microscopie optique et électronique..... 125

V. 1. 2 Analyse qualitative et quantitative de la composition des échantillons fabriqués 126

V. 1. 3 Analyse des données DRX:..... 126

V. 1. 4 Propriétés fluorescentes du MCC et des composites..... 128

V. 2. Les nanocomposites à base des nanotubes de carbone..... 131

V. 2. 1 Nanocomposites ciment portland/NTC 131

a) La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 131

b) La thermogravimétrie (TG) 133

c) La dilatométrie 136

d) La DRX 142

V. 2. 2 Nanocomposites FeCu/NTC 143

a) Caractérisation structurale..... 143

(1) Diffraction des rayons X 143

(2) Spectroscopie Raman 146

b) Caractérisation thermique 147

(1) La dilatométrie 147

(2) La DSC..... 151

(3) Analyse thermogravimétrique 153

V. 3. Conclusion..... 154

VI. CONCLUSION GENERALE 157

Références bibliographiques..... 162

Liste des figures

Figure I.1. Synthèse par intercalation en fusion de nanocomposites polymère/argile	12
Figure I.2. Différents types de composites issus de l'interaction de silicates en couches et de polymères: a) microcomposite à phases séparées; b) nanocomposite intercalé, et c) nanocomposite exfolié.....	13
Figure I.3. Micrographies TEM des nanocomposites a) Al ₂ O ₃ /10 poids %. (%) Co b) Al ₂ O ₃ /5 vol% Ni, c) Fe ₃ O ₄ /NTC.....	16
Figure I.4. Image TEM, b) le SAED correspondant de nanocomposite Al/SiC mélangé à l'état solide mécaniquement.....	19
Figure I.5. Structure typique de nanocomposites polymères renforcés par des particules.....	22
Figure II.1. Structure du graphite.....	27
Figure II.2. a) Structure du diamant, b) Schéma représentatif d'une maille CFC de diamant	29
Figure II.3. Structure du C ₆₀	30
Figure II.4 Du C ₆₀ au C ₈₀	30
Figure II.5. Nanotube de carbone monocouche	31
Figure II.6. Récapitulation des différentes formes allotropiques du carbone.....	31
Figure II.7. Schéma représentatif de MWNT.....	33
Figure II.8. Image TEM de faisceaux de nanotubes monocouches.....	34
Figure II.9. Coupe transversale (image TEM) d'oignons de carbone observés dans un échantillon de nanotubes monocouches.....	34
Figure II.10. Forme d'un nanotube zigzag.....	36
Figure II.11. Forme d'un nanotube armchair	36
Figure II.12. Forme d'un nanotube chiral	37
Figure II.13. Le vecteur chiral et les indices de chiralité	37
Figure II.14. a) Représentations schématiques d'un nanotube de carbone multiparoï (MWCNT). b) Image TEM de l'extrémité d'un nanotube multicouche	38
Figure II.15. «Cordes» de nanotubes de carbone.....	39
Figure II.16. a) : Technique de l'arc électrique.....	41
Figure II.17. Schéma de principe de la méthode de synthèse par ablation laser.....	42
Figure II.18. Réacteur CVD.....	43
Figure II.19. Représentation schématique de la technique de pyrolyse de vapeur nébulisée pour la synthèse des NTC.....	46
Figure II.20. (A-D) Micrographies représentatives des SWCNT à différentes étapes du processus de purification. (E) : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des faisceaux SWNT purifiés avant et après recuit.....	47
Figure II.21. Image SEM d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (GDPC).....	49
Figure II.22. Images SEM de films de nanotubes multicouches alignés.....	49
Figure II.23. Images STM à résolution atomique de nanotubes monocouches individuels.....	50
Figure II.24. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon brut de nanotubes produits par arc électrique.....	52
Figure II.25. Supercondensateur basé sur les NTC.....	57
Figure II.26. Nanotube unique fixé à la pointe pyramidale d'un porte-à-faux en silicium pour la microscopie à force de balayage (SFM).....	58
Figure II.27. Applications des NTC en microélectronique	61

Figure III.1. Représentation schématique des différentes étapes du traitement de polymère/NTC: (a) mélange de solution; (b) mélange à l'état fondu; (c) polymérisation in situ.	69
Figure III.2. (a) Le pontage de microfissures et (b) la rupture des MWCNT dans une pâte de ciment.	81
Figure III.3. (a) Diagramme schématique d'une gouttelette de liquide sur un solide. (b) Image optique après une goutte sessile de gouttelettes d'aluminium sur un substrat en graphite montrant un comportement non mouillant.	84
Figure III.4. diagramme schématique de la frittage au plasma d'étincelles (SPS)	87
Figure III.5. (a) Schéma du processus de broyage à boulets. (b) Les billes utilisées frappent les NTC et le matériau de la poudre de matrice, (c) soudent et intègrent les deux composants (d) et rebondissent de la particule de poudre pour relancer ce processus à un autre endroit	91
Figure IV.1. Image d'un microscope optique 'OLYMPUS GX51'	95
Figure IV.2. Image d'un microscope électronique à balayage électronique (SEM) 'Tescan Mira 3LMU'	96
Figure IV.3. Image d'un diffractomètre à poudre 'DRON-3M'	97
Figure IV.4. Image d'un dilatomètre 'NETZSH DIL 402C'	98
Figure IV.5. L'appareil de la DSC 'NETZSH STA 409 PC/ PG'	98
Figure IV.6. Image d'un diffractomètre 'XPERT-PRO'	99
Figure IV.7. Caractérisation microstructurale des matériaux sources: image SEM des poudres de (a) Fe et (b) Cu; (c) Image TEM des NTC.	100
Figure IV.8. Image du ruban final du nanocomposite FeCu/ MWCNT	100
Figure IV.9. Image d'un microscope électronique à balayage 'JEOL JSM-840'	101
Figure IV.10. Image d'un spectroscope Raman 'Bruker SENTERRA'	102
Figure IV.11. Image de L'appareil d'analyse calorimétrique différentiel 'Netzsch STA 449 F3 Jupiter'	103
Figure IV.12. Schéma illustrant les différents types de rayonnements produits lors de l'interaction rayonnement-matière.	104
Figure IV.13. Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.	106
Figure IV.14. Schéma de la chambre de Debye-Scherrer	107
Figure IV.15. Cône de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye- Scherrer.	107
Figure IV.16. Cliché de Debye-Scherrer - rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$	108
Figure IV.17. Indexation des pics	109
Figure IV.18. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.	109
Figure IV.19. Montage de θ_{hkl} et $2\theta_{hkl}$	110
Figure IV.20. Exemple d'un spectre Raman acquis sur un échantillon d'épiderme de mélanome paraffiné et fixé sur un support en fluorine	112
Figure IV.21. Schéma de niveau d'énergie de l'ion luminescent A. L'étoile (*) indique l'état excité, R le retour radiatif et NR le retour non radiatif à l'état fondamental.	114
Figure IV.22. Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle.	119
Figure IV.23. Oxydation d'une plaquette métallique.	121
Figure IV.24. Système de mesure de déplacement optoélectrique.	122
Figure IV.25. Schéma de la dilatométrie à tige.	123
Figure V.1. Images optiques (a) et MEB (b) de l'échantillon D/K ₂ Eu (PO ₄ (MoO ₄)/100	125

Figure V.2. Spectres de diffraction des rayons X pour des échantillons de différentes étapes de la préparation du MCC (1, 2) et pour le MCC fini (3, 4); 3 - laboratoire, 4 - MCC commercial	127
Figure V.3. Les spectres PL des échantillons: A2 (1), A3 (2), A5 (3), B6 (4) et composite C/AgNO ₃ (5).	129
Figure V.4. Spectres PL des composites D/K ₂ Bi (PO ₄) (MoO ₄): Eu/100 (a) et D/LaVO ₄ :Sm: Eu / 10 (b); la longueur d'onde d'excitation est indiquée sur la figure; T = 300 K.	130
Figure V.5. Courbe de la DSC de l'échantillon 1	131
Figure V.6. Courbe de la DSC de l'échantillon 2	132
Figure V.7. Courbes de DSC des deux échantillons (1 et 2).	133
Figure V.8. La thermogravimétrie de l'échantillon 1	134
Figure V.9. Courbe représentant la thermogravimétrie de l'échantillon 2	135
Figure V.10. Courbes représentant la thermogravimétrie des deux échantillons.	135
Figure V.11. Variation relative $\Delta L/L$ selon les trois directions de l'échantillon 1	136
Figure V.12. Variation relative $\Delta L/L$ selon les trois directions de l'échantillon 2	137
Figure V.13. Variation relative $\Delta L/L$ selon la direction Z des deux échantillons.	138
Figure V.14. Coefficient de dilatation thermique α de l'échantillon 1	138
Figure V.15. Coefficient de dilatation thermique α de l'échantillon 2	139
Figure V.16. Coefficient de dilatation α selon la direction x pour les deux échantillons.	140
Figure V.17. Coefficient de dilatation α suivant la direction y pour les deux échantillons.	140
Figure V.18. Coefficient de dilatation α suivant la direction z pour les deux échantillons.	141
Figure V.19. Le spectre DRX de l'échantillon 01	142
Figure V.20. Le spectre DRX de l'échantillon 02	143
Figure V.21. Spectres DRX des nanocomposites étudiés.	144
Figure V.22. Taille des cristallites en fonction de la concentration en MWCNT.	145
Figure V.23. Spectres Raman pour les nanocomposites FeCu/0,25% MWCNT, FeCu/0,75% MWCNT et FeCu/1% MWCNT.	146
Figure V.24. Evolution de la variation relative de $\Delta L/L_0$ en fonction des historiques de température	148
Figure V.25. Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour les échantillons étudiés	149
Figure V.26. Diagrammes DSC des échantillons FeCu, FeCu/0,25% MWCNT, FeCu/0,75% MWCNT et FeCu/1% MWCNT avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min	152
Figure V.27. la thermogravimétrie des échantillons FeCu, FeCu/0,25% MWCNT, FeCu/0,75% MWCNT et FeCu/1% MWCNT, avec un taux de chaleur de 10 °C/min.	153

Liste des tableaux :

Tableau 1. Tailles des caractéristiques pour les modifications significatives des propriétés signalées dans les systèmes nanocomposites..... 4

Tableau 2. Exemples de nanocomposites à matrice céramique et leurs propriétés. 15

Tableau 3. Propriétés des micro et nanocomposites Al₂O₃/SiC..... 15

Tableau 4. Résistance à la rupture et ténacité pour les micro et nanocomposites Si₃N₄/SiC 15

Tableau 5. Exemples de nanocomposites métalliques et de leurs propriétés. 17

Tableau 6. Propriétés mécaniques des nano et microcomposites Al/SiC..... 18

Tableau 7. Exemples de nanocomposites à matrice polymère et leurs propriétés..... 21

Tableau 8. Résistance à la traction des échantillons obtenus à partir de précurseurs par laminage avec 95% d'une déformation relative totale 92

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le progrès technologique, les besoins de la vie moderne et ceux de l'industrie, demandent des matériaux et des machines de plus en plus performants et économiques. Aussi les méthodes de recherches et les appareils d'investigation plus performants poussent les limites de la recherche encore plus loin. Les besoins écologiques et de la protection de l'environnement, la curiosité du savoir motivent les scientifiques dans la recherche et l'innovation pour trouver des nouveaux procédés et matériaux plus rentables, plus pratiques et efficaces, de grande durée de vie utilisées dans des conditions plus agressives telles que des température très élevées, des contraintes plus grandes, des milieux corrosifs, ...etc.

Un matériau composite est un matériau constitué de la combinaison de deux matériaux ou plus comportant une grande différence dans leurs propriétés physiques ou chimiques. Le matériau résultant possède alors des propriétés que les matériaux qui le constituent n'ont pas individuellement. Les éléments qui constituent les composites sont une matrice qui assure la cohésion et un renfort en faible charge qui sert à améliorer une propriété physique ou chimique de la matrice.

Les nanocomposites sont des composites dans lesquels au moins une des phases présente des dimensions de l'ordre du nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [1]. Les matériaux nanocomposites sont apparus comme des solutions de remplacement appropriées pour surmonter les limites des microcomposites et des monolithiques, tout en posant des problèmes de préparation liés au contrôle de la composition élémentaire et à la stoechiométrie dans la phase de nanocluster. Ils seraient les matériaux du 21ème siècle en vue de posséder un design unique et des combinaisons de propriétés qui ne se retrouvent pas dans les composites conventionnels. La compréhension générale de ces propriétés n'a pas encore été atteinte [2], même si la première conclusion à leur sujet a été rapportée dès 1992 [3].

Le nombre d'articles publiés contenant des mots tels que nanoscience, nanotechnologie, nanomatériaux, etc., a doublé en 1,6 an à la fin des années 1990 [4]. En outre, une étude bibliographique réalisée révèle qu'un énorme nombre des articles contiennent les mots clés nanocomposite ont été publiés sur des nanocomposites au cours des dernières décennies. De plus, des conférences spécifiques et des numéros spéciaux de

certaines revues ont été consacrés exclusivement aux sciences et technologies émergentes des nanomatériaux.

Il a été rapporté que des changements dans les propriétés des particules peuvent être observés lorsque la taille des particules est inférieure à un niveau particulier appelé "taille critique" (**tableau 1**) [5]. De plus, à mesure que les dimensions atteignent le niveau nanométrique, les interactions aux interfaces de phase sont grandement améliorées, ce qui est important pour améliorer les propriétés des matériaux. Dans ce contexte, le rapport surface/volume des matériaux de renforcement utilisés dans la préparation des nanocomposites est crucial pour la compréhension de leurs relations structure-propriété. En outre, la découverte des nanotubes de carbone (NTC) en 1991 [6] et leur utilisation ultérieure pour fabriquer des composites présentant certaines des propriétés mécaniques, thermiques et électriques uniques liées aux NTC [7–9] ont ajouté une nouvelle dimension intéressante à ce domaine. La possibilité de filer les NTC en produits composites et en textiles [10] a permis une avancée supplémentaire dans le traitement et les applications des nanomatériaux contenant des NTC. De nos jours, les nanocomposites offrent des nouvelles opportunités technologiques et commerciales à tous les secteurs de l'industrie, en plus d'être respectueux de l'environnement [11].

Comme dans le cas des microcomposites, les matériaux nanocomposites peuvent être classés, en fonction de leurs matériaux de matrice, en trois catégories différentes:

- Nanocomposites à matrice céramique (CMNC).
- Nanocomposites à matrice métallique (MMNC).
- Nanocomposites à matrice polymère (PMNC).

Les systèmes nanocomposites, y compris ceux renforcés par les NTC, ont fait l'objet de nombreuses études depuis les années 90. En conséquence, le nombre de publications sur le sujet a augmenté de façon constante et continue, y compris des revues périodiques [12–17]. En dépit de cette croissance, la majorité des revues décrivent l'état actuel d'un seul type de nanocomposite. Dans le cas de PMNC, les revues traitent des aspects de traitement, y compris ceux concernant les silicates en couches [13], les systèmes à base de polymères conducteurs et biodégradables [14,15], les fibres renforcés [17] et les aspects structure/ morphologie/ propriété [16], ainsi que applications et perspectives, y compris les principales opportunités et difficultés liées au développement de nanocomposites de fibres structurels et fonctionnels [13].

Prenons l'exemple de la conductivité électrique, les polymères conventionnels sont des isolants électriques, présentant une résistivité de 10^{14} - 10^{16} Ohms. Pourtant dans certaines applications, des matériaux conducteurs sont nécessaires comme pour les peintures électrostatiques comme dans l'automobile ou l'électronique. L'introduction de particules conductrices, par exemple du noir de carbone, dans une matrice polymère conduit à l'obtention de composites dont la conductivité électrique est améliorée par rapport à la matrice seule. L'augmentation des propriétés électriques est permise par la formation entre particules voisines de chemins de percolation qui permettent le transport des charges électriques [18]. La teneur en particules conductrices doit alors dépasser une concentration critique, le seuil de percolation, pour observer un accroissement important de la conductivité électrique du composite. Dans le cas des particules de noir de carbone, 20 à 40% en masse sont nécessaires pour atteindre une variation significative des propriétés électriques, à cause notamment de leurs facteurs de forme proche de 1 [19]. Les propriétés mécaniques et rhéologiques s'en trouvent alors modifiées et des difficultés de mise en œuvre peuvent être rencontrées.

Les composites à base de polymères conducteurs sont des matériaux novateurs ayant moins d'une décennie d'histoire. On pense que le contrôle total de l'ensemble du système composite à base de polymères conducteurs [14] et l'optimisation de leurs propriétés physiques (telles que la conductivité électrique et la stabilité colloïdale) n'ont pas encore été atteints, alors que leur disponibilité commerciale dans le proche avenir et un grand pas en avant pour la science des matériaux est attendu avec leur utilisation appropriée. Dans le cas des nanocomposites biodégradables à base de polymères, les récents développements en matière de préparation, de caractérisation et de propriétés, notamment le comportement de la cristallisation et la rhéologie à l'état fondu, des nanocomposites matriciels et en couches (montmorillonite) ont été discutés [15,16].

Après le diamant et le graphite une nouvelle variété de carbone pur, les fullerènes dont l'empilement compact constitue une nouvelle forme allotropique du carbone fut synthétisée en 1985 par Kroto et al. [20]. Six ans après, la découverte, par Iijima [6], des nanotubes de carbone de type multicouches (multi-walled carbon nanotube MWNT).

Depuis leur découverte et leur mise en évidence en 1991 par Iijima [6], les nanotubes de carbone apparaissent comme la charge nanométrique optimale qui possède à la fois de bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Les

propriétés des SWCNTs (*Single-Walled Carbon Nano-Tubes*) mesurées ou calculées sont les suivantes [21]:

Module en tension : 600 GPa à 1 TPa, Contrainte à la rupture 63 GPa avec une déformation à la rupture de 10 % - Conductivité thermique : 6000 W/m.K - Conductivité électrique: 1-100 S/cm -Densité : 1.3 g/cm³

De la même manière, un accent critique est mis sur la solidité et la liaison interfaciale entre les NTC et les matrices polymères [12] afin de souligner le transfert de contrainte de la matrice et le potentiel de ces composites pour une production possible de polymère NTC à grande échelle. Ici, les problèmes rencontrés jusqu'à présent sont pris en compte, et des suggestions sont données concernant une fraction volumique critique de NTC pour obtenir un renforcement approprié (comme observé dans les microcomposites); les mécanismes de défaillance possibles dans ces composites sont également présentés.

Tableau 1. Tailles des caractéristiques pour les modifications significatives des propriétés signalées dans les systèmes nanocomposites [5].

Propriétés	Taille de l'entité (nm) à laquelle des changements peuvent être attendus
Activité catalytique	<5
Rendre les matériaux magnétiques durs mous	<20
Produire des changements d'indice de réfraction	<50
Produire du super paramagnétisme et d'autres phénomènes électromagnétiques	<100
Produire un renforcement et un durcissement	<100
Modification de la dureté et de la plasticité	<100

Les principales caractéristiques, l'état actuel et les développements récents dans le domaine sont fournis, en se concentrant sur les méthodes de préparation, la structure, les propriétés et les applications de ces systèmes. Les utilisations potentielles des nanocomposites et les opportunités qu'elles offrent, ainsi que les perspectives d'avenir et les aspects du marché et de la sécurité sont également présentés.

Dans notre présente thèse, nous proposons d'étudier les propriétés thermodynamiques et structurales des composites luminescentes à base de cellulose microcristalline, et aussi des nanocomposites des nanotubes de carbone multiparois qui sont ciment portland composé (CPC/MWCNT) et nanocomposites de Fer-Cuivre (FeCu/MWCNT). Des études dilatométriques, calorimétriques, mécaniques, et

spectroscopiques ont été réalisées.

Alors que dans le premier chapitre, on parle des nanocomposites en général puis on passe à une introduction aux nanotubes de carbone ; certainement on a concentré sur nanotubes de carbone ; la découverte, les méthodes de synthèse, caractérisation, propriétés, applications ... etc dans le deuxième chapitre. Dans le troisième chapitre, on parle des nanocomposites de nanotubes de carbone ; y compris polymères/NTC, céramiques/NTC, métal/NTC.

Le quatrième chapitre est réservé aux matériaux étudiés et méthodes utilisées. Elles contiennent présentation des matériaux étudiés, méthodes de caractérisation qui sont : la dilatométrie, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la thermogravimétrie (TG), DRX, spectroscopie Raman et photoluminescence.

Le cinquième chapitre ce sont les résultats et discussion ; où on présente nos résultats, et on termine par une conclusion.

CHAPITRE I

Les nanocomposites

I. Les nanocomposites: synthèse, structure et propriétés

I. 1. Introduction :

Avant d'entrer dans les détails sur le traitement, la structure, les propriétés et les applications des trois types de nanocomposites, examinons les potentiels de ces systèmes et les opportunités générales qu'ils offrent. Les céramiques ont une bonne résistance à l'usure et une stabilité thermique et chimique élevée. Cependant, ils sont fragiles. Dans ce contexte, la faible ténacité de la céramique reste un obstacle à son utilisation plus large dans l'industrie. Afin de surmonter cette limitation, les nanocomposites à matrice céramique ont attiré l'attention, principalement en raison de l'amélioration significative des propriétés mécaniques pouvant être obtenues. Par exemple, l'incorporation de composants dissipant l'énergie, tels que des trichites, des fibres, des plaquettes ou des particules, dans la matrice céramique peut entraîner une augmentation de la résistance à la rupture [22,23]. Les renforts dévient la fissure et/ou fournissent des éléments de pontage, empêchant une ouverture ultérieure de la fissure. De plus, la phase incrustée subit une transition de phase en même temps que l'expansion de volume initiée par le champ de contraintes d'une fissure en propagation, contribuant à la trempe et au processus de renforcement, même dans les nanocomposites [24,25].

Des travaux innovateurs [25,26] ont révélé le potentiel des nanocomposites à matrice céramique (CMNC), principalement le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$. La plupart des études rapportées jusqu'à présent ont confirmé le renforcement notable de la matrice Al_2O_3 après l'ajout d'une fraction volumique faible (c'est-à-dire $\sim 10\%$) de particules de SiC de taille appropriée et le pressage à chaud du mélange résultant. Certaines études ont expliqué ce mécanisme de durcissement basé sur le rôle de pontage des fissures des renforts nanométriques [27]. Par conséquent, l'incorporation de nanofibres à haute résistance dans les matrices céramiques a permis la préparation de nanocomposites avancés avec une ténacité élevée et des caractéristiques de défaillance supérieures par rapport aux défaillances soudaines des matériaux céramiques [28].

Les nanocomposites à matrice métallique (MMNC) désignent des matériaux constitués d'une matrice en métal ductile ou en alliage dans lequel un matériau de renforcement nanométrique est implanté. Ces matériaux combinent des caractéristiques

métalliques et céramiques, à savoir une ductilité et une ténacité élevées, avec une résistance et un module élevés. Ainsi, les nanocomposites à matrice métallique conviennent à la production de matériaux présentant une résistance élevée au processus de compression/cisaillement et des capacités de température de service élevée. Ils présentent un potentiel d'application extraordinaire dans des nombreux domaines, tels que les industries aérospatiale et automobile et le développement de matériaux de structure [29]. Les deux nanocomposites MMNC et CMNC avec NTC sont tous prometteurs, mais posent également des défis pour un réel succès.

Les matériaux polymères sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur facilité de production, de leur nature légère et souvent ductile. Cependant, ils présentent certains inconvénients, tel qu'un faible module et une faible résistance par rapport aux métaux et à la céramique. Dans ce contexte, une approche très efficace pour améliorer les propriétés mécaniques consiste à ajouter des fibres, des plaquettes ou des particules en tant que renforts à la matrice polymère [30,31]. En outre, les renforts métalliques et céramiques offrent des voies frappantes vers certaines propriétés magnétiques, électroniques, optiques ou catalytiques uniques provenant de nanoparticules inorganiques, qui s'ajoutent à d'autres propriétés polymères telle que la processibilité et l'aptitude de formation de film [32]. Cette approche améliore les polymères tout en maintenant leur nature légère et ductile [33]. Un autre aspect important est que les renforts nanométriques ont un potentiel exceptionnel pour générer de nouveaux phénomènes, ce qui conduit à des propriétés spéciales pour ces matériaux. Il est à noter que l'efficacité de renforcement de ces composites, même à faibles fractions volumiques, est comparable à 40-50% pour les fibres des microcomposites [15].

L'ajout de renforts à une grande variété de résines polymères améliore considérablement leur biodégradabilité. En outre, les futurs concepts de mission spatiale impliquent de grands engins spatiaux ultra-légers appelés "Gossamer" [34]. Les matériaux requis pour ces engins spatiaux devraient posséder et maintenir une combinaison spécifique de propriétés pendant une longue période (10-30 ans) dans des environnements relativement difficiles tels que 173 à 373 K pour les satellites et des températures de cyclisme de 1273 K pour des véhicules de rentrée, exposition à l'O₂ atomique et au rayonnement solaire. Certains des engins spatiaux Gossamer sont des pièces mécaniques mobiles telles que des engrenages et des gyroscopes, et d'autres comprennent des panneaux/voiles solaires, des antennes et des entraînements, des pare-soleil, des radars,

des concentrateurs solaires et des rayons réflecteurs. Il a été signalé [34] que ces pièces devront être fabriquées à partir de matériaux souples et appropriés, pouvant être pliés ou emballés en petits volumes, de la même manière que ceux disponibles dans les lanceurs classiques, et devraient avoir de nombreux concepts de mission communs. Les nanocomposites polymères incorporés dans un oxyde métallique semblent répondre à ces exigences. De même, les propulseurs de fusée sont préparés à partir d'un nanocomposite polymère-Al/Al₂O₃ afin d'améliorer les performances balistiques [35].

I. 2. Traitement des nanocomposites

I. 2. 1 Matières premières

Comme pour les microcomposites, les nanocomposites de matrice céramique CMNC incluent Al₂O₃, SiC, SiN, etc., tandis que les matrices métalliques utilisées dans les MMNC sont principalement Al, Mg, Pb, Sn, W et Fe, et toute la gamme de polymères, par exemple, les polymères vinyliques, les polymères de condensation, les polyoléfines, les polymères spéciaux (y compris une variété de molécules biodégradables) sont utilisés dans les PMNC. En général, c'est le renforcement qui est de la taille située dans la gamme nano dans ces matériaux.

Des renforts cristallins synthétiques et naturels ont été utilisés, tels que le Fer et d'autres métaux, les argiles, la silice, le TiO₂ et d'autres oxydes métalliques, bien que les argiles et les silicates en couches soient les plus courants [36]. Ceci est dû à leur disponibilité avec de très petites tailles de particules et à la chimie d'intercalation bien connue [36,37], en plus de générer des propriétés améliorées même lorsqu'elles sont utilisées en très faibles concentrations [38]. La plupart de ces renforts sont préparés par des techniques connues ; chimique, mécanique (par exemple, broyage à billes), dépôt en phase vapeur, etc.

De même, les nanotubes de carbone NTC sont préparés principalement par des méthodes de dépôt chimique en phase vapeur et des détails sont disponibles ailleurs [39,40]. Des modifications de surface des renforts sont effectuées pour obtenir une distribution homogène avec une moindre agglomération et pour améliorer la liaison interfaciale entre la matrice et les renforts de taille réduite. Dans le cas des NTC, l'utilisation de tensioactifs, l'oxydation ou la fonctionnalisation chimique des surfaces font partie des techniques utilisées [12]. Les méthodes chimiques peuvent être plus efficaces,

en particulier pour les matrices polymères et céramiques (des détails se trouvent dans le troisième chapitre).

I. 2. 2 Méthodes de traitement

Malgré leurs dimensions nanométriques, la plupart des techniques de traitement des trois types de nanocomposites restent presque les mêmes que dans les microcomposites. Ceci est également vrai même pour les composites renforcés de NTC. Des détails sur ces techniques sont donnés ci-dessous.

a) Nanocomposites à matrice céramique (CMNC)

Des nombreux procédés ont été décrits pour la préparation de nanocomposites à matrice céramique [41–43]. Les méthodologies les plus courantes, telles qu'utilisées pour les microcomposites, sont la méthode en poudre conventionnelle; Voie de précurseur; Pulvérisation pyrolyse; Les techniques du vapeur (CVD et PVD) et les méthodes chimiques, qui incluent le processus sol-gel, les approches colloïdales et de précipitation ainsi que la synthèse de modèles.

Une grande variété de paramètres affectant le processus sol-gel, tels que le type de solvant, le timing, le pH, le précurseur, le rapport eau/métal, etc., permettent un contrôle polyvalent des propriétés structurales et chimiques des oxydes finis [44].

En ce qui concerne le traitement des nanocomposites céramiques renforcés aux nanotubes de carbone (NTC), de nombreuses approches ont été décrites [45,46].

b) Nanocomposites à matrice métallique (MMNC)

Les techniques les plus courantes de traitement des nanocomposites à matrice métallique sont la pyrolyse par pulvérisation; Infiltration de métal liquide; Solidification rapide; Techniques à la vapeur (PVD, CVD); Méthodes d'électrodéposition et méthodes chimiques, comprenant des procédés colloïdaux et sol-gel [47–53] . On ne trouve que deux rapports, par exemple, sur des nanocomposites à base de Fe préparés par des techniques de solidification. Le premier, de Branagan [51], est appelé "acier nanocomposite dévitrifié". Ceci a été obtenu en trempant le verre métallique obtenu à partir d'un alliage à base de fer, puis en dévitrifiant le précurseur de verre par traitement thermique au-dessus de sa température de cristallisation. Cela a abouti à un matériau présentant une microstructure multiphase cristalline. La formation de nanophases a été

expliquée par la fréquence de nucléation élevée dans le temps limité nécessaire à la croissance des grains avant l'impact. Des difficultés ont été rencontrées dans la préparation de composites avec des particules très fines en raison de leur agglomération induite et de leur distribution non homogène. L'utilisation des ultrasons a permis d'améliorer la mouillabilité entre la matrice et les particules [51].

Un certain nombre de MMC renforcées par des NTC ont été synthétisées par différentes techniques [54–58].

c) Nanocomposites à matrice polymère (PMNC)

Des nombreux procédés ont été décrits pour la préparation de nanocomposites polymères, comprenant des matériaux en couches et ceux contenant des NTC [59–63]. Les plus importants sont: i) l'intercalation du polymère ou du pré-polymère à partir de la solution; ii) polymérisation intercalative in situ; iii) intercalation à l'état fondu (figure I.1); iv) Mélange direct de polymère et de particules; v) synthèse de modèles; vi) polymérisation in situ; et vii) procédé sol-gel. Des publications traitant de divers procédés d'incorporation de nanodispersoïdes dans des polymères conducteurs sont également disponibles [14,63] ; le plus important est probablement l'incorporation de structures inorganiques en blocs dans les polymères organiques. Il convient de noter que, dans ce procédé, une gamme de nanocomposites ayant des structures intercalées à exfoliées peut être obtenue, en fonction de degré de pénétration des chaînes de polymères dans les galeries de silicate [14]. En conséquence, cette procédure est devenue la norme pour la préparation de combinaisons de polymères-en couches silicate.

La préparation de nanocomposites polymères renforcés par des NTC est généralement effectuée par différentes méthodes, notamment le mélange direct, le mélange en solution, le mélange en fusion et la polymérisation in situ [61–63].

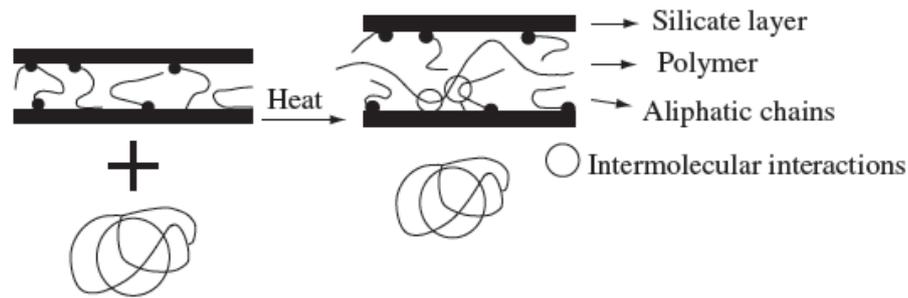


Figure I.1. Synthèse par intercalation en fusion de nanocomposites polymère/argile [64].

Dans le cas de nanocomposites contenant des renforts en couches, en fonction de la nature des composants (silicate en couche, cation organique et matrice polymère), du mode de préparation et de la force des interactions interfaciales entre la matrice polymère et le silicate en couche (modifié ou non), trois types différents de nanocomposites PLS peuvent être obtenus, comme illustré à la figure I.2. [13].

Lorsque le polymère est incapable de s'intercaler entre les feuilles de silicate, un composite à phases séparées (Fig. I.2) est obtenu, dont les propriétés restent dans la même gamme que celles des microcomposites traditionnels. D'autre part, dans les nanocomposites intercalés, l'insertion d'une matrice polymère dans la structure de silicate en couche se produit de manière cristallographiquement régulière, quel que soit le rapport argile/ polymère. Une morphologie multicouche bien ordonnée, construite avec une alternance de couches polymères et inorganiques est générée. Normalement, seules quelques couches moléculaires de polymère peuvent être intercalées dans ces matériaux.

La méthode *in situ* peut être utilisée avec des fibres minérales/ végétales, avec la possibilité d'attacher le polymère à la surface greffée par des groupes de liaison (agents de couplage), qui optimisent la liaison à l'interface et, par conséquent, les propriétés mécaniques [65].

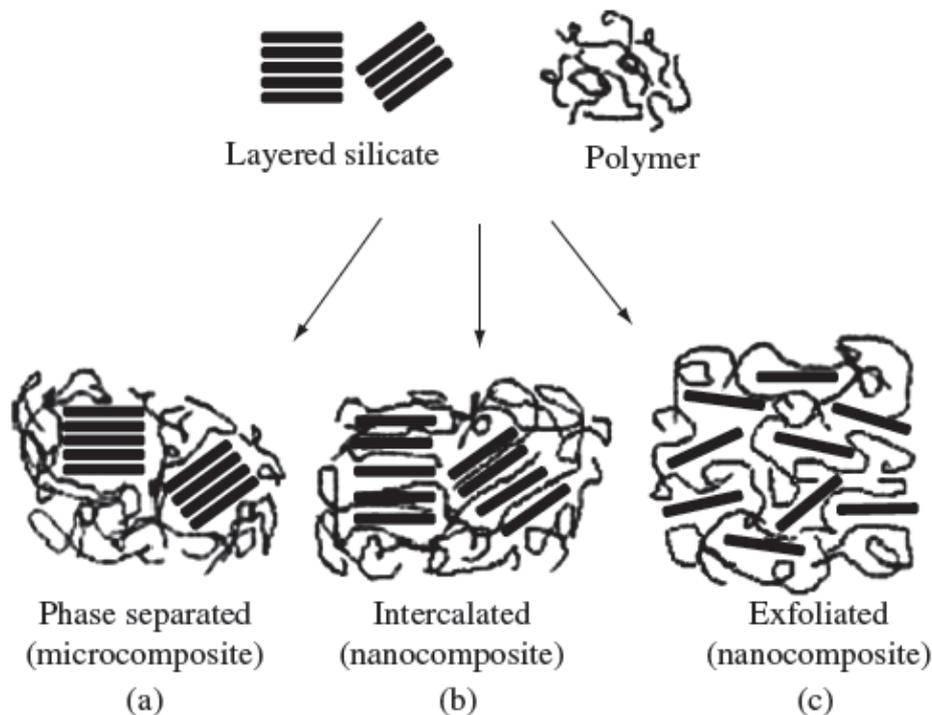


Figure I.2. Différents types de composites issus de l'interaction de silicates en couches et de polymères: a) microcomposite à phases séparées; b) nanocomposite intercalé, et c) nanocomposite exfolié [14].

Malgré l'utilisation réussie de ces différentes méthodes pour la préparation des nanocomposites à base de polymères, il manque toujours des informations sur divers facteurs, tels que i) l'utilisation d'une méthode appropriée pour une combinaison matrice-renforcement spécifique ou ii) la quantité maximale de renforcements pour donner des combinaisons de propriétés optimales et réduire le coût des processus, etc. Il est donc nécessaire d'examiner ces aspects, y compris l'utilisation de techniques de simulation et de modélisation.

I. 3. Structure et propriétés

La structure des nanocomposites consiste généralement en un matériau de matrice contenant les composants de renforcement nanométriques sous forme de particules, moustaches, fibres, nanotubes, etc. [66]. Différents chercheurs ont utilisé divers équipements et techniques pour la caractérisation de nanocomposites, notamment la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie à effet tunnel à balayage (*scanning tunneling microscopy* 'STM'), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), la résonance magnétique nucléaire (RMN), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), microscopie électronique à balayage et à

transmission (*SEM/TEM*), etc. Par exemple, l'AFM est un outil puissant pour étudier la surface même à l'échelle nanométrique, comme en témoignent les travaux de Veith et al. [67,68]. Des études simultanées de diffusion des rayons X aux petits angles (*SAXS*) et par diffractométrie des rayons X (*XRD*) ont été utilisées pour la caractérisation quantitative de nanostructures et de structures cristallites dans certains nanocomposites [15,69]. En outre, des calculs/simulations théoriques ont été élaborés pour prévoir les propriétés de résistance, notamment les courbes contrainte/déformation [51,70].

I. 3. 1 Nanocomposites à matrice céramique

Les céramiques sont généralement fragiles et se fracturent facilement à la suite de la propagation des fissures. Des tentatives ont été faites pour rendre les céramiques adaptées aux applications d'ingénierie en incorporant une phase de métal ductile ou une autre céramique dans la matrice. Cela conduit à des propriétés mécaniques améliorées telles que la dureté et la ténacité, qui résultent de la relation entre les différentes phases, la matrice et les renforcements, aux limites de phase dans tout le matériau. Le rapport surface/volume des matériaux de renforcement revêt une importance fondamentale pour la compréhension de la relation structure-propriété dans les CMNC. Nous allons donc d'abord discuter de ces améliorations dans certains nanocomposites à base de céramique et les relier aux morphologies observées.

a) *Systèmes de renforcement nanocomposites à matrice céramique-discontinu*

Le **tableau 2** présente des exemples de nanocomposites céramiques et des améliorations observées de leurs propriétés par rapport aux matériaux monolithiques respectifs. Le **tableau 3** compare les propriétés mécaniques du système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ et de son homologue microcomposite [27,71].

Ces tableaux montrent qu'il existe une amélioration significative de la résistance du nanocomposite par rapport à son homologue micro. La résistance à la rupture, par exemple, est nettement plus élevée en raison de la plus grande interaction interfaciale entre les particules dans les nanocomposites. Par ailleurs, les systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3/5$ à 15% SiC [72] présentaient des rainures superficielles de déformation plastique par rapport à la fracture intergranulaire observée dans les matériaux monolithiques. Il n'y avait pas de transition d'usure en fonction du temps pour ces composites même à des charges de 20-100 N, mais des taux d'usure avant transition de $1-2 \times 10^{-8}$ mm/Nm ont été observés pour les matériaux monolithiques et composites. Le taux d'usure spécifique diminue avec la

distance de glissement. Cette amélioration des propriétés observées dans les nanocomposites céramiques peut également être illustrée par le système $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ (**tableau. 4**) [73].

Tableau 2. Exemples de nanocomposites à matrice céramique et leurs propriétés.

Matrie/Renforcements	Propriétés	Réf.
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	Amélioration de la résistance et de la ténacité	[74]
$\text{MoSi}_2/\text{ZrO}_2$	-	[75]
$\text{B}_4\text{C}/\text{TiB}_2$,	-	[76]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$	-	[26]
MgO/SiC	-	[74]
Mullite/ SiC	-	[77]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	-	[78]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$	-	[79]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NdAlO}_3$	Photoluminescence améliorée	[80]

Tableau 3. Propriétés des micro et nanocomposites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ [27,71].

Propriétés/Matériau	Composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCp}$	Nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCp}$
Dureté Vickers (GPa)	-	22
Module de Young (GPa)	-	383
Résistance à la rupture (MPa)	106-283	549-646
Résistance à la fracture ($\text{MPam}^{1/2}$)	2.4-6.0	4.6–5.5

Tableau 4. Résistance à la rupture et ténacité pour les micro et nanocomposites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ [73,81].

Propriétés/Matériau	composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	nanocomposite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$
Résistance à la rupture (MPa)	700	1300
Résistance à la fracture ($\text{MPam}^{1/2}$)	5.3	7

On peut constater que le nanocomposite présente des améliorations significatives de la résistance à la rupture et de la ténacité, de la résistance à la température et de la résistance au fluage par rapport à sa contrepartie micro et au composant de matrice monolithique. Par exemple, le système $\text{Si}_3\text{N}_4/30\% \text{SiC}$ a une résistance de 1080 MPa à 1673 K, alors que la résistance de l'échantillon monolithique diminue considérablement à haute température. De plus, à 1673 K et à une tension de 200 MPa, Si_3N_4 échoue après 0,4

heure à 0,3% de déformation, alors que le nanocomposite Si_3N_4 / 10% SiC n'échoue pas, même après 1 000 heures à 1,5% de déformation.

En ce qui concerne les études morphologiques, la figure I.3 (a,b,c) montre les microstructures de certains nanocomposites à matrice céramique d' Al_2O_3 et Fe_2O_3 contenant une bonne distribution de nanoparticules de Co et Ni ou de NTC. La présence de particules métalliques conduit à l'amélioration des conductivités électriques et thermiques et des propriétés magnétiques, électroniques et optiques, ainsi qu'au développement de caractéristiques nouvelles et uniques grâce aux composants nanométriques.

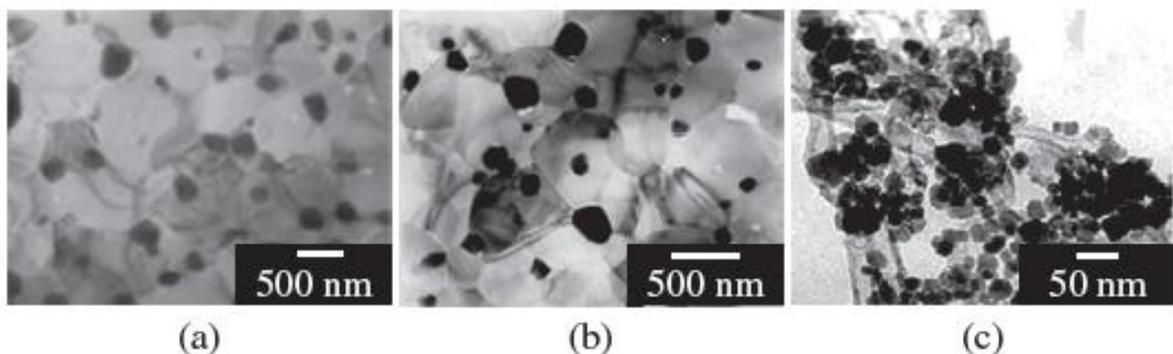


Figure I.3. Micrographies TEM des nanocomposites a) Al_2O_3 /10 poids % Co b) Al_2O_3 /5 vol% Ni, c) Fe_3O_4 /NTC [66,82,83].

b) *Nanocomposites céramique/NTC*

L'incorporation des NTC dans les céramiques a suscité de plus en plus d'intérêt ces dernières années [84,85]. Cependant, l'étude est encore loin d'être exploitée en raison de la forte agrégation des NTC dans la matrice.

Contrairement aux fibres de carbone, les NTC tels que préparés ont tendance à former des faisceaux en raison des forces de van der Waals, et il est difficile de les séparer individuellement.

I. 3. 2 Nanocomposites à matrice métallique

a) *Métal - systèmes de renforcement discontinus*

Le **tableau 5** illustre des exemples de nanocomposites à matrice métallique et leurs propriétés respectives.

Le système $\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_{23}\text{C}_6/\text{Fe}_3\text{B}$ fournit un bon exemple de la façon dont des propriétés uniques peuvent découler de nanocomposites métalliques [51]. Les valeurs de dureté ont mesurées (GPa) pour des échantillons de lingot et de ruban préparés à partir de

ce système. Les valeurs de dureté Vickers de ces deux formes d'alliage produites par Branagan et Tang [51] se sont révélées être de 10,3 et 11 GPa à l'état solidifié. La variété de ruban a montré une dureté accrue avec l'augmentation de la température de traitement thermique, montrant un maximum de 16,2 GPa à 973 K (supérieur à celle des aciers et des alliages durs) et une diminution à 10,5 GPa à 1123 K. Ceci peut être comparé à celle de lingot (8 à 873 et 6,6 GPa à 973 K).

Tableau 5. Exemples de nanocomposites métalliques et de leurs propriétés.

Matrice/renforcement	Propriétés	Référence
Ag/Au	Amélioration de l'activité catalytique	[86]
Ni/PSZ et Ni/YSZ	Dureté et résistance améliorées	[5,87]
Cu/Nb	Micro-dureté améliorée	[88]
Al/AlN	Résistance à la compression plus élevée et faible taux de déformation	[89]
Al/SiC	Dureté et modules élastiques améliorés	[90]
NTC/Sb et NTC/SnSb _{0,5}	Améliorations des propriétés d'intercalation Li +	[56,91]
α -Fe/Fe ₂₃ C ₆ /Fe ₃ B	Amélioration drastique de la dureté	[51]
Cu/Al ₂ O ₃	Micro-dureté améliorée	[92]
CNT/Fe ₃ O ₄	Amélioration de la conductivité électrique	[83]

Les propriétés magnétiques des nanocomposites Fe–Cu d'une composition différente obtenues par l'alliage mécanique ont été étudiées. Il a été démontré que le raffinement des grains et les défauts d'émergence ainsi que les contraintes internes apparaissant sous le broyage à boulets (*ball milling*) affectent essentiellement les propriétés magnétiques des matériaux nanocomposites synthétisés [93].

Le système Al/SiC illustre également les avantages des nanocomposites métalliques par rapport à leurs homologues micro [94–96]. Il a été constaté une augmentation linéaire de la dureté avec l'augmentation de la fraction volumique de la phase la plus dure (SiC) jusqu'à la valeur maximale de 2,6 GPa pour l'échantillon contenant 10 vol.% de SiC. Les valeurs de module Young et de cisaillement augmentent de manière significative avec l'augmentation de la teneur en SiC, suggérant la formation d'un matériau nanocomposite contenant une phase fragile (SiC) incrustée dans la matrice en Al ductile. Le **tableau 6** présente certaines propriétés mécaniques des nano et microcomposites Al/SiC.

Tableau 6. Propriétés mécaniques des nano et microcomposites Al/SiC [94–96].

Propriétés/Matériau	Composite Al/SiC	Nanocomposite Al/SiC
Module d'Young (GPa)	88.4	100
Dureté (Hv) (Kg/mm ²)	78	160

S'agissant des études morphologiques de nanocomposites à base de matrice métallique, l'analyse de la structure et l'identification des nanophases en alliages α -Fe/Fe₂₃C₆/Fe₃B par diffraction des rayons X et par TEM avec EDAX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) ont révélé l'existence de deux phases cubique et tétragonale. Les trois phases présentaient une taille de 4 μm [4 000 nm] dans l'alliage de lingot, tandis que dans l'alliage de ruban traité thermiquement, la taille des phases était comprise dans l'intervalle de 100 à 130 nm. Sur la base de ceux-ci, la dureté observée a été attribuée à la nanostructure et à la sursaturation de Cr et W au-dessus de leur solubilité dans Fe en équilibre. Ces études ont également suggéré la synthèse possible des matériaux très durs et moins chers pour les applications d'usure à trois corps et le remplacement de métaux durs coûteux tels que les matériaux à base de cobalt. Les trois phases contenant du fer ont réalisé une distribution homogène sur l'ensemble du matériau [51].

Dans le cas des nanocomposites Al/SiC (Figure I.4), seules deux phases sont visibles dans les images TEM: SiC (grains fins granulaires) et Al (matrice globale). Aucun motif net de taches annulaires n'est apparu dans le diagramme de diffraction électronique (*Selected area electron diffraction 'SAED'*), ce qui indique la formation de poudres fines nanostructurées contenant la phase fragile de SiC incorporée dans la matrice d'aluminium ductile [96].

D'autres nanocomposites métallo-céramiques sont caractérisés par un MET. Pour un composite Fe/MgO traité thermiquement à 873 K et recuit à 1073 K [11], des changements de volume sont survenus en raison d'atomes d'O₂ libérés par Fe₂O₃ pendant la réduction. La micrographie MET montre, aussi, des particules de céramique nanométriques uniformément réparties dans des matrices métalliques Al et Ag [86,89], respectivement. Cette étude a révélé que les particules d'Ag de taille inférieure à la taille des pores (10 nm) sont définies et stabilisées. Des observations similaires ont été faites avec d'autres métaux nobles tels que l'Or (Au) et le Palladium (Pd).

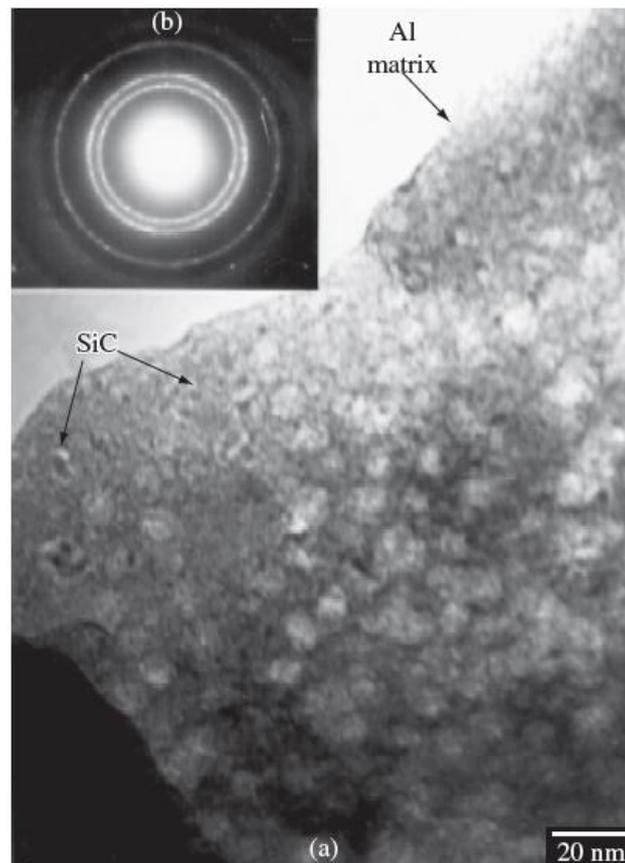


Figure I.4. Image TEM, b) le SAED correspondant de nanocomposite Al/SiC mélangé à l'état solide mécaniquement [96].

b) Composites métal/NTC

Récemment, des nombreuses études sur l'utilisation des NTC pour les nanocomposites à matrice métallique ont été publiées qui ont démontré que les NTC pouvaient améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et électriques des composites [97–99]. Jusqu'à présent, les problèmes les plus critiques dans la fabrication des MMC renforcés en NTC, y compris (i) la dispersion uniforme des NTC et (ii) l'amélioration de la force de liaison interfaciale entre le NTC et la matrice. Où la force de liaison interfaciale a été considérée comme le point clé qui contribue au transfert de charge entre les NTC et la matrice pour améliorer les propriétés mécaniques et thermique des composites [98].

I. 3. 3 Nanocomposites à matrice polymère

Les corrélations structure-propriété dans les nanocomposites polymères ont été largement traitées dans des ouvrage récent [100], qui décrivent les propriétés mécaniques

des polymères basés sur la nanostructure et la morphologie. Le **tableau 7** présente des exemples de ces propriétés.

a) Nanocomposites polymère à renfort - discontinu (non stratifiés)

Les matériaux de renforcement utilisés dans la production des nanocomposites polymères peuvent être classés en fonction de leurs dimensions [13]. Par exemple, lorsque les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, elles sont appelées nanoparticules isodimensionnelles. Les exemples incluent la silice sphérique, les particules métalliques et les nanoplaques semiconducteurs [101]. Le second type de renforcement est constitué de nanotubes ou soies, qui ont deux dimensions à l'échelle nanométrique et une plus grande, formant une structure allongée. Les nanotubes de carbone et les soies de cellulose, largement étudiés comme nanocomposants renforçants, peuvent être inclus dans cette deuxième catégorie. Le troisième type de renfort est caractérisé par une seule dimension dans la gamme nanométrique [37]. Dans ce groupe, le matériau de remplissage contient des feuilles de quelques nanomètres d'épaisseur à plusieurs centaines de milliers de nanomètres de long. Cette famille s'appelle nanocomposites à couches de polymères [2,13]. Ces matériaux sont obtenus par intercalation du polymère (ou d'un monomère ultérieurement polymérisé) à l'intérieur des galeries de l'hôte en couches. De nombreux hôtes cristallins synthétiques et naturels capables, dans des conditions spécifiques, d'intercaler un polymère ont été décrits. Les exemples incluent graphite, chalcogénures métalliques (MoS_2 , par exemple), argiles, silicate en couches (montmorillonite, hectorite, saponite, fluoromica, fluorohectorite, vermiculite et kaolinite) et les doubles hydroxydes en couches. Les nanocomposites à base d'argile et de silicates stratifiés ont été largement étudiés en raison de la disponibilité de matériaux de départ d'argile et de leur chimie d'intercalation bien connue, mentionnée précédemment [13,37,102].

La variation de la ténacité de rupture est quasi statique en fonction du pourcentage en volume de TiO_2 dans le nanocomposite polystyrène/ TiO_2 [60]. L'ajout de particules de TiO_2 a un effet important sur la ténacité. Aux chargements de 1, 2 et 3 vol. %, une augmentation de 57, 42 et 41%, respectivement, peut être observée par rapport à celle du polyester d'origine. Cependant, à 4 vol% en TiO_2 la ténacité ($0,55 \text{ MP}\cdot\text{m}^{1/2}$) a diminué approximativement jusqu'à la valeur donnée par la matrice de polyester ($0,54 \text{ MP}\cdot\text{m}^{1/2}$). Cette variation peut être expliquée en termes de structure nanocomposite [60].

Tableau 7. Exemples de nanocomposites à matrice polymère et leurs propriétés [13,31,60,103,104]

Matrice / renforcement	Propriétés
Polypropylène/montmorillonite	Amélioration de la résistance à la traction, la déformation à la rupture, la rigidité, le module d'Young et le contrainte de traction
Nylon-6/Silicates en couches	Module de stockage amélioré, module de traction, HDT, contrainte de traction et inflammabilité réduite.
Poly lactide/Silicates en couches	Module de flexion amélioré, résistance à la flexion, distorsion à la rupture, module de stockage, propriétés de barrière aux gaz et biodégradabilité.
Époxy/Silicates en couches	Résistance à la traction et module améliorés.
Polyimide/montmorillonite	Résistance à la traction, allongement à la rupture et propriétés de barrière aux gaz améliorées.
Polystyrène/Silicates en couches	Contrainte de traction améliorée et inflammabilité réduite.
Oxyde de polyéthylène/Silicates en couches	Amélioration de la conductivité ionique.
Poly(méthacrylate de méthyle)/Pd	Amélioration de la stabilité thermique.
Polyester/TiO ₂	Ténacité à la rupture et résistance à la traction améliorées.

La structure des nanocomposites polymères renforcés de particules isodimensionnelles est similaire à celle des nanocomposites céramiques et métalliques. Dans ce type, le matériau de renforcement est réparti sur toute la matrice polymère [105]. La microstructure de certains nanocomposites polymères renforcés par des particules. La micrographie en MET montre des particules Ag sphériques de 10 à 80 nm de taille d'un acide polyacrylique/nanocomposite d'argent [106]. Des agrégats secondaires sont formés en raison de la nature à faible viscosité de la solution composite. La micrographie en MET d'un nanocomposite Fe₂O₃ homopolymère de poly (4-vinylpyridine) oxydé montre des particules sphériques ultrafines et cristallines des dispersoïdes dans la plage de 20 à 200 nm [102]. Dans ce cas, les particules conservent la dimension nanométrique du fait de l'action protectrice de la couche de polymère.

Les analyses au SEM de nanocomposites de CaCO₃ non revêtu avec du PET montrent des grosses particules qui semblent être assez soudées au PET [107]. Lors du revêtement, ces particules deviennent encore plus grosses, mais elles sont à nouveau bien soudées. L'imagerie à partir d'un SEM à émission de champ de polymaléimide transparent avec 27,4% en poids de nanocomposite de silice sans aucune addition de silice colloïdale, synthétisée par le procédé sol-gel, montre des domaines discrets d'une phase inorganique en distribution granulométrique étroite (10-20 nm) [108]. Ce composite présentait une meilleure stabilité thermique avec une T_g plus élevée (527 K à

254 °C) comparée à 458 K (185 °C) pour les polymaléimides substitués par N-butyle et une température de décomposition plus élevée de 834 K (561 °C) par rapport à Polymaléimides N-alkyl-substitués.

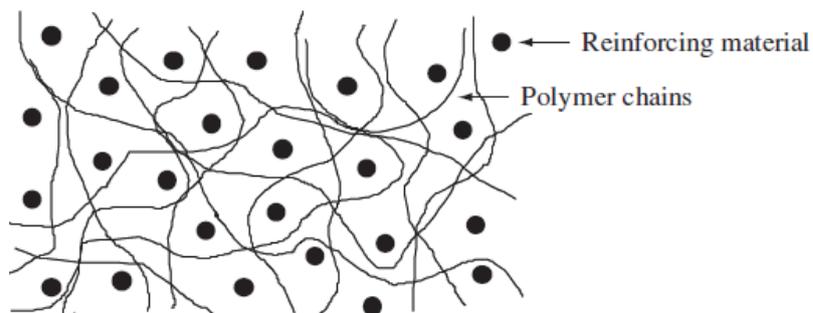


Figure I.5. Structure typique de nanocomposites polymères renforcés par des particules.

La plupart des propriétés observées dans les systèmes de renforcement polymères-discontinus sont directement liées à leur structure. Par exemple, le nanocomposite PSM/CdSe (PSM = poly (anhydride styrène-alt-maléique)) présentait un pic d'émission à 540 nm dans son spectre de photoluminescence, proche du bord d'absorption des particules de CdSe obtenues [109]. Selon les auteurs, Ce type d'émission près de la bande est typique du CdSe nanocristallin passivé à la surface. Pour les nanoparticules, il y a un grand pourcentage de défauts qui sont situés à la surface. Si ces défauts ne sont pas passivés, une recombinaison non radiative se produira car ils agissent comme des pièges à électrons. Il est donc concevable que le PSM modifie la structure de la surface et améliore les propriétés de luminescence des nanoparticules de CdSe [109]. Les nanoparticules de CdSe sont uniformes et monodisperses, de taille moyenne. Les interactions entre le PSM et les particules de CdSe ont également été étudiées et sont assistées par spectroscopie IR et UV-visible [109].

Dans le système nanocomposite PVA/Ag, une forte influence de la nanocharge Ag (~ 20 nm) a été observée sur la résistance du matériau et les propriétés thermiques, même à faible concentration (<1% en poids) [110]. Par exemple, la transition vitreuse a été décalée de 20 K vers des températures supérieures et la stabilité thermique d'environ 40 K a été améliorée dans le cas du nanocomposite contenant 0,73% en poids Ag. De plus, les films nanocomposites ont présenté un comportement de déformation caractéristique des matériaux semi-cristallins, avec un seuil clairement défini, alors qu'aucun seuil n'a été observé dans la déformation de la matrice de PVA pure [110].

b) Nanocomposites polymères avec renforts en couches

Les nanocomposites polymère/silicate en couche (*polymer layered silicate 'PLS'*) ont suscité un vif intérêt en raison de leurs propriétés améliorées par rapport aux polymères purs et aux micro et macrocomposites classiques. Certaines de ces améliorations comprennent des modules élevés, une résistance et une résistance à la chaleur accrues, une inflammabilité et une perméabilité aux gaz réduites, ainsi qu'une biodégradabilité accrue [111–114].

Bien que la chimie d'intercalation des polymères vers les silicates en couches soit connue depuis longtemps [115], le domaine des nanocomposites PLS a récemment fait l'objet d'une attention impressionnante, en raison de deux découvertes importantes ; Premièrement, les résultats obtenus sur les nanocomposites Nylon-6 (N6)/montmorillonite (MMT) ont montré qu'une faible concentration de silicate en couche entraînait des changements remarquables aux propriétés thermiques et mécaniques [103]. Deuxièmement, Vaia et al. [116] ont fait observer qu'il était possible de mélanger à l'état fondu des polymères avec des silicates en couches, sans utiliser des solvants organiques.

La famille structurale appelée les 2: 1 phyllosilicates est le silicate en couche le plus couramment utilisé dans les nanocomposites polymères. Leurs couches bidimensionnelles sont constituées de deux atomes de silicium à coordination tétraédrique fusionnés à une feuille octaédrique à bords partagés composée d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydroxyde de magnésium. L'épaisseur de la couche est d'environ 1 nm et ses dimensions latérales peuvent varier de 300 Å à plusieurs microns ou plus, en fonction de la nature du silicate [103]. Comme les forces qui maintiennent les piles (les couches) ensemble sont des interactions de van der Waals relativement faibles, l'intercalation de petites molécules entre les couches est simple [90].

La montmorillonite (MMT), l'hectorite et la saponite sont les silicates en couches les plus couramment utilisés [117]. L'incorporation de (montmorillonite) dans une matrice de nylon-6 a entraîné une amélioration significative de ses propriétés mécaniques. Le module de Young (ou module de traction), par exemple, de Nylon-6 pur (1,11 GPa) était fortement amélioré lorsque le nanocomposite était formé. Le Nylon-6/MMT avec une teneur en charge de 4,1% en poids (%) ont donné une valeur de 2,25 GPa, ce qui correspond à une augmentation de 102,7% [118].

Les résultats montrent clairement que l'augmentation du module d'Young dans ces systèmes est liée à la longueur moyenne des couches et, par conséquent, au rapport d'aspect des nanoparticules dispersées ainsi qu'à l'étendue de leur exfoliation. De plus, en ce qui concerne les nanocomposites de nylon-6, une forte interaction entre la matrice et les couches de silicate se produit via la formation de liaisons d'hydrogène. Ce comportement peut également être soutenu par l'anhydride maléique ($C_2H_2(CO)_2O$) modifié par les nanocomposites propylène (PP-MA)/LS [119].

Des améliorations importantes sur la charge à la rupture ont également été observées dans les systèmes Polymer/LS. Dans les nanocomposites à base thermoplastique, la contrainte à la rupture, qui exprime la résistance ultime que le matériau peut supporter avant la rupture, varie en fonction de la nature des interactions entre la matrice et la charge [13].

Les nanocomposites de Nylon-6 exfoliés et de PMMA intercalés ont présenté une forte augmentation de la contrainte à la rupture [120]. Cela peut être dû aux interactions polaires (PMMA) et ioniques (Nylon-6 greffé sur les couches) entre la matrice et les couches de silicate. Cette augmentation est plus importante chez les nanocomposites de nylon-6 [38,119,120]. D'autre part, les nanocomposites à base de propylène n'ont montré qu'une légère augmentation de la contrainte de traction, ce qui peut s'expliquer par le manque d'adhésion interfaciale entre le PP non polaire et les silicates à couches polaires. Cependant, l'ajout de polypropylène modifié par l'anhydride maléique à la matrice de polypropylène s'est avéré efficace pour l'intercalation des chaînes PP, et le maintien de la contrainte ultime à un niveau acceptable [13]. Enfin, en ce qui concerne les nanocomposites PS-intercalés avec, la contrainte de traction ultime est significativement diminuée par rapport à celle donnée par la matrice PP et diminue lorsque la teneur en charge est plus élevée [38]. Les auteurs ont attribué cette découverte aux interactions faibles à l'interface polystyrène-argile.

Il est important de noter que, dans les compositions précédentes dans lesquelles des interactions polaires ont été développées, un renforcement à l'interface de la matrice de charge a été observé [13].

Les nanocomposites exfoliés présentent une augmentation importante de l'allongement à la rupture. Ceci est probablement dû à l'effet plastifiant des galeries, à leur contribution à la formation des chaînes pendantes et aux effets de conformation à

l'interface argile-matrice. La combinaison d'une rigidité améliorée (module d'Young), d'une ténacité (contrainte à la rupture) et d'une élasticité (déformation à la rupture) fait des nanocomposites élastomères des candidats appropriés pour la génération d'une nouvelle famille de matériaux haute performance [121].

En ce qui concerne l'allongement à la rupture pour deux vitesses différentes, les résultats montrent que la matrice pure est très ductile à une vitesse de test de 0,51 cm/min. L'augmentation de la teneur en argile entraîne une diminution progressive de la ductilité. L'allongement à la rupture des nanocomposites à faible poids moléculaire diminue rapidement à faible teneur en MMT (environ 1% en poids). Cette réduction plus importante dans les systèmes à base de poids lourds peut être due à la présence de couches de silicate empilées [122]. Le taux de test plus élevé de 5,1 cm/min donne des tendances similaires, mais le niveau absolu de l'allongement à la rupture est significativement plus inférieur. La contrainte diminue pour tous les nanocomposites par rapport à la matrice de polymère pur.

La bonne résistance aux chocs, le module de Young élevé, le bon module de flexion et l'augmentation notable de la température de déformation à la chaleur, passant de 338 K (65 °C) pour le Nylon-6 pur à plus de 423 K (150 °C) pour le nanocomposite, ont permis à ce matériau de remplacer le nylon ou le polypropylène renforcé de fibre de verre dans la production de couvercles de courroie de distribution de moteurs des véhicules automobiles [123].

Les substituants sur le composé d'ammonium quaternaire utilisé pour former l'argile organique sont identifiés dans cette notation abrégée où R = colza, HE = hydroxyéthyle, M = méthyle. La graine de colza est un produit naturel composé principalement de chaînes alkyles en C22 non saturées (45%) [122].

c) Nanocomposites polymère/NTC

Les nanocomposites polymères/nanotubes de carbone présentent l'avantage d'une compatibilité dimensionnelle entre leurs constituants [61–63]. L'introduction de nanotubes de carbone dans des matrices polymères modifie les propriétés électriques, thermiques, mécaniques et morphologiques des nanocomposites produits [124–126]. Afin d'obtenir les meilleures performances des nanocomposites polymère/NTC, il existe de nombreux défis techniques à surmonter.

CHAPITRE II

Les nanotubes de carbone

II. Les nanotubes de carbone

II. 1. Présentation générale

Le carbone est le quatrième élément le plus présent dans le système solaire et le sixième abondant dans l'univers. Il n'est que dixième au niveau de l'abondance sur la terre. Il existe dans la croûte terrestre avec une teneur moyenne de 180 ppm [127]. Il est la plupart du temps sous forme de composés. Dans l'atmosphère, il est sous les formes de CO₂, CO et de méthane [128].

On peut distinguer trois formes allotropiques pour le carbone élémentaire: le graphite, le diamant et les fullerènes.

a) Le graphite :

Le graphite est un solide de couleur noir d'une structure hexagonale (Fig. II.1). Les plans sont empilés suivant le mode ABAB. La distance entre les plans est de 3,35 Å et sont soumis à des forces attractives de Van der Waals.

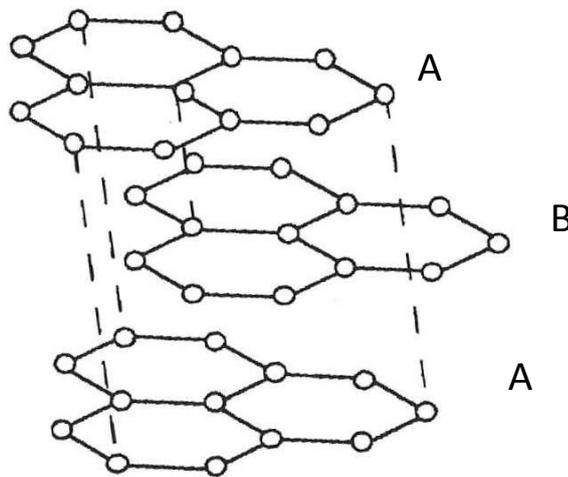


Figure II.1. Structure du graphite.

Le graphite est disponible naturellement ou synthétisé. Le graphite synthétique est fabriqué à partir des précurseurs organiques. Le précurseur est d'abord soumis à un processus de *carbonisation*, consistant en un chauffage progressif sous atmosphère inerte jusqu'à atteindre des températures de l'ordre de 1300°C. A ce stade, il existe du carbone

amorphe et du graphite polycristallin. Un traitement thermique à 2500°C permet une *graphitisation* de ce carbone pour donner le graphite.

Le graphite est un bon conducteur. Tous les carbones sont hybridés sp^2 , autorisant ainsi une délocalisation des électrons π et la conduction électrique dans un plan. Il n'y a pas de gap dans sa structure de bandes (la bande de conduction recouvre la bande de valence de 36 meV) [129]. En comparaison avec les métaux, le graphite ne conduit pas bien à cause de sa faible densité de porteurs de charges [130]. Il s'agit donc d'un conducteur non-métallique, parfois appelé *semi-métal*.

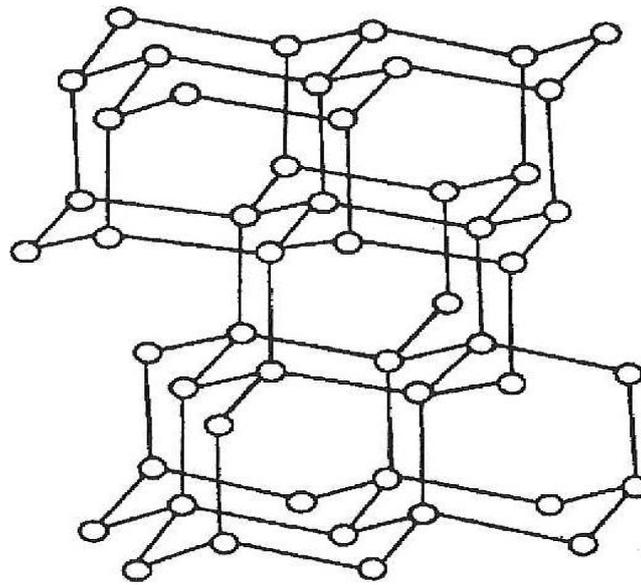
Le graphite peut également exister en symétrie rhomboédrique (empilement ABCABC). Cette forme de graphite est instable par rapport au graphite hexagonal. Elle n'est jamais seule mais coexiste avec la forme hexagonale, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique.

b) Le diamant

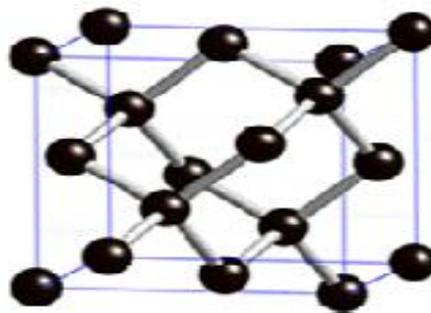
Le diamant est la forme allotropique ne comportant que des carbones sp^3 (fig. II.2). Les liaisons C-C ont pour longueur 1,514 Å. Le diamant est thermodynamiquement instable par rapport au graphite (la différence des enthalpies libres est de 2,88 kJ.mol⁻¹), mais la transformation diamant → graphite est extrêmement lente en conditions standards. Il y a principalement trois sortes de diamant : naturel, synthétique et fabriqué par CVD.

Comme le graphite, le diamant possède également une autre forme cristalline métastable. Il s'agit d'une forme hexagonale appelée *lonsdaléite*. Notons que le diamant est beaucoup plus dense que le graphite (3,51 contre 2,22).

Le diamant est le matériau de dureté la plus élevée et a trouvé de nombreuses applications en tant qu'abrasif à haute performance. Il possède la plus haute conductivité thermique connue parmi les solides à température ambiante. C'est un excellent semi-conducteur lorsque son réseau est dopé avec de faibles quantités de lithium, bore, azote ou phosphore. Il a enfin un haut indice de réfraction et transmet la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet [131].



(a)



(b)

Figure II.2. a) Structure du diamant, b) Schéma représentatif d'une maille CFC de diamant

c) Les fullerènes :

Considérons le graphite, phase thermodynamiquement stable du carbone: chacun de ses plans possède un très grand nombre d'atomes de carbone. Si l'on réduit beaucoup ce nombre d'atomes, le nombre de liaisons pendantes sur les bords d'un plan graphène devient élevé. La structure doit alors se refermer sur elle-même. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables sont fermées. Il s'agit des fullerènes, de formule brute C_{2n} . En conséquence directe du théorème d'Euler, on peut calculer que 12 pentagones sont nécessaires pour donner la courbure permettant à la structure de se refermer sur elle-même [131]. Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux C_{60} , ou *buckminsterfullerène*, du nom de *Buckminster Fuller* (architecte ayant conçu les dômes géodésiques, des structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées). Le fullerène est représenté sur la figure II.3

avec ses deux types de liaisons C-C : celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées *liaisons 6-6*, celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées *liaisons 5-6*. Du fait de la délocalisation électronique des électrons π , les carbones sont tous chimiquement équivalents: un spectre Raman ^{13}C du C_{60} en solution ne comporte qu'un seul pic.

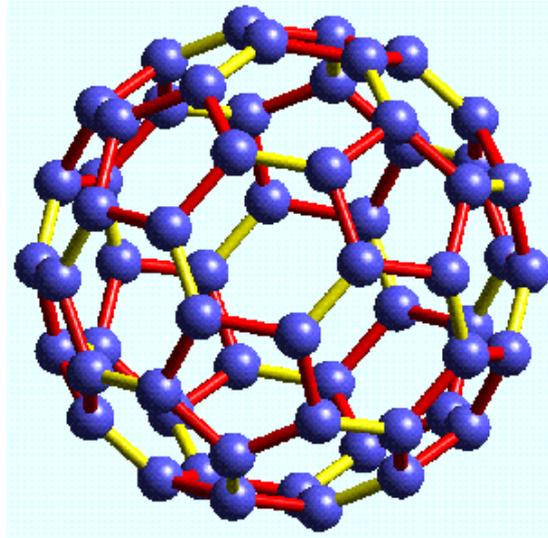


Figure II.3. Structure du C_{60} : les liaisons C-C communes à deux hexagones sont représentées en jaune, les liaisons communes à un hexagone et un pentagone sont représentées en rouge [132].

En coupant en deux parties égales le C_{60} et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure (fig. II.4), on peut construire le C_{70} (25 hexagones, 12 pentagones) et le C_{80} (30 hexagones, 12 pentagones).

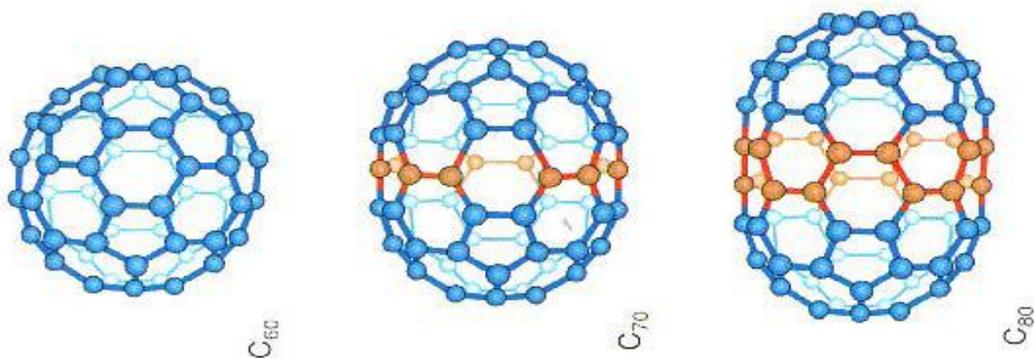


Figure II.4 Du C_{60} au C_{80} : les atomes ajoutés au C_{60} pour obtenir le C_{70} et le C_{80} sont représentés en rouge [132].

On peut arriver à un fullerène allongé par l'ajout des atomes de carbone. Avec plusieurs centaines à plusieurs millions d'hexagones et 12 pentagones, on obtient un

nanotube de carbone monocouche (fig. II.5). La figure II.6 récapitule les différentes formes allotropiques du carbone.

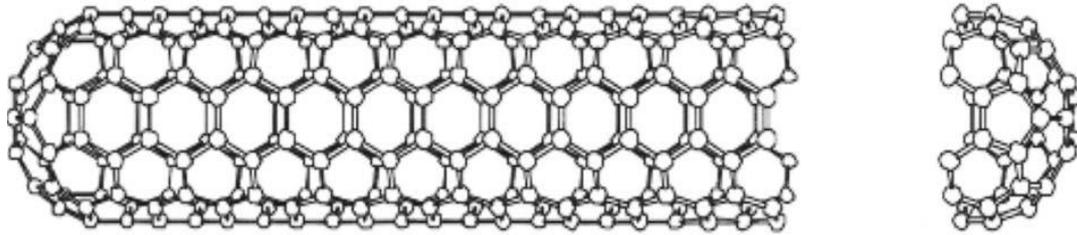


Figure II.5. Nanotube de carbone monocouche [132].

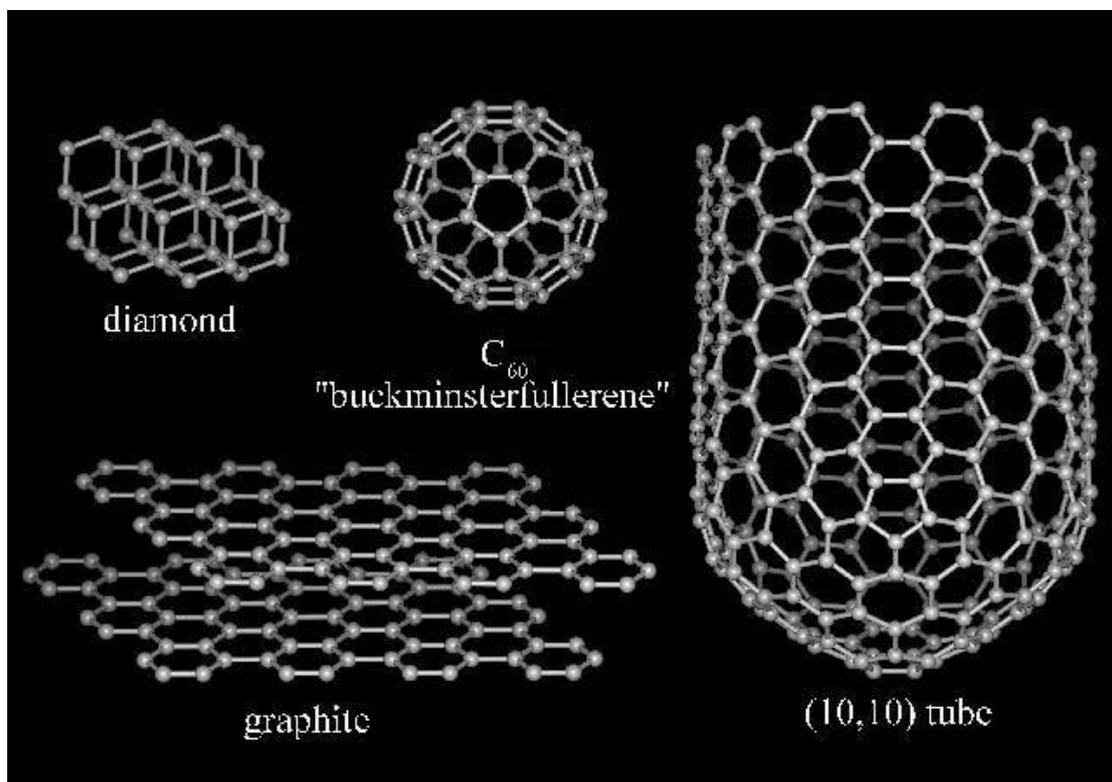


Figure II.6. Récapitulation des différentes formes allotropiques du carbone [132].

II. 2. Historique « du C₆₀ aux nanotubes monocouches »

La découverte du C₆₀ à l'Université de Rice a été publiée en 1985 [133]. Elle a été récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1996 [134].

Le C₆₀ fut à l'origine produit par une vaporisation laser d'une cible de graphite à basse pression. Un nuage de vapeur de carbone se formait au-dessus de la cible. Ces vapeurs étaient entraînées dans une tuyère jusqu'à des vitesses supersoniques par une

injection d'hélium. Puis le mélange des gaz était détendu et refroidi. A ce moment les molécules de C_{60} se formaient. Elles étaient ensuite ionisées par un faisceau d'électrons et accélérées jusqu'à un spectromètre de masse. Le pic dominant, à 720 u.m.a, était la seule preuve de la présence de C_{60} . Un pic considérablement plus faible, mais distinct, était observé à 840 u.m.a. était attribué à la présence de C_{70} . Cette signature spectroscopique était également découverte par une équipe d'Exxon mais ils l'attribuèrent à une espèce de polyne [135]. Après, des considérations théoriques confirmaient l'existence de telles molécules sphériques constituées uniquement de carbone [136]. En outre, le groupe de Rice réalisa une expérience de vaporisation laser sur une cible de carbone dopée [137]. Un intense pic apparaissait dans le spectre à 859 u.m.a, attribué à un atome dans une cage de C_{60} . Cela apportait une preuve supplémentaire de la nature sphérique du C_{60} et constituait le premier exemple de fullerène rempli.

En 1990 fut mise au point une méthode de synthèse de C_{60} en grosses quantités. Il s'agissait d'une méthode de l'arc électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (100 torr). Le C_{60} et le C_{70} produits étaient isolés du carbone amorphe par sublimation[138]. Avec le progrès des méthodes de synthèse et de purification (chromatographie en phase liquide), il était possible d'obtenir des données cristallographiques et spectroscopiques précises sur le C_{60} . Bien qu'aucune application commerciale n'ait émergé des recherches sur le C_{60} et ses dérivés, il possède quelques propriétés intéressantes qui peuvent être potentiellement utiles. En 1991, un solide cristallin à base de C_{60} dopé, le K_3C_{60} , se révéla supraconducteur en dessous de 18 K [139]. Le C_{60} présentait une transition de phase vers le diamant à des pressions bien plus basses que le graphite [140].

Les nanotubes de carbone étaient découverts en 1991 par un microscopiste japonais de NEC, Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique [6]. Des nanotubes multicouches (c'est-à-dire regroupant plusieurs parois cylindriques concentriques, cf. Fig. II.8) furent alors observés par microscopie à transmission. L'année suivante, Thomas Ebbesen, un collègue de Iijima chez NEC, mettait au point une méthode de synthèse des nanotubes multicouches en grandes quantités [141]. Il s'agissait également d'un réacteur à arc électrique, mais à des pressions en He plus élevées (500 torr) que celles employées pour la synthèse du C_{60} . La suie récoltée contenait un mélange de nanotubes de différents diamètres, longueurs et nombre de couches.

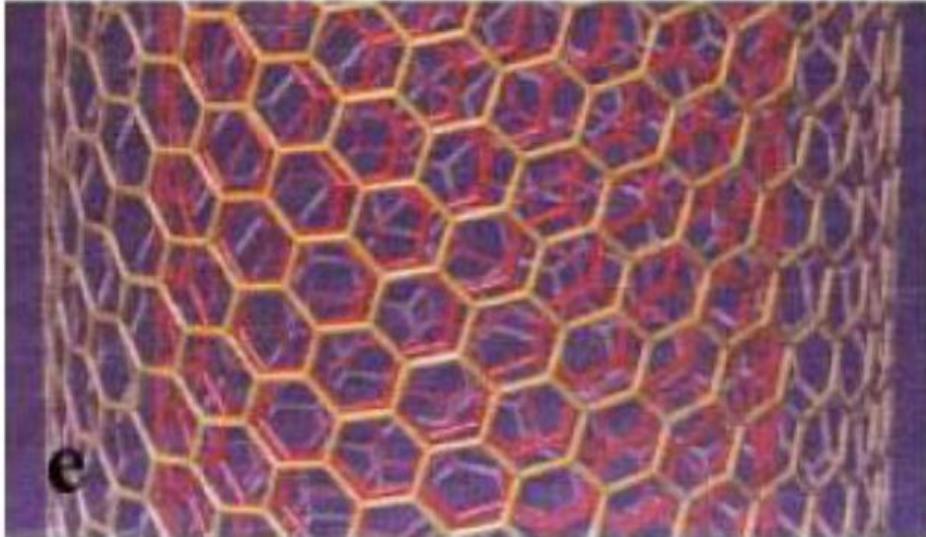


Figure II.7. Schéma représentatif de MWNT.

En 1993, les nanotubes de carbone monocouches (fig. II.9) étaient découverts indépendamment par Iijima [142], Bethune et coll. chez IBM [143]. Ils étaient également synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte (500 torr), mais le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Lorsque le carbone gazeux se condensait, les nanoparticules de métal servaient comme germes à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître. Il est à noter qu'aujourd'hui encore, les mécanismes de croissance des nanotubes sont relativement méconnus et demeurent un sujet d'étude de premier plan.

Un type de fullerène a été découvert avant le C_{60} et demeure peu étudié à l'heure actuelle. Il s'agit des oignons de carbone (ou *buckyonions*), constitués de plusieurs couches de graphène empilées les unes sur les autres en une structure fermée (fig. II.10). L'intérêt porté aux oignons, découverts en 1980 par Iijima [144] se développa en 1992 [145], lorsque D. Ugarte découvrit une technique de synthèse reproductible de ces nouvelles structures de carbone [146]. La technique proposée par Ugarte, qui reste à ce jour la plus connue, consiste à irradier dans un TEM des nanostructures de carbone qui se transforment progressivement en des objets nanométriques généralement décrits comme des arrangements de sphères de carbone concentriques séparées d'une distance de 3,4 Å. Les études portant sur leurs propriétés physiques sont assez peu nombreuses car les différents modes de synthèse (techniques de recuit, de dépôt CVD, implantation ionique) ne peuvent encore en produire que de très faibles quantités.

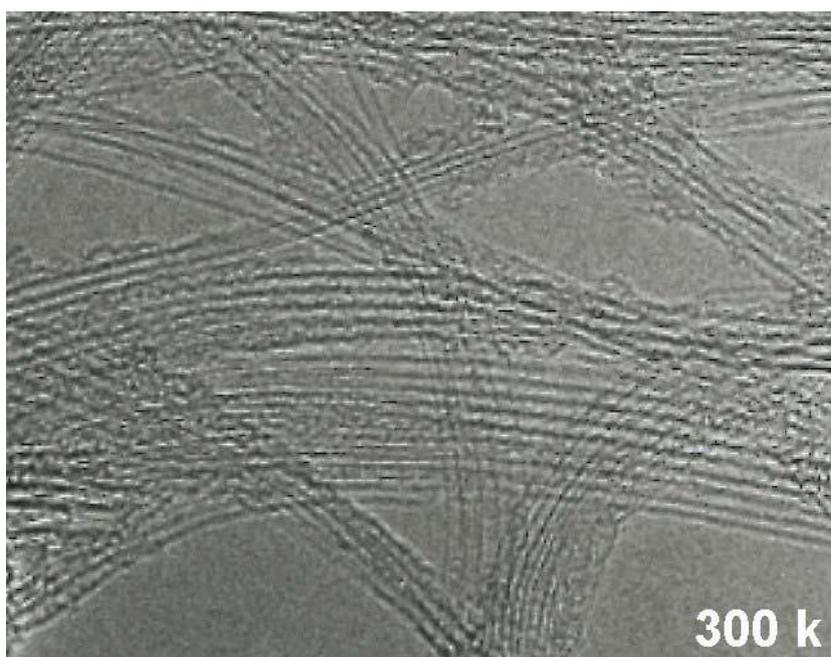


Figure II.8. Image TEM de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, échantillon employé pour les essais de synthèse de composites MCM41/SWCNTs) [144].

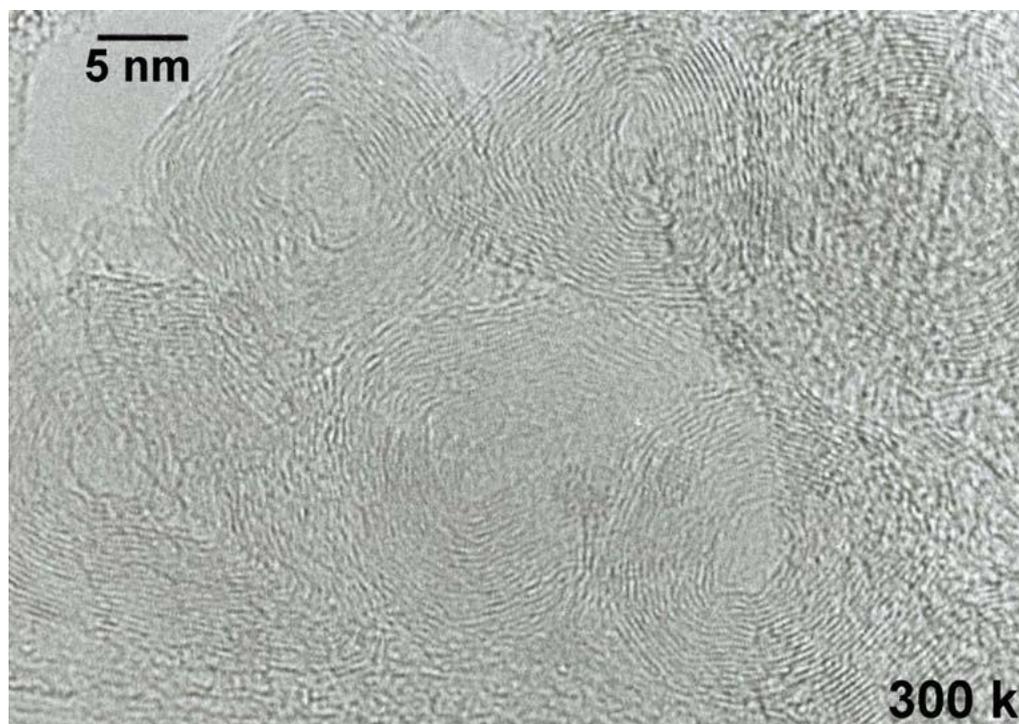


Figure II.9. Coupe transversale (image TEM) d'oignons de carbone observés dans un échantillon de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC) [145].

II. 3. Structure des nanotubes de carbone

II. 3. 1 Les nanotubes monocouches (mono-paroi)

Un nanotube monocouche ou simple-paroi est constitué d'un seul feuillet de graphène. Le nom d'abréviation SWNT (*Single-Walled carbon NanoTube*) est employé pour les désigner. Les diamètres de SWNTs ont des valeurs qui se situent généralement autour de 1 nm. Ils peuvent aller jusqu'à quelques μm de longueurs.

De même que le principe de construction des fullerènes, on prend un feuillet de graphène fini et on le repli pour former un tube (fig.II.11). On remarque qu'on va voir deux types de bord, nommés *armchair* et *zigzag* du fait de leur apparence. Si on trace une ligne parallèle au bord zigzag (fig.II.12), on replie le feuillet de graphène en un rouleau et on raccorde ses deux bords armchair pour former un tube: on obtient un nanotube zigzag. Les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube.

On peut prendre aussi un feuillet de graphène où le bord long est le bord zigzag (fig. II.13) et on conserve la ligne repère parallèle au bord zigzag. Replions le feuillet puis raccordons ses deux bords zigzag : il résulte alors un autre type de tube, nommé nanotube armchair. Les hexagones s'alignent parallèlement à l'axe du tube.

On peut aussi effectuer une translation d'un bord du feuillet de graphène par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe du tube (fig. II.13), avant de raccorder les bords pour former le tube. Le résultat est un nanotube chiral. La chiralité vient du fait que l'on a introduit une hélicité en combinant deux opérations de symétrie, une translation le long de l'axe du tube (le glissement d'un bord du feuillet par rapport à l'autre) combinée à une rotation autour de ce même axe (le raccordement des deux bords). Les hexagones s'enroulent autour de l'axe du nanotube de manière hélicoïdale.

La seule condition nécessaire est que les atomes qui se superposent à la jointure du tube soient équivalents dans le réseau de Bravais du graphène, de façon à ne pas détruire la périodicité du réseau. La géométrie du nanotube de carbone est parfaitement bien définie en introduisant le vecteur chiral \vec{C} qui relie les atomes de carbone situés sur des sites équivalents du réseau hexagonal du graphène et qui se superposent lors de l'enroulement (Fig. II.14). A partir d'une base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) des vecteurs de Bravais du réseau, le vecteur chiral peut se décomposer sous la forme :

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Alors, les différents types de symétrie (*armchair*, *zigzag*, *chiral*) sont caractérisés par ces deux indices (n,m), dits indices de chiralité. On peut ainsi connaître à partir de ces entiers les caractéristiques du nanotube formé comme l'angle θ qui existe entre \vec{C} et le vecteur de base \vec{a}_1 et qui traduit l'enroulement du plan de graphène [147].

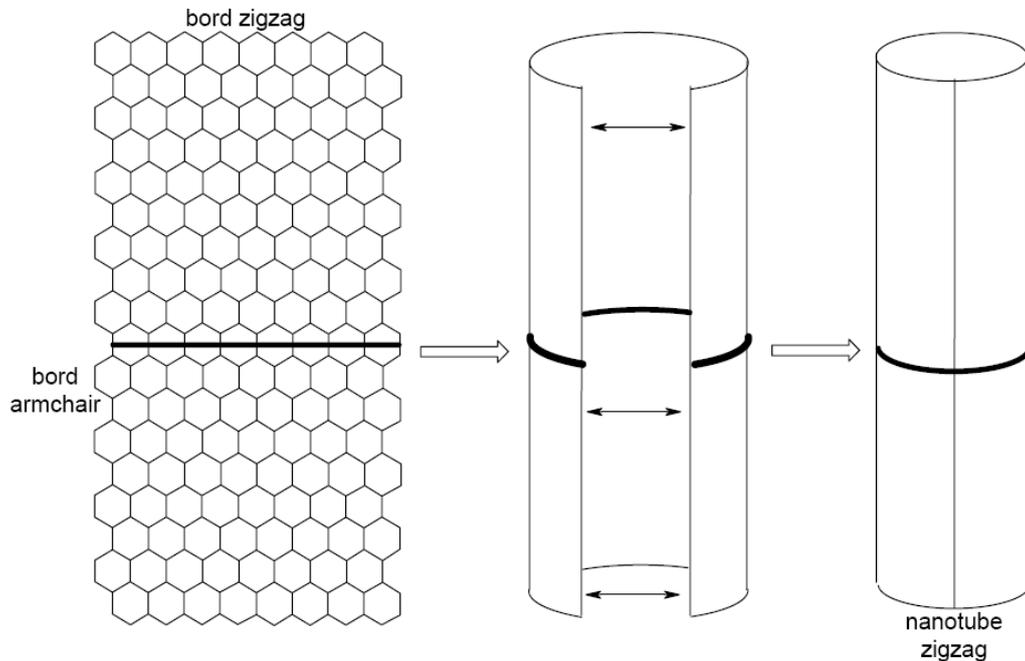


Figure II.10. Forme d'un nanotube zigzag ; Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube zigzag.

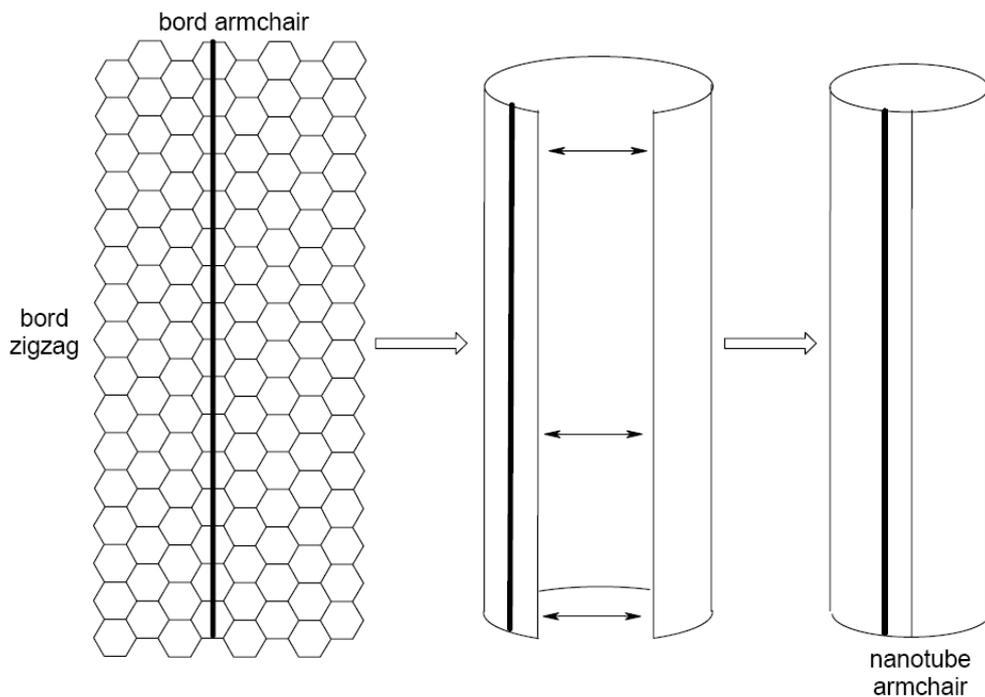


Figure II.11. Forme d'un nanotube armchair ; Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube armchair.

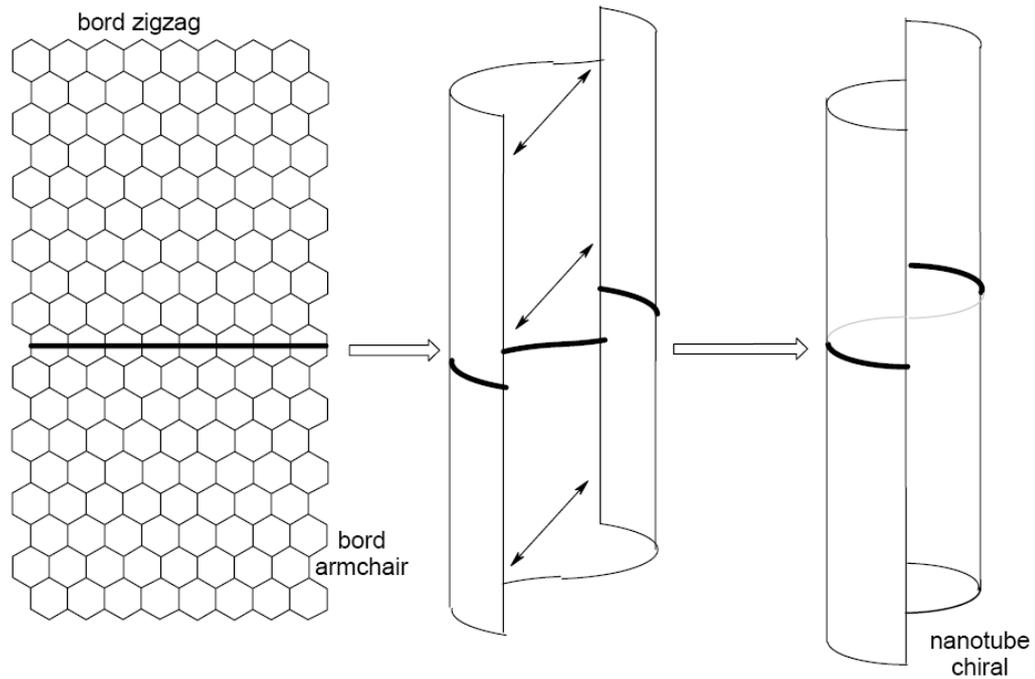


Figure II.12. Forme d'un nanotube chiral ; Repliement d'un feuillet graphène, translation d'un bord parallèlement à l'axe du nanotube, puis raccordement de manière à former un nanotube chiral. Cette chiralité provient de son caractère hélicoïdal

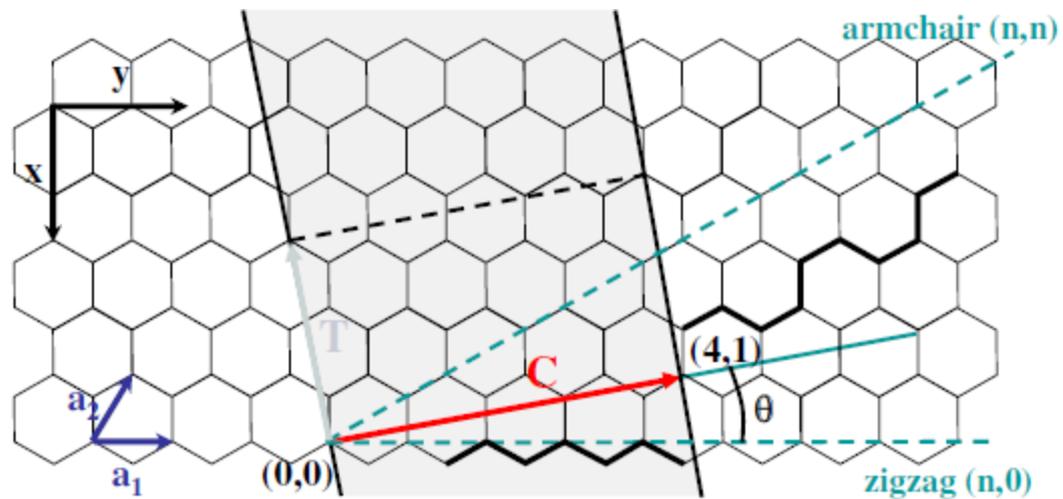
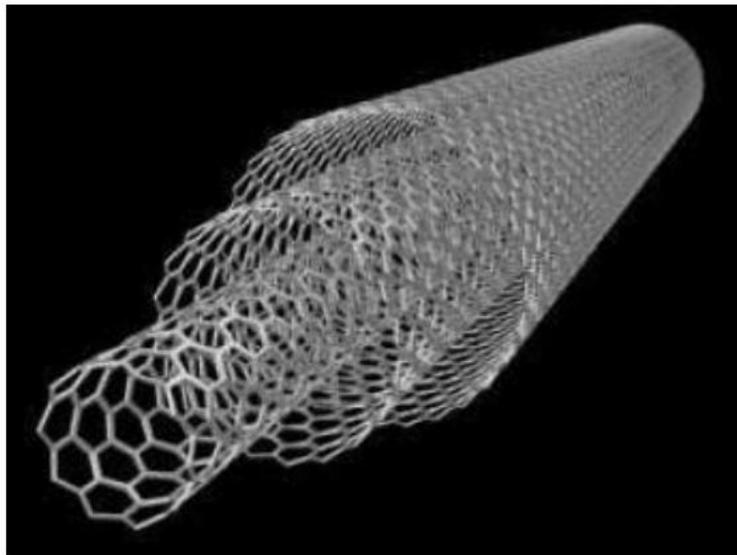


Figure II.13. Le vecteur chiral et les indices de chiralité Les deux lignes droites parallèles en noir indiquent les atomes de carbone se superposant lors de l'enroulement de la feuille de sorte que les atomes appartenant à la zone indiquée en gris composent la surface du nanotube. Le vecteur chiral \vec{C} relie deux atomes de ces droites et l'enroulement génère un nanotube dont l'axe est parallèle au vecteur \vec{T} , perpendiculaire à \vec{C} . Chaque nanotube est caractérisé par les indices chiraux (n,m) repérés dans la base des vecteurs unitaires \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du réseau du graphène. Certaines directions particulières du vecteur chiral correspondent à un nanotube non chiral armchair $(n, m = n)$ ou zigzag $(n, m = 0)$. Le nanotube construit dont la surface est représentée en gris, est un nanotube de type $(4,1)$. [148]

II. 3. 2 Les nanotubes multicouches (multi-parois)

D'après le nom « nanotubes multicouches » (MWCNT, *Multi Walled carbon NanoTubes*), ils sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité, formant une structure turbostratique (fig. II.15). En effet, on appelle graphite turbostratique un empilement désordonné des plans graphènes. La distance entre les couches dans les MWCNT est de l'ordre de $3,4 \text{ \AA}$, ce qui est proche de la distance entre les plans dans le graphite.

MWCNT ont un diamètre variant avec le nombre de feuillets : entre 2 et 25 nm, pour une longueur allant de 20 à 80 μm .



(a)

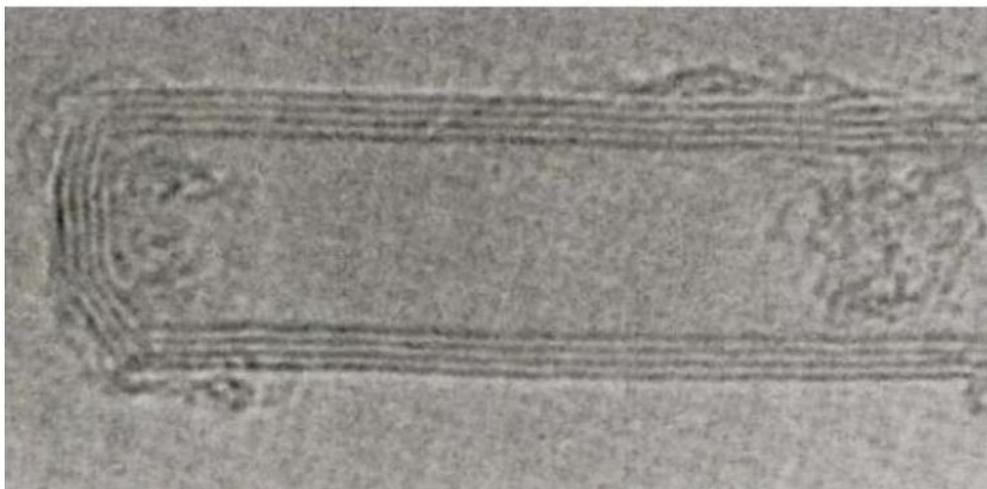


Figure II.14. a) Représentations schématiques d'un nanotube de carbone multiparoi (MWCNT).
b) Image TEM de l'extrémité d'un nanotube multicouche [149].

II. 3. 3 Echantillons réels (fagots, défauts et impuretés) :

Nous savons que les interactions entre les parois, ou les couches, sont du type de Van der Waals attractives, alors les nanotubes monocouches ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux appelés fagots. Généralement, le nombre de tubes dans un fagot est d'une vingtaine à une centaine de tubes [150].

La distance, centre à centre, entre deux tubes est égale à deux fois le rayon, plus l'espace inter-tubes. Les fagots sont constitués de nanotubes de même diamètre (Fig.II.16). Par contre, on observe généralement une distribution de diamètres d'un fagot à un autre. Dans un échantillon synthétisé par ablation laser [151], une valeur de $\approx 17 \text{ \AA}$ a été déterminée pour le paramètre de la maille, ce qui correspond à des nanotubes de diamètres $13,6 \text{ \AA}$ et $14,1 \text{ \AA}$, et à un espace inter-tubes de $3,2 \text{ \AA}$.

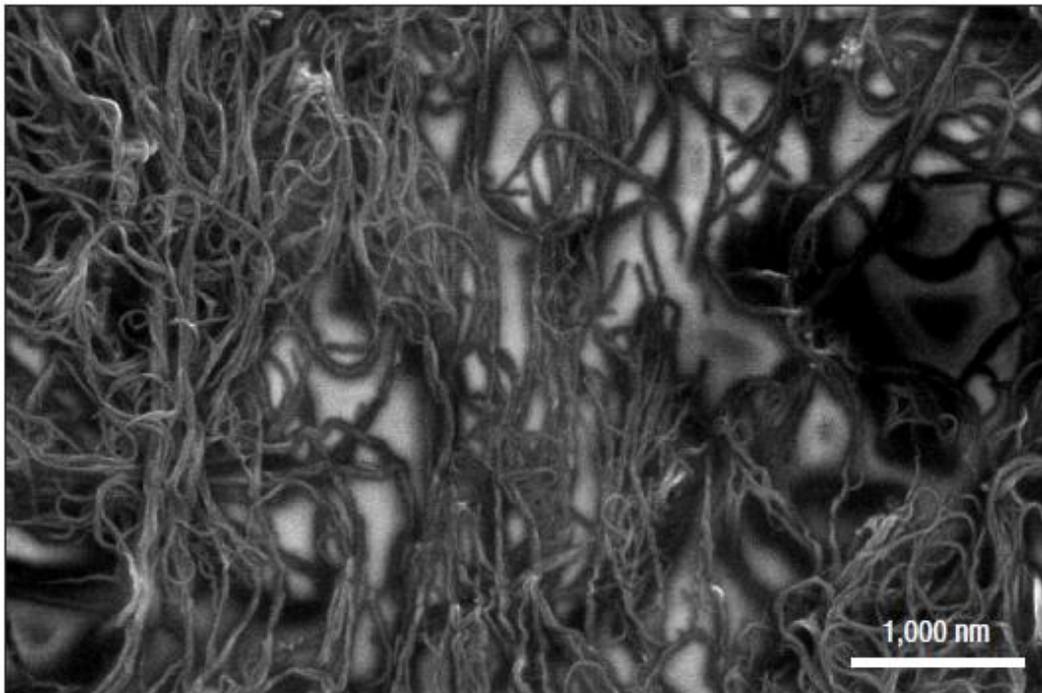


Figure II.15. «Cordes» de nanotubes de carbone. Dans cette micrographie électronique à balayage (SEM) des nanotubes de carbone à paroi unique tels que reçus dispersés dans de l'éthanol, le réseau de cordes emmêlées est évident [85].

II. 4. Synthèse des NTC:

Les MWCNT étaient découverts pour la première fois dans la suie de la méthode de l'arc électrique par Iijima [6]. Cette méthode avait été employée bien avant dans la production des fibres de carbone et des fullerènes. Elle a pris deux années

supplémentaires pour Iijima et Ichihashi [142]. Bethune et autres [143] ont synthétisé des SWCNT au moyen des catalyseurs métalliques en utilisant la méthode de l'arc électrique.

Le progrès significatif a été réalisé par la synthèse de l'ablation laser des paquets des SWCNT alignés avec une distribution de faible diamètre par Smalley et ses collègues [152]. La croissance catalytique des nanotubes par la méthode de la décomposition chimique de phase vapeur (CVD) a été pour la première fois employée par Yacaman et autres [153].

II. 4. 1 Synthèse par l'arc électrique:

En 1991, Iijima a rapporté la préparation d'un nouveau type de structures de carbone fini se composant de tubes aciculaires [6]. Les tubes ont été produits suivant une méthode d'évaporation à l'arc électrique semblable à celle utilisée pour la synthèse de fullerène. Les aiguilles de carbone, s'étendant de 4 à 30 nanomètres de diamètre et jusqu'à 1 millimètre de longueur, ont été développées sur l'extrémité négative de l'électrode de carbone en utilisant un courant continu pour évaporer du carbone dans un bac rempli d'argon (100 torr) (fig. II.17). Ebbesen et Ajayan [141] ont rapporté la synthèse à grande échelle de MWCNT par une variante de la technique standard d'arc décharge. Iijima a employé une chambre d'arc décharge remplie de mélange de gaz de 10 torr de méthane et de 40 torr d'argon. Deux électrodes minces verticales ont été installées au centre de la chambre. L'électrode inférieure, la cathode, a eu une immersion peu profonde pour tenir un petit morceau de fer pendant l'évaporation. Une décharge électrique d'une intensité de 200 A à 20 V entre les électrodes a été nécessaire. L'utilisation des trois le composant-argon, fer et méthane, était critique pour la synthèse de SWCNT. Les nanotubes ont eu des diamètres de 1 nanomètre avec un large diamètre distribution entre 0.7 et 1.65 nanomètre. La méthode de l'arc électrique pour la synthèse des nanotubes Bethune5 et autres, ont utilisé des anodes légèrement trouées pour les remplir de mélange métalliques en poudre purs (Fe, Ni ou Co) et du graphite. Les électrodes ont été vaporisées avec un courant de 95-105A sous 100-500 torrs He. De grandes quantités de SWCNT étaient produites par cette technique, Journet et autres [150]. L'arc a été produit entre deux électrodes en graphite dans un réacteur sous l'atmosphère d'hélium (660 mbar).

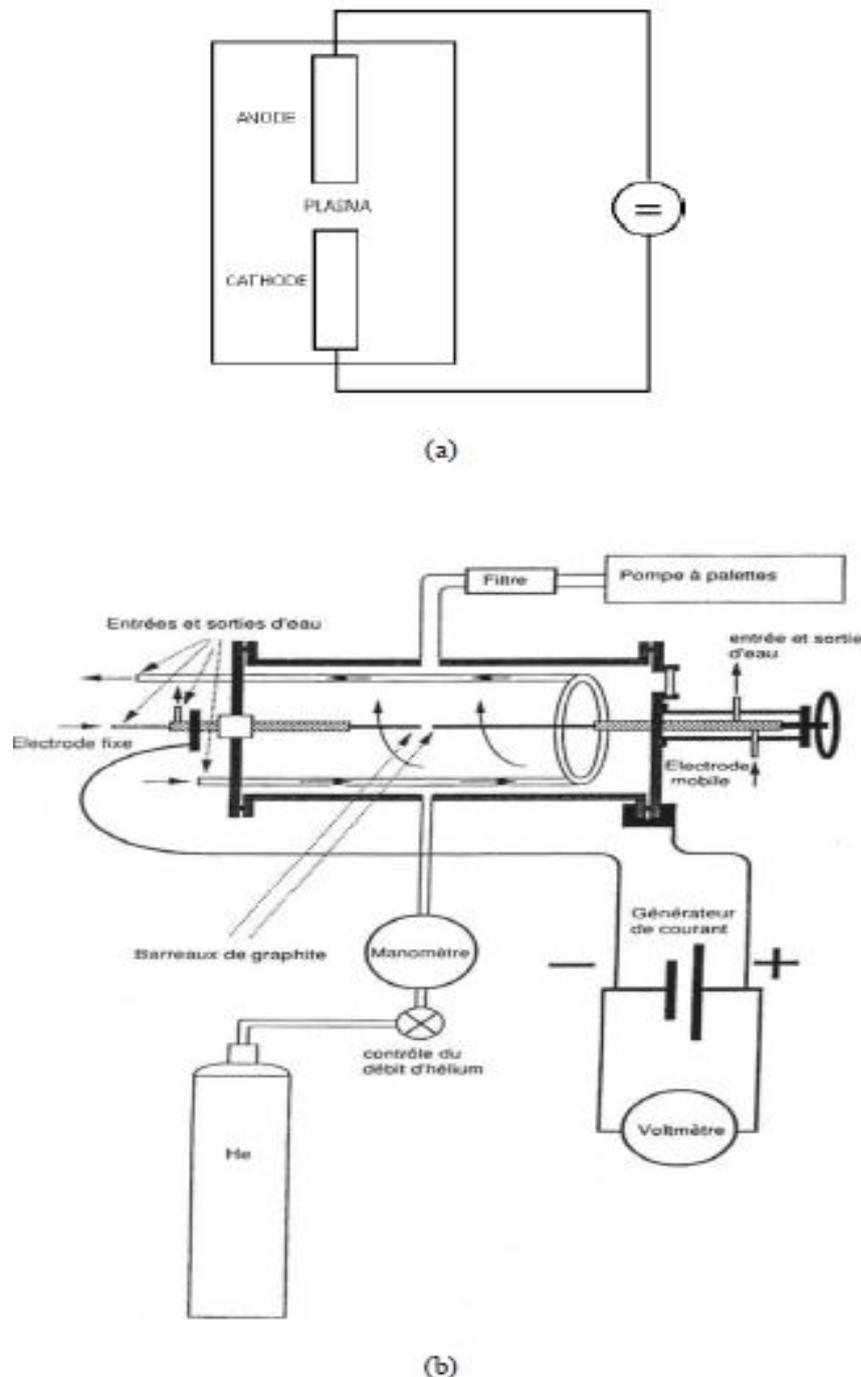


Figure II.16. a) : Technique de l'arc électrique : deux électrodes en graphite sont utilisées pour produire une décharge électrique dans une atmosphère de gaz inerte [150], b) Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes monocouches par arc électrique [154–157].

II. 4. 2 Synthèse par L'ablation Laser

En 1996, Smalley et collègues ont produits des SWCNT de haut rendement (>70%) par l'ablation laser (vaporisation) des tiges de graphite avec des petites quantités de Ni et Co à 1200 °C [152]. Le tube se développe en grand nombre d'agrégats d'atomes de catalyseur sur l'extrémité du nanotube. Les grandes particules se détachent ou se

recouvrent de carbone. Ceci laisse l'extrémité du tube en fullerène ou en particules du catalyseur. Les deux méthodes de l'arc électrique et de l'ablation laser ont minimisé l'avantage des rendements élevés (>70%) de SWCNT[158].

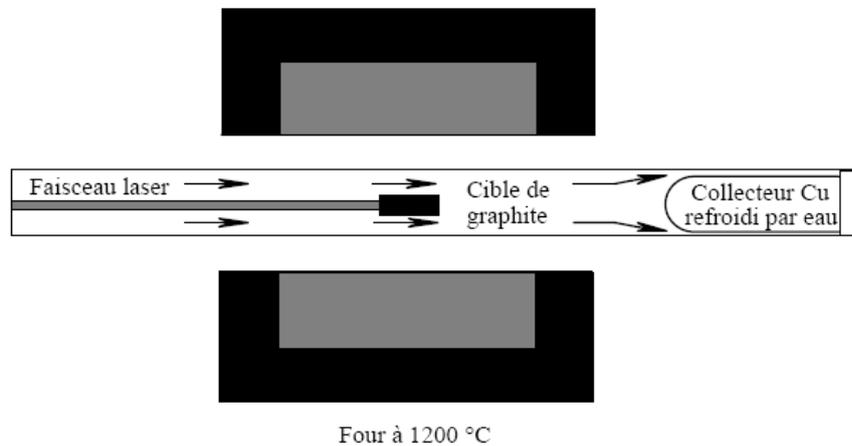


Figure II.17. Schéma de principe de la méthode de synthèse par ablation laser [158].

II. 4. 3 Synthèse par la déposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition)

En dépit du progrès décrit par des techniques synthétiques pour l'élaboration des nanotubes, il reste toujours deux problèmes majeurs dans leur synthèse ; la production à large échelle et le contrôle de la synthèse [158]. Mais, en 1996 une méthode de CVD a émergé en tant que nouvelle technique pour la synthèse de nanotubes. Cette méthode est capable d'orienter la direction de croissance sur un substrat et l'obtention de grande quantité de nanotubes [159]. Dans ce processus, un mélange de gaz acétylène, de méthane ou d'éthylène et d'azote d'hydrocarbure a été introduit dans la chambre de réaction. Pendant la réaction, les nanotubes ont été formés sur le substrat par la décomposition de l'hydrocarbure aux températures 700-900°C et la pression atmosphérique [160]. Le processus a deux avantages principaux : les nanotubes sont obtenus à une température beaucoup plus basse et le catalyseur peut être déposé sur un substrat (fig. II. 19).

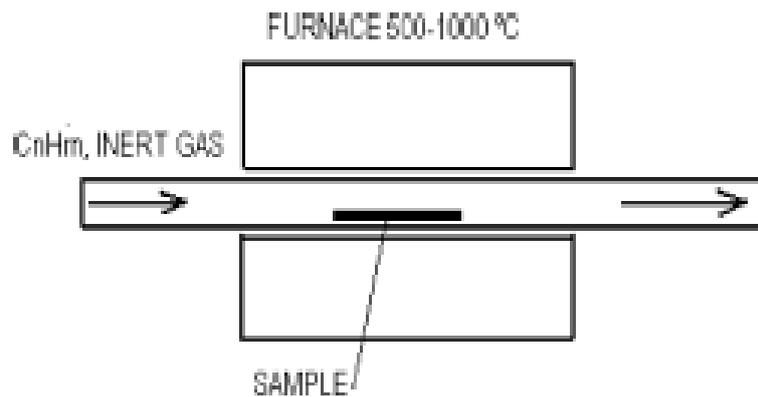


Figure II.18. Réacteur CVD [158].

- Le substrat :

La préparation du substrat et l'utilisation du catalyseur méritent une attention particulière, parce qu'elles déterminent la structure des tubes. Le substrat est habituellement du silicium, mais également, le verre et l'alumine sont employés. Les catalyseurs sont des nanoparticules en métal, comme le Fe, le Co et le Ni, qui peuvent être déposés sur des substrats de silicium en solution, évaporation de faisceau d'électrons ou par la pulvérisation physique. Le diamètre de nanotube dépend de la dimension particulière de catalyseur, donc, la technique de dépôt de catalyseur, en particulier la capacité de commander la dimension particulière, est critique pour développer des nano-dispositifs (nanodevices). Le silicium poreux est un substrat idéal pour faire croître les nanotubes individu-orientés sur des grandes surfaces. On a montré que les nanotubes se développent avec un rapport longueur par minute élevé et ils sont mieux alignés que sur le silicium plat [152]. Les nanotubes se développent en parallèle et perpendiculaire sur la surface de substrat, en raison d'interaction de catalyseur-surface et des forces de Van der Waals développées entre les tubes.

II. 4. 4 Synthèse par la méthode de sol-gel

La méthode sol-gel emploie un gel sec de silicium, qui a subi plusieurs processus chimiques, pour élever les nanotubes fortement alignés. Le substrat peut être réutilisé après avoir déposé de nouvelles particules de catalyseur sur la surface. La longueur du nanotube augmente avec le temps de croissance et atteint environ 2mm après 48 h de croissance [152].

- Catalyseur en métal de phase gazeuse :

Dans les méthodes décrites ci-dessus, les catalyseurs en métal sont déposés sur le substrat avant que le dépôt du carbone. Une nouvelle méthode est l'emploi d'une phase gazeuse comme un catalyseur. Le catalyseur et le gaz d'hydrocarbure sont introduits dans un four, suivi de la réaction catalytique dans la phase gazeuse. La dernière méthode convient à la synthèse à grande échelle, parce que les nanotubes sont exempts des appuis catalytiques et la réaction peut être actionnée sans interruption. Une méthode de réaction dans laquelle le gaz de CO à haute pression réagit avec le pentacarbonyl de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) pour former des SWCNT, a été développée [152]. Des SWCNT ont été également synthétisés à partir d'un mélange du benzène et du ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dans un gaz d'hydrogène [161,162]. Dans les deux méthodes, les nanoparticules de catalyseur sont formées par la décomposition thermique des composés organométalliques, tels que le pentacarbonyl de fer et le ferrocène.

La méthode de micelle est prometteuse et elle contient des nanoparticules de catalyseur (Mo et Co) avec une distribution relativement homogène dans une solution. La présence de l'agent tensioactif rend les nanoparticules solubles dans un dissolvant organique, tel que le toluène et le benzène. La solution colloïdale peut être pulvérisée dans un four, à une température de 1200°C. Elle se vaporise simultanément avec l'injection et une réaction se déclenche pour former un carbone. Les nanoparticules de vapeur de toluène et du métal agissent en tant que source de carbone et catalyseur, respectivement [162].

II. 4. 5 Tendances récentes dans la synthèse de NTC

Kirsten Edgar et John L. Spencer [163] ont synthétisé des nanotubes de carbone à partir d'un précurseur d'aérosol. Des solutions de composés en métal de transition ont été pulvérisées par des moyens électro-hydrodynamiques. L'aérosol résultant a réagi avec l'éthyne dans la phase gazeuse pour catalyser la formation des nanotubes de carbone. L'utilisation d'un aérosol de pentacarbonyl de fer a donné des nanotubes multiparois, ayant des diamètres de 6-9 nanomètres. Tandis que l'utilisation du decacarbonyl de fer a donné les résultats qui étaient dépendant de la concentration. Les concentrations élevées ont eu comme conséquence un grand choix de diamètre (30-200 nanomètres) tandis que les concentrations inférieures ont donné des nanotubes multimurés avec des diamètres de 19-23 nanomètres.

Luciano Andrey Montoro et autres [164] ont synthétisé des SWCNT de haute qualité. Ils ont utilisé le groupe de VO en tant qu'agent de nucléation favorisant la croissance de cette structure. Le composé H_3VO_4 a été employé pour éviter la présence des cations métalliques et il a été obtenu à partir d'une réaction de synthèse de xerogels [164].

Jieshan et autres [165] ont préparé des NTC par des tiges de carbone plongées dans une chambre en acier inoxydable contenant de l'hélium (99.99%). L'anode était une tige dérivée du charbon de carbone (10 millimètres de diamètre, 100-200 millimètres de longueur) et la cathode était une électrode en graphite de grande pureté (16 millimètres de diamètre, 30 millimètres de longueur).

Mingwang Shao et autres. [166] ont synthétisé des NTC en utilisant CO_2 comme source de carbone et un catalyseur en fer obtenu par la décomposition de $Fe_2(CO)$ sous une atmosphère d'azote à $T = 250^\circ C$.

La technique utilisée par [167] est prometteuse pour une production à grande échelle et un rendement élevé de SWCNT.

Une nouvelle méthode utilisant le plasma [168] a été développée pour synthétiser les nanotubes de carbone alignés à la pression atmosphérique et à basse température. Des nanotubes de carbone Multiparois avec des diamètres approximativement de 40 nanomètres ont été synthétisés.

Une technique récente [169] a permis la synthèse à grande échelle de MWCNT et des paquets alignés de MWCNT (fig. II.20).

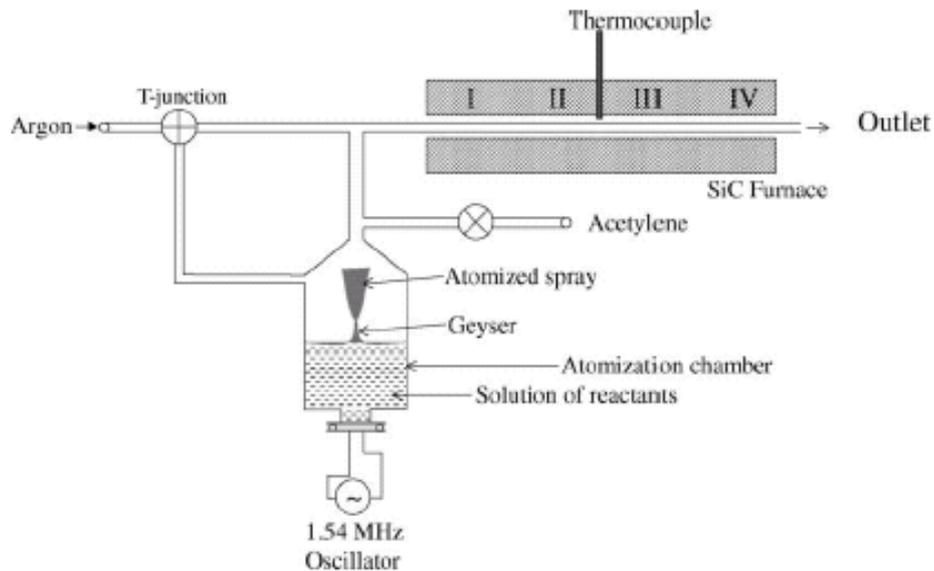


Figure II.19. Représentation schématique de la technique de pyrolyse de vapeur nébulisée pour la synthèse des NTC [169].

II. 5. Purification

Les matériaux synthétisés de nanotubes de carbone contiennent des quantités significatives d'impuretés, y compris le carbone amorphe (α -C), des particules graphitiques et les catalyseurs métalliques. Les systèmes de purification qui ont été développés tirent profit des différences de taux [170] et des allures d'oxydation [171] entre les nanotubes et les impuretés. Bien qu'on puisse éliminer la majorité des phases d'impureté par une combinaison des traitements de filtration et d'oxydation, ces processus endommagent également l'intégrité structurale des nanotubes en créant des défauts sur la coque du graphène [172]. Une combinaison de reflux du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de filtration [173] est une méthode efficace pour éliminer la plupart des impuretés sans trop endommager le nanotube par comparaison, par exemple, à la sonication en acide nitrique [172]. Dans ce processus, des matières premières (figure II.21-A) sont d'abord chauffées dans H_2O_2 . α -C réagit préférentiellement avec H_2O_2 . Le résiduel (~30 W%) est rincé d'abord dans CS_2 pour enlever C_{60} et puis dans le méthanol. À ce stade, le matériel contient des paquets et des catalyseurs de SWCNT protégés par les coquilles graphitiques (figure II.21-B). Elles sont alors filtrées à l'aide des membranes avec un pore-taille de 0.8-2 μ m. Une fraction significative des nanoparticules et des catalyseurs magnétiques peut être enlevée en répétant le procédé de filtration plusieurs fois jusqu'à ce que le liquide passant par le filtre soit clair. La pureté des produits finis peut atteindre plus de 95% (figure II.21-C, D). Après la purification, les paquets de SWCNT peuvent être

recristallisés en recuisant dans un vide à 800-1000°C pendant une courte période. Le produit final n'est plus magnétique: les paquets ne peuvent pas être déplacés par un aimant et aucun pic de Bragg de Ni/Co n'est présent dans le modèle de diffraction des rayons X (figure II.21-E). Les matériaux purifiés montrent un signal fort de résonance de spin électronique (*electron spin resonance* ESR) des électrons de conduction et un pic étroit RMN du ^{13}C des SWCNT.

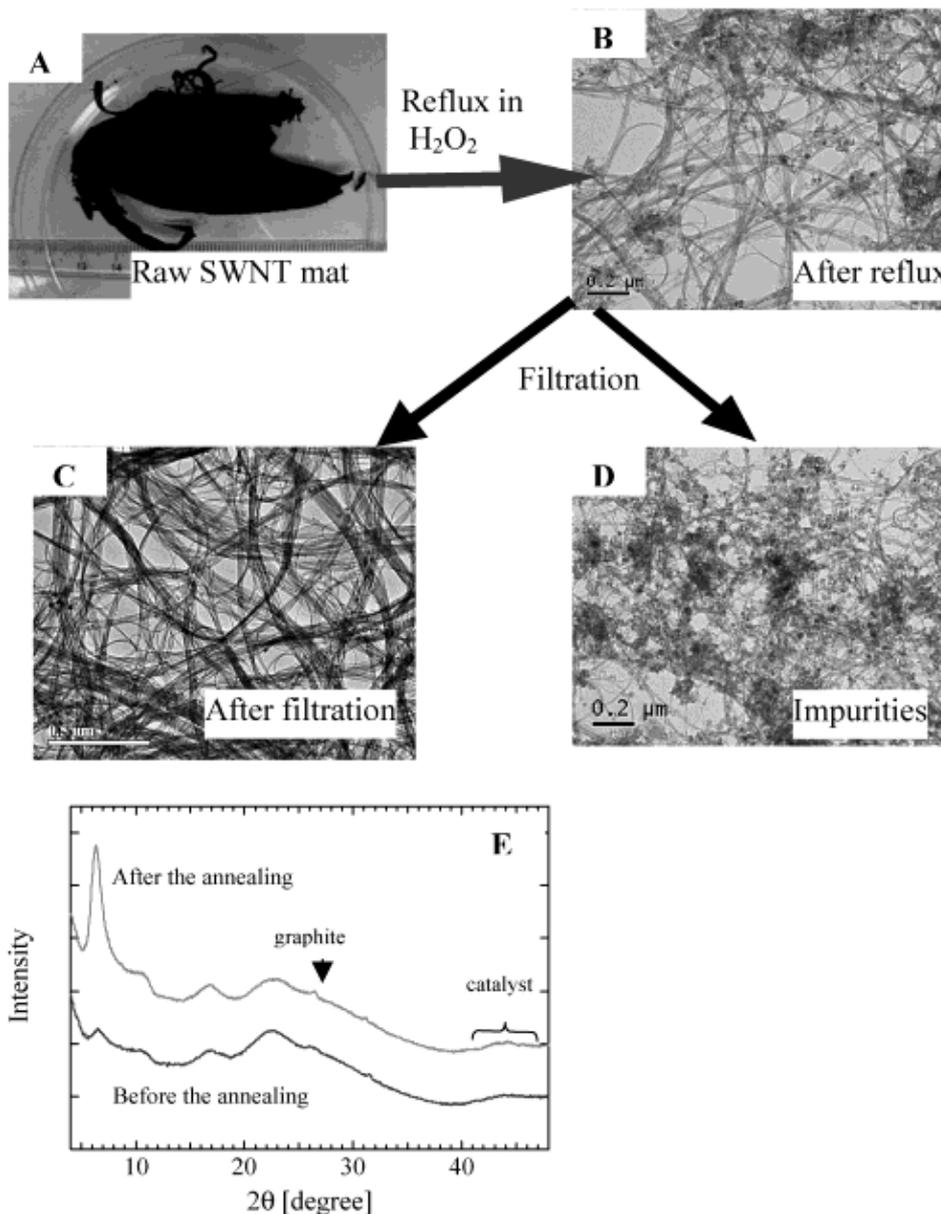


Figure II.20. (A-D) Micrographies représentatives des SWCNT à différentes étapes du processus de purification. (E) : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de faisceaux SWCNT purifiés avant et après recuit. Notez qu'il reste très peu de graphite ou de catalyseurs dans l'échantillon purifié [174].

II. 6. Méthodes de caractérisation

II. 6. 1 Microscopies

Généralement les microscopies électroniques occupent une place de choix dans les techniques de caractérisation des nanotubes. On note que la microscopie électronique à balayage ne permet pas d'atteindre des grossissements suffisants pour observer des SWCNT individuels. On ne peut voir que les fagots. Elle permet, par exemple d'évaluer la pureté d'un échantillon (fig. II.22) ou encore de déterminer dans un composite si les nanotubes sont alignés. Lorsque les nanotubes sont déposés sur un support épais, la microscopie à transmission n'est plus possible. La microscopie à balayage se révèle alors essentielle pour caractériser la densité de surface [175] d'un dépôt de nanotubes ou l'orientation [176].

Prenons l'exemple d'un dépôt de MWCNT réalisé par filtration [176]: sur la figure II.23-A, les tubes sont observés après filtration, donc perpendiculaires au filtre ; sur la figure II.23-B, ils ont été couchés sur le support suite à un traitement mécanique.

La microscopie électronique à transmission offre beaucoup plus de ressources, à cause de sa large palette de grossissements (de quelques milliers à 300 000), permettant une caractérisation d'un échantillon à des échelles très variées (du micron jusqu'à l'angström). Par exemple, on peut compter le nombre de feuillets graphitiques d'un MWCNT, observer l'état des parois de nanotubes monocouches après une purification par oxydation ou encore compter le nombre de tubes dans un fagot. La diffraction électronique peut se révéler un outil puissant pour étudier la distribution de chiralités dans un fagot de SWCNT. Des études ont permis, par exemple, de déterminer qu'aucune chiralité spécifique ne domine dans les fagots des nanotubes produits par arc électrique au GDPC [171].

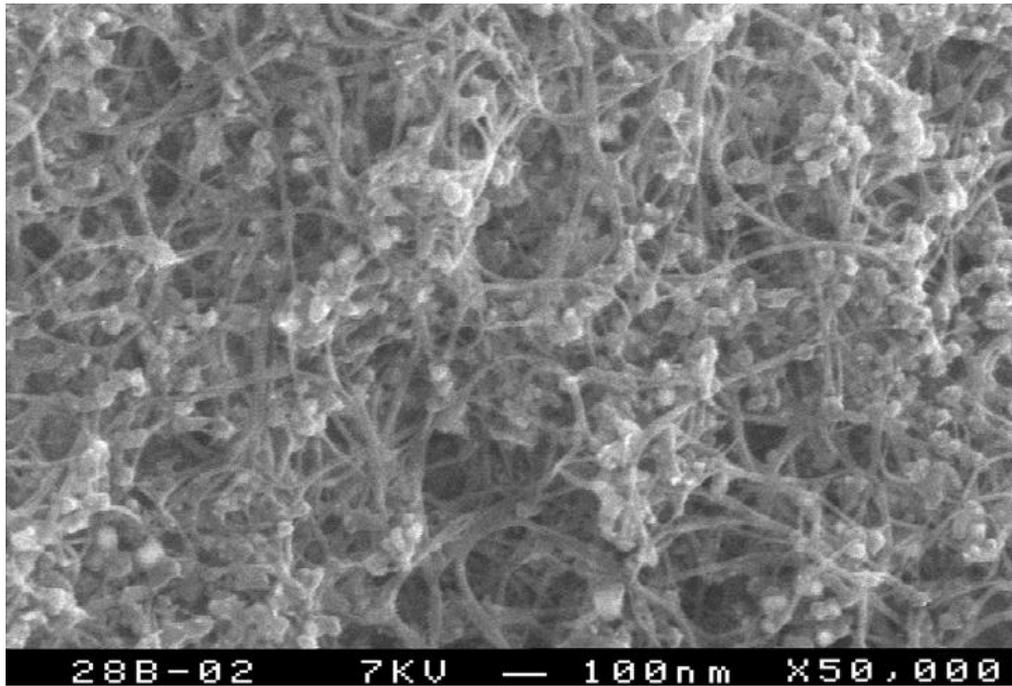


Figure II.21. Image SEM d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (GDPC). Chacun des tubes observés sur cette image correspond à un fagot, les « boules » quant à elles sont des nanoparticules de catalyseur [175].

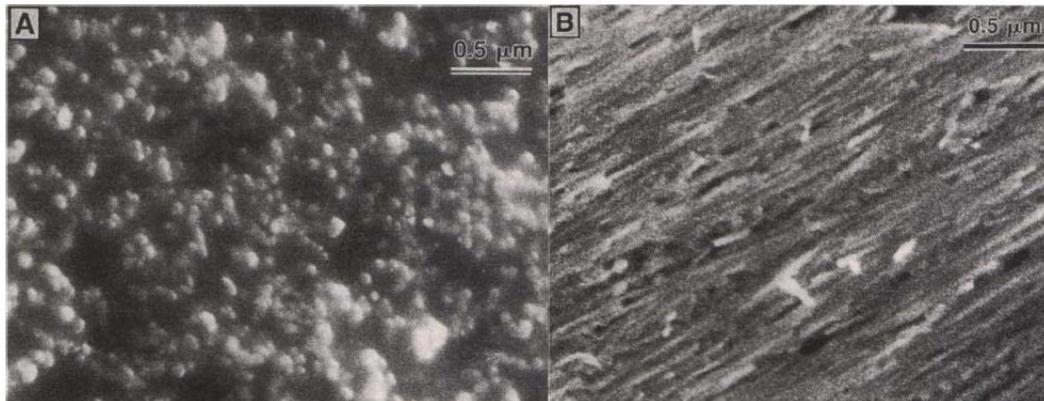


Figure II.22. Images SEM de films de nanotubes multicouches alignés. (A) Les tubes ont leurs axes perpendiculaires à la surface observée, de telle sorte que l'on aperçoit leurs pointes. (B) Après un traitement mécanique, les nanotubes sont couchés parallèlement à la surface. On peut distinguer une direction préférentielle [177].

La microscopie à effet tunnel (STM : *Scanning Tunneling Microscopy*), combinée à la spectroscopie à effet tunnel (STS : *Scanning Tunneling Spectroscopy*), ont pu fournir simultanément des informations à la fois sur la structure atomique (STM, fig. II.24) et les propriétés électroniques (STS) de nanotubes monocouches. Il a été ainsi vérifié que les propriétés électriques d'un nanotube dépendent de son diamètre et de sa chiralité [178].

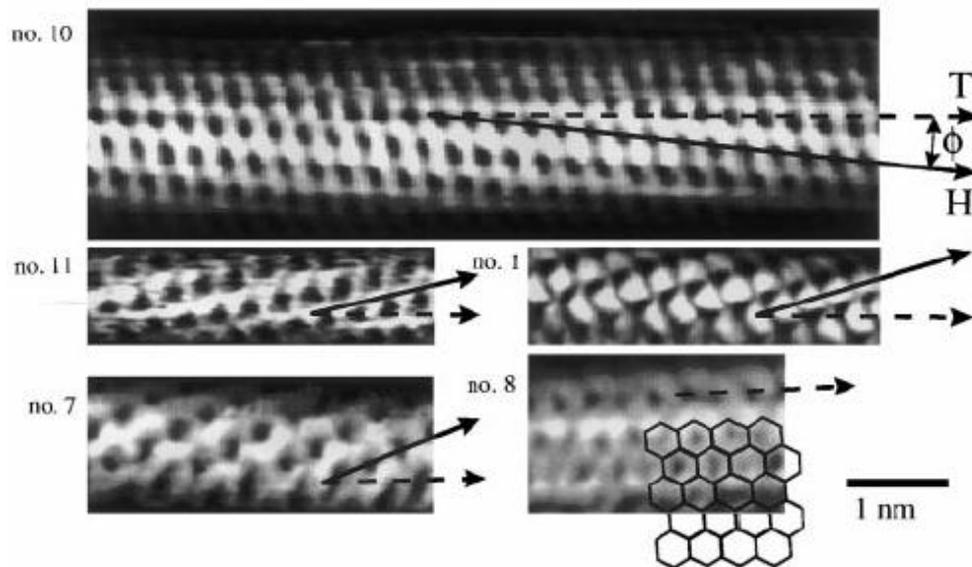


Figure II.23. Images STM à résolution atomique de nanotubes monocouches individuels. Le réseau graphène observé en surface des nanotubes permet une identification de la chiralité. T correspond à l'axe du tube et H à la direction d'enroulement des hexagones. Les tubes 10, 11 et 1 sont chiraux, tandis que le tube 7 est zigzag et le 8 est armchair. Un réseau graphène est schématisé en surimpression de l'image STM du tube n°8, de manière à mettre en évidence sa structure armchair [179].

La microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*) apporte des renseignements structurels sur les nanotubes, comme la détermination de la distribution des longueurs des différentes fractions d'une chromatographie d'exclusion stérique [180].

Une mesure précise des diamètres peut être réalisée, ce qui permet de déterminer si les objets imagés sont des fagots ou des nanotubes individuels. Cette dernière question est essentielle quand il s'agit de trouver les conditions optimales pour disperser, voire solubiliser, des nanotubes en milieu liquide [180,181]. On peut enfin citer l'AFM comme méthode de choix pour caractériser des dépôts contrôlés de nanotubes sur des surfaces lithographiées : il s'agit alors de déposer des SWCNT à des endroits spécifiques et avec une orientation particulière [182].

II. 6. 2 Spectroscopies

La diffraction des rayons X peut apporter des renseignements très utiles sur l'arrangement des nanotubes. Lorsqu'il s'agit de SWCNT, l'arrangement des tubes au sein des fagots donne un pic vers $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta \approx 6^\circ$) ainsi que quatre autres pics (jusqu'à $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$) inhérents à un réseau triangulaire, [152,183] dont le paramètre de maille permet de remonter au diamètre des nanotubes. La largeur de ce pic est d'autant plus importante que la distribution des diamètres des nanotubes est large. Elle sera

d'autant plus faible que le nombre de tubes par fagots sera élevé. A des angles plus élevés, des pics relatifs aux impuretés apparaissent, tels que les oignons de carbone, des particules de graphite et de catalyseur.

L'alignement macroscopique de nanotubes peut également être étudié par diffraction des RX. Le degré d'orientation des SWCNT arrangés en fibres a pu être déterminé quantitativement [184].

Les modes de vibration (phonons) dans les nanotubes de carbone sont extrêmement intéressants étant donné que le spectre varie en fonction de la symétrie (n,m), du fait de changements dans la maille élémentaire [185]. Certains des modes vibrationnels des nanotubes (comme pour le graphite) peuvent être excités en spectroscopie de diffusion Raman. En utilisant la longueur d'onde d'excitation convenable, des nanotubes d'un diamètre spécifique peuvent être excités préférentiellement par rapport à d'autres [186].

La position du mode de respiration radiale varie avec le diamètre des tubes, cela peut être utilisé pour déterminer quel diamètre est en résonance avec la fréquence du laser exciteur. Cette technique de diffusion Raman résonante est devenue un outil puissant pour cartographier la distribution des diamètres dans un échantillon brut issu du réacteur de synthèse [157,187], tâches presque impossibles avec les techniques de microscopies beaucoup plus locales.

La diffusion Raman peut aussi constituer un outil de caractérisation de la pureté d'un échantillon, à cause de la présence d'une bande caractéristique du carbone amorphe. La diffusion Raman permet de mettre en évidence le greffage covalent de groupements divers sur les parois des SWCNT : un tel greffage s'accompagne en effet d'une diminution de l'intensité du mode radial et d'une augmentation de la bande D [187].

La spectroscopie d'absorption UV-visible peut être un outil intéressant pour mettre en évidence les modifications dans la structure électronique des nanotubes, suite à un greffage des parois, ou à un dopage avec un accepteur d'électrons [187]. L'énergie absorbée lors d'une transition dans l'UV-visible dépend du gap dans la densité d'états électroniques. Or la largeur de ce gap dépend pour un SWCNT du diamètre : elle varie en $1/D$. C'est pourquoi l'étude du spectre UV-visible peut aussi fournir des renseignements sur la distribution de diamètres d'un échantillon [187].

L'analyse thermogravimétrique (TG) possède l'atout essentiel d'être quantitative, à la différence d'autres techniques telles que la diffusion Raman ou la diffraction des RX. En représentant la dérivée du signal de TG, nommée DTG, on obtient une série de pics que l'on peut ajuster avec une série de Lorentziennes, chacune attribuée à un composé. Dans le cas donné en exemple sur la figure II.25 [188]: le pic 1 (351°C) est associé au carbone amorphe, le pic 2 (471°C) aux nanotubes, le pic 3 (568°C) aux fullerènes et le pic 4 (635°C) aux oignons de carbone. L'aire de chaque pic est proportionnelle à la masse du composé qui lui correspond. Le pic 2 attribué aux SWCNT constitue 37.0 % de la perte de masse totale (Fig. II.25).

La TG peut également apporter des renseignements plus qualitatifs sur la qualité du réseau graphène et des parois des nanotubes. La réaction d'oxydation des parois des carbones se fera à des températures d'autant plus basses que le réseau graphène comporte des défauts. En effet, la réaction d'oxydation s'initie préférentiellement au niveau de ces défauts. Ce phénomène peut s'illustrer très bien sur un échantillon de nanotubes purifiés à l'acide [189]. Ces SWCNT comportent des défauts du fait du traitement acide, leur combustion démarre à $\approx 400^\circ\text{C}$. Après une phase de recuit sous vide, améliorant la cristallinité du réseau graphène, ces mêmes SWCNT voient leur combustion s'initier à $\approx 600^\circ\text{C}$.

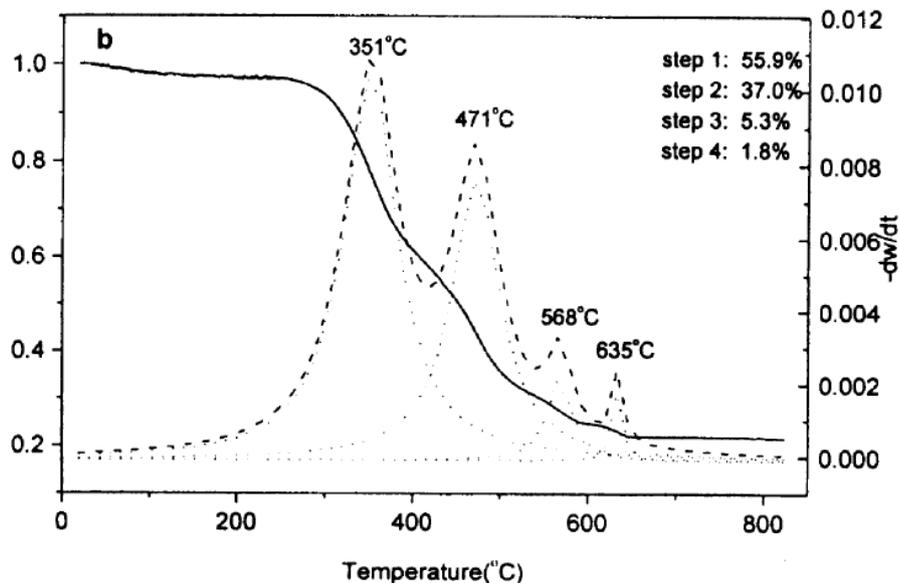


Figure II.24. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon brut de nanotubes produits par arc électrique. Le signal TG (masse w en % en fonction de la température t) est représenté en trait continu. La courbe dérivée ($-dW/dt$) est représentée en pointillés longs. La décomposition de cette courbe de DTG en Lorentziennes est représentée en pointillés courts [188].

II. 7. Propriétés des NTC

II. 7. 1 Propriétés électriques

Les propriétés électriques uniques des nanotubes de carbone sont en grande partie dérivées de leur caractère 1-D et de la structure électronique particulière du graphite [190]. Elles ont aussi attiré beaucoup d'attention dans la communauté scientifique pour les raisons de nombreuses applications possibles (transistors à effet de champ et nanocapteurs par exemple).

La modélisation des bandes d'énergies a montré que la conductivité électrique d'un nanotube de carbone dépend de son chiralité, donc de ses indices n et m , et que tous les NTC possèdent une bande interdite, donc un comportement semi-conducteur. Néanmoins,

il existe un cas particulier pour lequel un nanotube de carbone peut présenter un comportement métallique, mais cela est possible si et seulement si $n - m$ est un multiple de 3 (0 inclus) [147]. Ce cas représente un tiers des NTC de type chiral, et on peut en déduire par ailleurs que tous les NTC de type armchair ont un comportement métallique ($n - m = 0$). Les études montrent aussi que la bande interdite des NTC de type semiconducteur est de l'ordre de 0,7 eV pour un nanotube de diamètre $d = 1$ nm, et que celle-ci décroît en $1/d$ pour les diamètres supérieurs [191].

Les dimensions nanométriques des NTC leur confèrent une conduction d'électricité de type particulière, dite balistique [192]. En effet, dans un nanotube isolé sans défauts structuraux, la mobilité des électrons à l'intérieur du nanotube est très importante car le libre parcours moyen qui caractérise la distance moyenne entre deux collisions élastiques nanotube dépend aussi d'autres types de résistances à savoir :

- une résistance qui est due aux effets quantiques liés aux dimensions nanométriques, d'environ 6,5 k Ω , dite la résistance quantique [193].
- une résistance de contact à l'interface métal/nanotube. Elle représente la difficulté que les électrons rencontrent en passant du métal au nanotube. Cette résistance peut être réduite ou éliminée en utilisant des contacts en palladium ou en titane [194].

Dans un conducteur à trois dimensions, les électrons ont plus de possibilité de se disperser sous n'importe quel angle. Toute dispersion provoque une résistance électrique. Dans un conducteur 1-D des électrons peuvent se mouvoir seulement vers l'avant ou vers

l'arrière. Dans ces conditions, le changement du mouvement de l'électron de l'avant vers l'arrière provoque la résistance électrique. Mais la rétrodiffusion exige de très fortes collisions. Ainsi les électrons ont peu de possibilités de s'éparpiller. Cette dispersion réduite donne aux nanotubes de carbone leur résistance très basse. Ils peuvent porter haut la densité du courant par rapport à n'importe quel matériel connu [195] et elle peut atteindre des valeurs supérieures à 10^9 A/cm² [190].

II. 7. 2 Propriétés mécaniques

La dimension nanométrique des NTC rend l'étude de leurs propriétés mécaniques très difficile en raison d'importants moyens techniques de microscopie nécessaires pour leurs caractérisations. On s'attend à ce que les nanotubes de carbone aient la rigidité et la force axiale comme un résultat de la liaison sp² (carbone-carbone) [131]. L'application pratique des nanotubes requiert l'étude de la réponse élastique, du comportement non élastique, le rendement, la force et la rupture.

Les premiers résultats obtenus sur les propriétés mécaniques des NTC sont obtenus par simulations. Elles montrent un grand module de Young environ 1 TPa [196] (comparable à celui du graphite). A partir des simulations numériques sur des SWCNT de diamètres compris entre 0, 34 et 13,5 nm, Lu [197] a trouvé un module de Young indépendant du diamètre et de la structure, d'environ 970 GPa. Contrairement à ce qu'a trouvé Lu, d'autres simulations ont mis en avant l'influence du diamètre et de la structure sur le module Young des NTC, montrant que le module de Young est inversement proportionnel au diamètre des NTC [198,199]. Des applications expérimentales et théoriques ont été réalisées par [200,201]. Un large intervalle de valeurs trouvées pour le module de Young entre 0, 5 et 5,5 TPa, cela a été attribuée aux différentes valeurs d'épaisseur des feuillets des nanotubes prises en compte dans ces simulations [200].

Des chercheurs ont déclaré que le nanotube est une fibre très raide ayant un module de Young égal à 1.4 TPa. Il a une élongation de l'ordre de 20-30% et une résistance à la traction bien au-dessus de 100 GPa. Pour une étude comparative, le module de Young de l'acier haute résistance est environ de 200 GPa et sa résistance à la traction est de 1-2 GPa [202].

II. 7. 3 Propriétés thermiques

Avant le NTC, le diamant était le meilleur conducteur thermique. Actuellement, les travaux déjà publiés ont montré que les NTC ont une conductivité thermique au moins deux fois celle du diamant [203]. Les NTC ont la propriété unique de sentir le froid au contact, comme le métal, aux extrémités du tube, mais semblable au bois des autres côtés. La chaleur spécifique, le courant et les systèmes de conductivité de nanotube de carbone sont déterminés principalement par des phonons. Les mesures rapportent la chaleur spécifique linéaire et la conductivité thermique au-dessus de 1 K et ci-dessous T_{room} tandis qu'on observait un comportement de $T^{0.62}$ de la chaleur spécifique au-dessous de 1 K [204,205].

La dépendance linéaire de la température peut être expliquée par la dépendance du vecteur linéaire de la fréquence longitudinale et des phonons acoustiques [206]. Le comportement de la chaleur spécifique en-dessous de 1 K peut être attribué aux phonons acoustiques transversaux dépendant du vecteur k quadratique [207]. Les mesures de la puissance thermoélectrique (TEP) des systèmes de nanotubes fournissent l'information directe sur le type de conducteurs et des mécanismes de conductivité.

Généralement, les propriétés électriques, mécaniques et thermiques des NTC se dégradent sensiblement quand il s'agit d'un comportement collectif de NTC sous forme de films ou d'amas. Ainsi un module de Young moyen de 47 GPa a été rapporté par Walters et al. [208] pour un amas de SWNT mesuré à l'aide d'un microscope à force atomique.

II. 8. Différentes applications techniques des nanotubes de carbone

Comme on a déjà discuté, les nanotubes de carbone ont des propriétés uniques en raison de leur structure et de leur taille. Plusieurs recherches récentes sont actuellement en cours de développement à l'aide de nanotubes de carbone, par exemple, en utilisant des NTC comme électrodes électriques pour les recherches sur le cerveau [209,210] où les scientifiques ont regroupé des millions de NTC en fils de taille micron. De plus, les NTC ont été combinés avec de l'oxyde de zinc indium-gallium (In-Ga-ZnO (IGZO)) pour construire une puce informatique hybride plus efficace qui est plus transparente, flexible et plus économe en énergie (efficace) que les puces de silicium typiques. De plus, certaines applications futures incluent les circuits nanoélectroniques, les puces mémoire, les diodes électroluminescentes organiques et différents capteurs. Cela peut conduire à la

production d'ordinateurs portables et flexibles. C'est l'axe vers lequel se tourne la fabrication informatique. Récemment, des différentes applications concernant les NTC étaient montrées [211,212].

De plus, le concept de supercondensateur basé sur les NTC est illustré sur la figure II.26. En raison de leur capacité élevée, les supercondensateurs sont largement utilisés dans les appareils électroniques. Les nanotubes sont utilisés comme électrodes dans les supercondensateurs, dans lesquels la capacité mesurée est inversement proportionnelle à la séparation entre l'électrode et l'interface électrolytique qui est moindre pour les nanotubes [213].

On pense que ces condensateurs électrochimiques possèdent une densité de puissance élevée et une longue durabilité sans court-circuit, ce qui rend leur application plus intéressante dans le domaine de la recherche [214]. Leurs propriétés sont encore améliorées en utilisant des électrodes NTC fonctionnalisées, qui sont discutées brièvement. Les expériences sur le condensateur électrochimique avec NTC fonctionnalisés en solution électrolytique H_2SO_4 ont été étudiées [215].

La conductivité électrique des nanotubes de carbone est 1000 fois supérieure à celle du cuivre [216]. L'étude des caractéristiques électrochimiques a été réalisée avec des MWCNT [217]. Il est rapporté que la valeur de capacité des nanotubes de carbone était aussi élevée que 80 F/g avec une surface modérée de 450 m²/g. Mais lorsque les MWNT ont été fonctionnalisés avec de l'acide nitrique, leur valeur de capacité a été augmentée à 130 F/g. Du polypyrrole (PPy) a été déposé sur les MWNT, qui ont été utilisés comme électrodes dans les supercondensateurs.

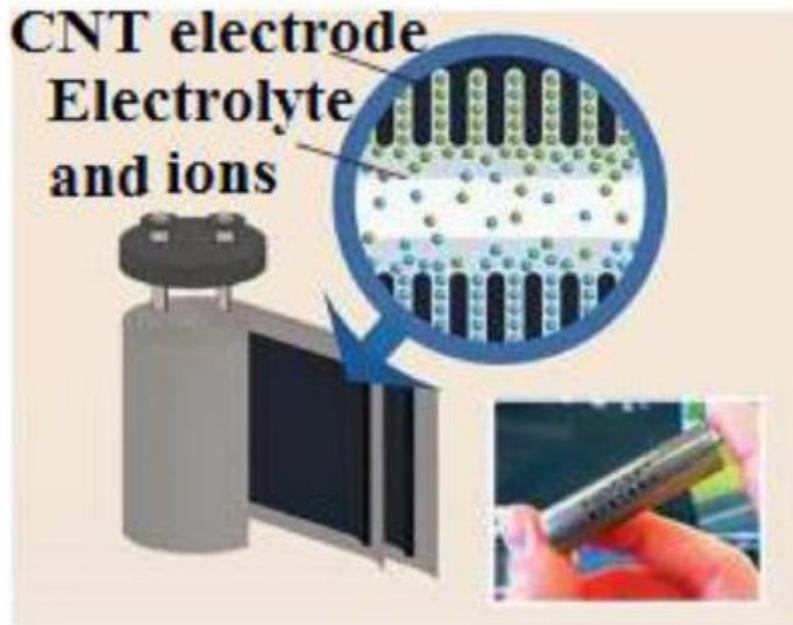


Figure II.25. Supercondensateur basé sur les NTC [214].

Les valeurs élevées de capacité étaient dues à l'ouverture du réseau mésoporeux (mésoporeux : contient des pores de 2 à 50 nm) dans les nanotubes composites et à l'implication de la couche mince de PPy en vrac dans les processus pseudo-faradiques [218].

De plus, Les électrodes NTC étant électriquement conductrices, cela permet leur utilisation dans les instruments STM, AFM ainsi que dans un microscope à force électrostatique [219]. La figure II.27 montre l'utilisation de NTC attaché à l'extrémité de la pointe d'un MEB. En utilisant les pointes des nanotubes, les molécules biologiques peuvent être visualisées (par leur image) à haute résolution, et également en utilisant les pointes en mode tapotement, les molécules biologiques amyloïde-b-protofibrille (des amas de cellules allongées qui se transforment en fibrille) peuvent également être imagées [220]. La propriété d'élasticité élevée du nanotube empêche les pointes de subir une destruction mécanique au contact du substrat, et tout impact sur le nanotube provoquera un flambage réversible lors du détachement de la pointe du substrat.

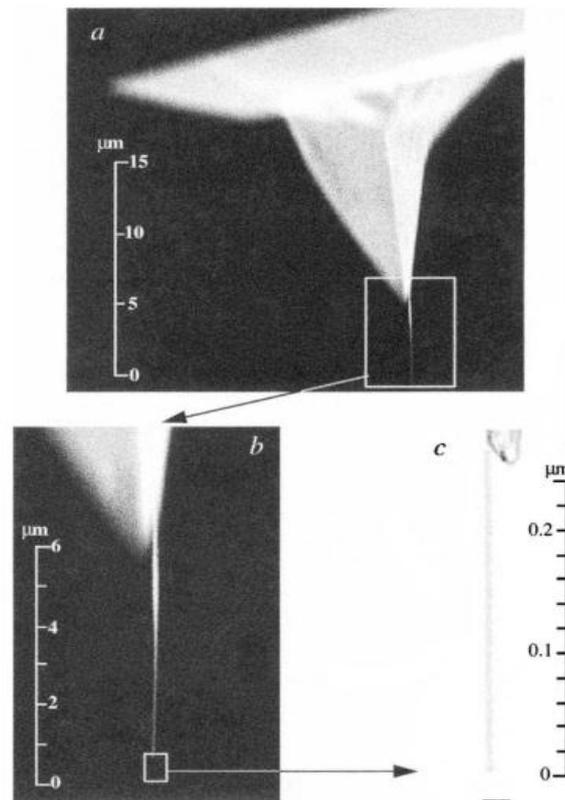


Figure II.26. Nanotube unique fixé à la pointe pyramidale d'un porte-à-faux en silicium pour la microscopie à force de balayage (SFM) [219].

Le nanotube peut être utilisé comme une paire de pincettes pour se débarrasser des structures nanométriques à la surface si la paire de nanotubes peut être localisée correctement sur la pointe de l'AFM [221]. Le nanotube peut également être utilisé comme sondes moléculaires avec son application en chimie et en biologie en modifiant chimiquement la pointe du nanotube par la fixation de groupes fonctionnels [222]. Les nanotubes peuvent également être utilisés pour la discrimination chimique et biologique des surfaces [223] lors de l'utilisation de la fixation de fonctionnalités acides.

La pointe de nanotube fonctionnalisée peut être utilisée pour estimer les forces de liaison entre les paires protéine-ligand. Le nanotube peut être utilisé comme produit chimique et biocapteur. La résistivité électrique des NTC change lors de l'exposition à un environnement gazeux contenant du NO_2 et du NH_3 et à certains gaz inertes comme He, N_2 , Ar, O_2 et CO_2 [224]. La présence de gaz peut être détectée avec précision par le changement de conductance des NTC. Les réponses des capteurs nanotubes sont beaucoup plus rapides que les autres capteurs conventionnels [225].

Selon le comportement mécanique, l'utilisation de nanotubes comme renfort dans les matériaux composites est l'une des applications les plus importantes des nanotubes. Cette application présente des limites dues à une mauvaise interface entre le nanotube et la matrice polymère pour atteindre un bon transfert de charge entre le composite lors du chargement [225]. Outre leur utilisation dans le renforcement, les nanotubes sont également utilisés pour les composites polymères structuraux. La ténacité du composite augmentera avec le renforcement des nanotubes en absorbant l'énergie [226].

Avec des propriétés de limitation optique et optique non linéaires, les systèmes nanotubes-polymères sont largement utilisés pour des applications optiques, y compris photovoltaïques [227]. Dans les applications photovoltaïques, l'ensemble du mécanisme de transport est altéré par l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés et dopés dans un polymère photoactif. Dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED), l'ajout de NTC dans un système polymère règle la couleur d'émission [225]. Ces composites nanotube-polymère sont également largement explorés dans les applications de blindage par induction électromagnétique (EMI) [228].

L'application de nanotubes dans le stockage de l'hydrogène est due à leur taille nanométrique ainsi qu'à leur structure cylindrique. En raison de l'effet capillaire des nanotubes, il facilite le stockage de liquide ou de gaz [229]. Plusieurs études supposent qu'une plage d'adsorption d'hydrogène de 4 à 14% en poids dans les NTC est réalisable; cependant, ces études n'ont pas fait de distinction entre la nature chimique et la nature physique de l'absorption [229]. Dans les sites interstitiels du réseau hôte dans les hydrures métalliques, l'hydrogène est stocké de manière réversible. Il a été rapporté que dans le CNT alcalin intercalé, un hydrogène de 4 à 20% en poids est possible [225].

Un processus photovoltaïque est une méthode de génération d'énergie électrique en convertissant le rayonnement solaire en courant continu à l'aide d'un semi-conducteur. Il a été déclaré que lorsque les polymères sont combinés avec des nanotubes à haute conductivité, ils dispersent les nanotubes sur la couche photoactive pour obtenir des dispositifs photovoltaïques plus efficaces [230]. Ces dispositifs peuvent donner des voies de sortie cristallines pour le transfert de charge dans les cellules solaires organiques lorsqu'ils sont utilisés comme matériaux accepteurs [231]. Il a été observé que pour une valeur élevée du photocourant, une interface suffisante pour une dissociation efficace des excitons et des chemins conducteurs continus pour les électrons et les trous vers les

électrodes appropriées était responsable [232]. Des études considérables ont été menées pour augmenter l'efficacité des cellules avec des composites de nanotubes [233].

En raison de la faible diffusion d'électrons et de la bande interdite appropriée, les SWCNT sont attrayants pour les applications à transistors. Les SWNT sont également bien adaptés aux architectures de transistors à effet de champ (FET) et aux haute κ diélectriques [234].

Les résultats expérimentaux montrent la densité de courant 2,41 mA / μm à 0,5 V pour les transistors à effet de champ SWCNT, qui est supérieure à celle des dispositifs au silicium [235]. La haute mobilité et le dépôt à basse température des transistors à couches minces NTC sont largement utilisés pour les écrans OLED [236]. La sortie de courant suffisante pour piloter des OLED à basse tension est indiquée par un NTC FET aligné verticalement, permettant l'émission de lumière par l'OLED à travers un réseau NTC [237]. L'impression à faible coût des transistors-couches mince TFT [238] et des signes d'identification par radiofréquence [239] sont des facteurs qui promettent la croissance des NTC électroniques. L'excellente combinaison des propriétés des NTC comme le diamètre nanométrique, la conductivité électrique élevée, la stabilité chimique et les structures intégrées font des émetteurs d'électrons fabuleux [225]. Les NTC peuvent également être utilisés comme fils électriques et dissipateurs de chaleur dans un amplificateur haute puissance illustré sur la figure Ci-dessous, remplaçant les bosses de soudure et également comme interconnexion électronique comme illustré sur la figure II.27 (Ci-dessous). La méthode la plus précise pour le développement d'un dépôt de film NTC haute densité permet la fabrication de plus de NTC dans une seule puce [240].

Être antioxydant dans la nature est l'excellente propriété du nanotube de carbone. Cela améliore son application dans les conservateurs. Pour éviter l'oxydation de la formulation médicamenteuse et des cosmétiques anti-âge, les nanotubes sont généralement utilisés comme conservateurs [241]. Pour améliorer la vitesse de réaction, le nanotube de carbone peut être utilisé comme catalyseur. Comme le nanotube a une grande surface spécifique, le catalyseur peut être incorporé dans le nanotube et peut être libéré dans la quantité souhaitée à un moment spécifique [241].

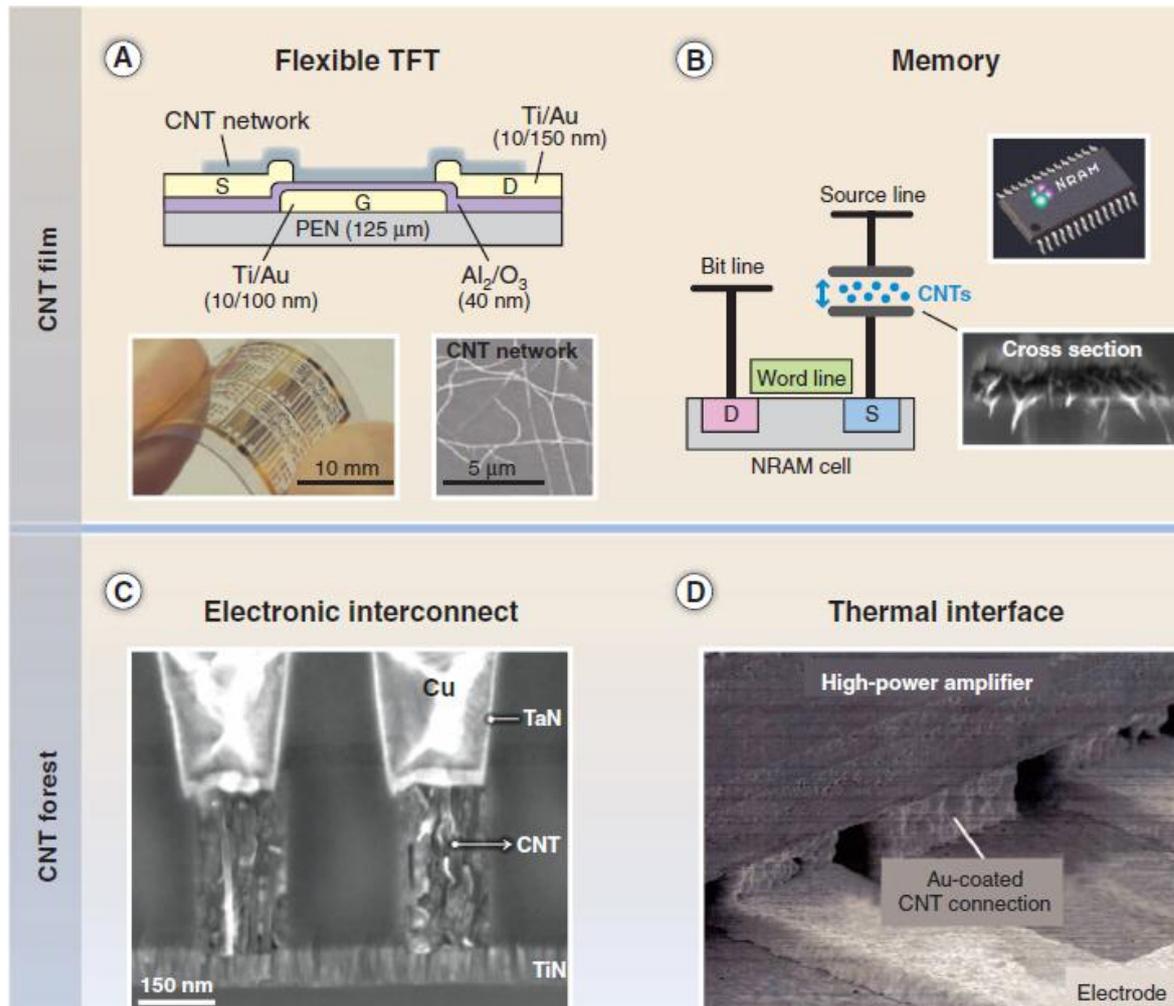


Figure II.27. Applications des NTC en microélectronique ; (A) TFT flexibles en utilisant des réseaux NTC déposés par CVD en aérosol. (B) Cellule de mémoire vive non volatile (NRAM) basée sur NTC fabriquée en utilisant le spin-coating et la structuration d'une solution NTC compatible CMOS. (C) Interconnexions verticales de 150 nm compatibles CMOS développées par imec et Tokyo Electron Limited. (D) Des bosses NTC utilisés pour améliorer la dissipation thermique dans les amplificateurs haute puissance [242].

La purification de l'eau est une application fascinante des NTC. Les feuilles enchevêtrées de NTC fournissent à l'excellent réseau une porosité nanométrique contrôlée, qui oxyde électrochimiquement les contaminants organiques [243], les virus et les bactéries [244]. Pour la purification de l'eau, le filtre contenant des NTC a été commercialisé. L'utilisation de NTC alignés avec des extrémités ouvertes dans les membranes permet l'écoulement à l'intérieur des NTC [245].

Les applications des nanotubes sont liées à leurs procédés de fabrication et aux types de purification qui supposent être le défi majeur pour les nanotubes. Il a été prouvé que les MWCNT sont un contributeur majeur en raison de leur disponibilité en grande

quantité et également en raison de leurs certaines propriétés qui ont une application spécifique [246]. Mais les nanotubes de carbone à paroi simple ont des propriétés uniques qui sont supérieures à celles des nanotubes de carbone multiparois, en particulier en termes de résistance et de conductivité électrique [247]. En raison de leurs propriétés uniques, les SWCNT jouent un rôle majeur dans les applications mécaniques et électriques, où leur résistance peut être améliorée par le développement de composites sur des nanotubes ou dans des matrices à base de polymères [248]. Comme le mécanisme de croissance des NTC n'est pas bien compris, il est difficile de faire pousser des NTC contrôlés de sorte que leurs propriétés ne varient pas de manière significative avec le changement de variables. Dans les applications électroniques, la chiralité des NTC devient le facteur important qui améliore la conductivité électrique en fonction de l'arrangement des atomes [249].

II. 9. Toxicité et impact environnemental

En particulier, les MWCNT avec un rapport d'aspect élevé ont également attiré la notoriété pour leurs possibles effets sur l'environnement et la santé [250]. En tant que colloïdes dans l'eau, les MWCNT peuvent être facilement transportés pratiquement n'importe où sur la terre. La présence de groupes fonctionnels ralentit la sédimentation des MWCNT, en particulier en combinaison avec de la matière organique naturelle [251]. Schierz et Zänker ont étudié le comportement des MWCNT en tant que porteurs potentiels de polluants en cas de rejet accidentel de MWCNT dans l'environnement, et les résultats ont montré que le transport de métaux lourds (uranium) liés aux MWCNT à travers des systèmes aquatiques naturels et même dans des systèmes biologiques est au moins concevable [252]. Ainsi, la compréhension du sort des NTC dans l'environnement naturel est très importante [253].

Après 2008, le nombre de rapports sur la toxicité des MWCNT a augmenté, car ils étaient utiles sur le plan industriel. Cependant, la toxicité des MWCNT est un problème très compliqué, et la variation de la forme, des dimensions et des conditions de surface des MWCNT affecte leur effet sur les cellules. Certaines études ont montré que les MWCNT purifiés et oxydés en surface avec un traitement acide suppriment la viabilité cellulaire, et les MWCNT avec des diamètres plus petits montrent moins de cytotoxicité [254,255]. De nombreuses études ont également révélé que les MWCNT ont une toxicité similaire ou supérieure à celle de l'amiante en raison de leur similitude dans les formes

[256,257]. Les résultats de la recherche de Poland et al. [258] ont indiqué que les MWCNT longs induisent une inflammation et des granulomes dans la cavité abdominale. Bien que des recherches supplémentaires soient nécessaires, les données disponibles suggèrent que, dans certaines conditions, les MWCNT peuvent poser un risque grave pour la santé humaine [259]. Par conséquent, les gens devraient éviter tout contact direct avec les NTC pendant le traitement, et il est essentiel pour le développement approprié des réglementations pour l'utilisation des NTC.

CHAPITRE III

Composites contenant des nanotubes de carbone

III. Composites contenant des nanotubes de carbone

III. 1. Introduction

Le terme de nanocomposite est récent mais le concept ne l'est pas puisqu'il existe depuis longtemps. La présence de nanocomposites dans la nature date de l'antiquité. En effet, beaucoup de matériaux sont constitués de blocs élémentaires de nature différente et de taille nanométrique et entrent dans cette classification. Certaines nanostructures issues de la nature sont les os, les toiles d'araignées ainsi que les coquillages. Certains matériaux retrouvés sur des sites archéologiques témoignent que l'idée d'améliorer un matériau en le combinant avec un autre à l'échelle nanométrique n'est pas nouvelle. Certaines colorations de peintures mayas [260] sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Le lustre de poteries de la renaissance italienne [261] est également imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction.

Les NTC avec un petit nombre de défauts par unité de longueur possèdent 500 fois plus de surface par gramme sur la base d'une fraction volumique équivalente d'une fibre de carbone typique, d'un rapport d'aspect élevé (~ 1000), de propriétés de traction et de conductivités électriques et thermiques très élevées [12]. La recherche sur les domaines liés aux NTC a été la plus active, et les publications doublent à chaque fois. Même l'activité de brevetage dans ce domaine a été impressionnante. De plus, les difficultés d'obtention de dispersions homogènes et de fortes interactions interfaciales, qui peuvent être mieux réalisées par greffage de surface/fonctionnalisations, rendent l'utilisation des NTC dans les composites plus intrigante [36]. Diverses applications des NTC dans les nanocomposites ont été largement rapportées [36].

Un grand nombre de matériaux composites à base des NTC existe et une classification peut être effectuée selon la nature de la matrice mère ou la nature du renfort incorporé dans la matrice. Nous pouvons distinguer trois grandes familles de nanocomposites :

- Les nanocomposites polymère/NTC.
- Les nanocomposites céramique/NTC.
- Les nanocomposites métal/NTC.

Les nanocomposites à matrices polymères prendront les volumes les plus importants à l'échelle industrielle du fait de la maîtrise de leur fabrication ainsi que leur

faible coût. Dans l'ensemble, les opportunités et les récompenses semblent être grandes avec les nanocomposites et il y a donc un énorme intérêt mondial pour ces matériaux.

Dans les paragraphes suivants, on s'intéressera de manière plus détaillée aux différents types de matériaux composites à base de NTC ainsi qu'à leurs propriétés.

III. 2. Nanocomposites polymères/NTC

III. 2. 1 Introduction

L'incorporation des nanotubes de carbone (NTC) dans une matrice de polymère est une manière très attrayante à combiner les propriétés physiques (mécaniques, électriques...etc) avec les avantages des plastiques. Les nanotubes de carbone sont la troisième forme allotropique de carbone et ont été synthétisés pour la première fois par Iijima en 1991 [6]. Leurs propriétés exceptionnelles dépendent de la perfection structurale et de leur ratio [262]. Les propriétés uniques des NTC individuels les rendent indispensables dans un certain nombre d'applications [263]. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour élaborer des nanocomposites polymère/NTC ayant la bonne dispersion et le bon transfert de charge [262,264].

La dispersion relativement uniforme de NTC peut être réalisée dans les polymères polaires tels que le nylon, le polycarbonate et le polyimide à cause de l'interaction forte entre la partie polaire des chaînes de polymère et la surface des NTC [265–267]. Ils ont constaté la bonne dispersion de MWCNTs dans le polystyrène PS et la formation d'une structure semblable à un réseau dû aux interactions des empilements π avec les groupes aromatiques des chaînes de PS [268]. Cependant, il est difficile de disperser les NTC dans une matrice non polaire de polymère comme des polyoléfines. Pour bénéficier des avantages des NTC, on doit maximiser l'interaction entre les nanotubes et le polymère. Malheureusement la technique dissolvante n'aide pas beaucoup pour réaliser ces objectifs et, en conséquence, un nanocomposite ayant des propriétés inférieures aux espérances théoriques obtenues. Par exemple, les propriétés mécaniques du polyéthylène (PE) renforcées par des nanotubes de carbone ne sont pas améliorées de manière significative [269]. Une stratégie pour augmenter la compatibilité entre les nanotubes et les polyoléfines consiste en un fonctionnement des parois latérales des NTC [270].

III. 2. 2 Méthodes de synthèse des composites de polymère/nanotubes de carbone

Plusieurs méthodes de transformation disponibles pour fabriquer des composites polymère/NTC sont basées sur les thermoplastiques ou les matrices thermodurcissables (fig. III.1) [271,272].

a) *Mélange de solution*

La méthode la plus courante pour préparer des composés de polymère/nanotubes est le mélange des nanotubes et le polymère dans un dissolvant approprié avant d'évaporer le dissolvant pour former un film (fig. III.1-a). Un des avantages de cette méthode, l'agitation de la poudre de nanotubes dans un dissolvant facilite leur dispersion. Presque toutes les méthodes de transformation de solution sont basées sur:

1. Dispersion des nanotubes dans un dissolvant ou la solution de polymère par agitation énergétique.
2. Mélange des nanotubes et du polymère en solution par agitation énergétique.
3. Évaporation commandée de dissolvant laissant un film composé.

Généralement l'agitation est provoquée par un champ magnétique, le mélange de cisaillement, le reflux ou l'ultrasonication. La sonication peut être sous deux formes, sonication douce dans un bain ou sonication de haute puissance [273]. Par cette méthode, des concentrations allant jusqu'à 50w% et des dispersions relativement bonnes ont été réalisés. Un certain nombre de papiers ont discuté la dispersion des nanotubes dans les solutions de polymère [274,275]. Ceci peut avoir comme conséquence une bonne dispersion même lorsque les nanotubes ne peuvent pas être dispersés dans le dissolvant ordonné. Coleman et autres [275] ont obtenu une bonne dispersion stable indéfiniment des MWCNT dans des solutions d'alcool polyvinylique.

Cadek et al. [276] ont prouvé que ce procédé pourrait également être appliqué aux MWCNT obtenus par la méthode de l'arc électrique, aux nanotubes à double paroi (DWCNT) et la conversion à haute pression de CO (High Pressure Carbon monOxide process 'HiPCO') SWCNTs. Ils ont également prouvé que ce procédé pourrait être employé pour épurer par sédimentation sélective lors de la production du composite.

b) Mélange à l'état fondu

C'est une technique valable pour la dispersion des NTC, et la formation de ces composites. Elle est peu convenable pour les nombreux types de polymères qui sont insolubles.

Le procédé à l'état fondu est une méthode alternative commune, qui est particulièrement utile pour le traitement des polymères thermoplastiques (fig. III.1-b). Cette gamme de techniques se sert du fait que les polymères thermoplastiques se ramollissent au chauffage. L'avantage de cette technique est sa simplicité et sa compatibilité avec des techniques industrielles standard [271]. Tous les additifs, tels que des nanotubes de carbone peuvent être introduit dans la fonte par le mélange de cisaillement. L'exemple de l'utilisation des techniques combinées a été démontré par Tang et al. [277].

c) Polymérisation in situ

Cette stratégie de fabrication commence par disperser des nanotubes de carbone en monomères de vinyle suivis d'une polymérisation des monomères (fig. III.1-c). La polymérisation radicale in situ était appliquée pour la synthèse des composés PMMA par Jia et autres [278].

Dubois et autres [279] ont appliqué la polymérisation in situ aux monomères d'oléfine. Les nanocomposites époxydes ont été obtenus par les méthodes de polymérisation in situ [280]. Zhu et al [281] ont préparé les nanocomposites époxydes SWCNTs carboxylés pour produire un composé avec le module de tension amélioré (E est 30% plus haut avec 1 % poids SWCNT).

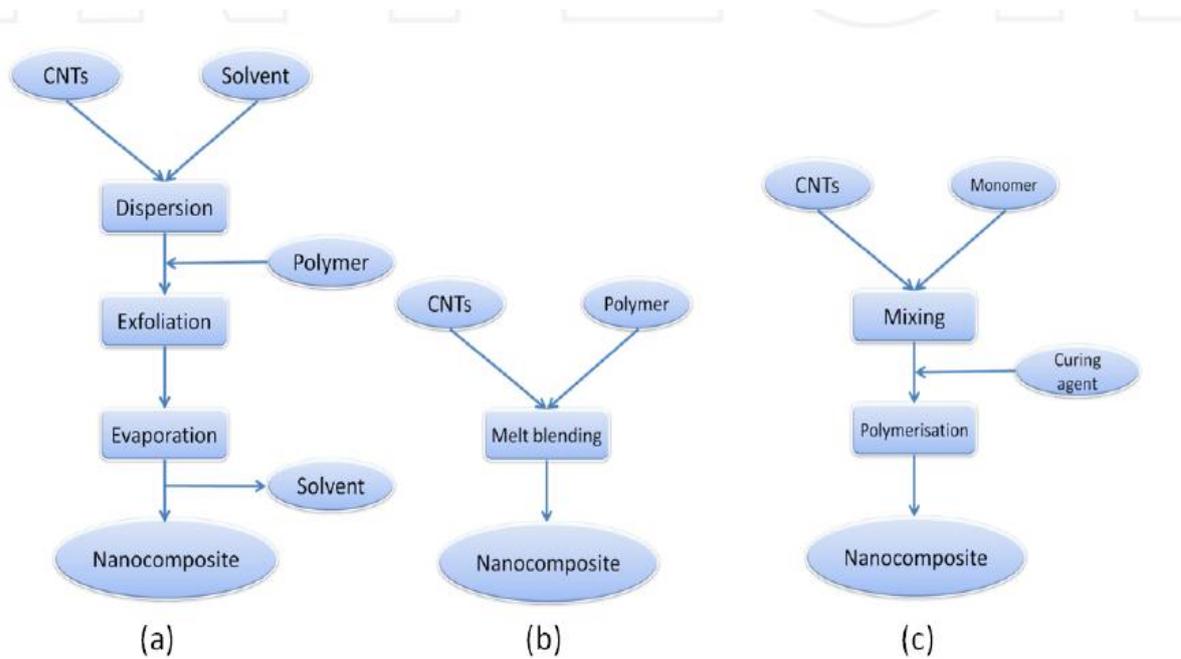


Figure III.1. Représentation schématique des différentes étapes du traitement de polymère/NTC: (a) mélange de solution; (b) mélange à l'état fondu; (c) polymérisation in situ.

d) *Mélange en vrac*

Le fraisage est un processus mécanique qui conduit à une génération locale de haute pression à la suite de collisions à travers les médias de broyage. Concernant les applications en nanotechnologie NTC, cette méthode a été utilisée pour raccourcir les longueurs des nanostructures de carbone [282]. Un procédé de pulvérisation mécano-chimique à l'état solide, à savoir le broyage en casserole, a été utilisé pour préparer une poudre composite polypropylène/NTC [283]. Cette poudre a ensuite été mélangée à l'état fondu avec un masticateur à deux rouleaux pour obtenir un composite homogène. La longueur des NTC a été réduite de quelques micromètres à environ 500 nm.

De même, le broyage à boulets à haute énergie (*high energy ball milling*) a été utilisé pour incorporer des NTC dans des matrices polymères [284]. De cette façon, un niveau satisfaisant de dispersion des NTC dans la matrice polymère a été obtenu, résultant en une amélioration des propriétés physiques des échantillons. De plus, une technique de broyage mécanique-chimique à haute vitesse par vibration a été appliquée pour solubiliser les NTC dans divers milieux en raison de la formation de complexes de type non covalent avec des espèces telles que les cyclodextrines [285].

e) Méthodes novatrices (Fibres et films à base de NTC)

Une méthode novatrice de fabrication de latex [286] pour préparer des composites polymère/nanotubes a été employée. Cette méthode prometteuse peut être appliquée aux polymères qui peuvent être synthétisés par polymérisation d'émulsion [287].

En conclusion, pour obtenir des composites de polymère/nanotubes avec des chargements très élevés de nanotubes, Vigolo et al. [288] ont développé une méthode de rotation pour produire les fibres composées comportant une matière prédominante de nanotubes.

En outre, Mamedov et autres [289] ont développé une méthode de fabrication basée sur la mise en couches séquentielles de nanotubes chimiquement modifiées et les polyélectrolytes pour réduire la séparation de phase et les composés contenant des SWCNT dont le pourcentage dépasse 50 % en poids.

III. 2. 3 Plusieurs défis à surmonter

Il y a plusieurs défis à surmonter lors du traitement des composites polymère/NTC. Si les paquets des SWCNTs ou les agrégats de MWCNTs ont tendance à s'agglomérer, il est difficile de les séparer pendant le mélange. Tandis que les mélangeurs ultrasoniques de puissance élevée [290], les agents tensio-actifs, le mélange en solution [291] et la polymérisation in situ tous ont été employés pour produire des composites de polymère/nanotubes de carbone. Ces techniques ont beaucoup de limitations.

III. 2. 4 Propriétés des composites de polymère/NTC

Le comportement mécanique des composites de polymère/NTC sont fortement liés à la contribution de chaque composant. Les nanocomposites polymère/NTC changent les propriétés de performance (résistance à la traction, module de tension, la dureté, etc.). On a également observé des résultats prometteurs des composites PA12/SWCNTs de Bhattacharyya et autres [292].

Jogi [293] a préparé le nanocomposite polymère/MWCNTs par ultrasons dans l'anhydride maléique de styrène (SMA). Ils ont constaté que le polymère/MWCNTs (particulièrement avec SMA) est bien dispersé dans la matrice de PA6 et une amélioration du module de stockage.

Meincke et al. [293] ont analysé des composites de polyamide6 (PA6)/NTC. Les essais de traction des composites montrent une croissance significative de 27% du module de Young. Cependant, l'élongation de ces matériaux diminue dramatiquement en raison d'une fragilisation du polyamide6. L'incorporation des NTC dans une matrice polymère améliore les propriétés mécaniques des matériaux des nanocomposites. Cependant, divers paramètres sont requis pour optimiser le comportement souhaitable des matériaux. Les paramètres peuvent être le type des NTC (SWCNTs et MWCNT), le diamètre du NTC, la chiralité du NTC et l'approche de préparation du composite et/ou des paramètres de machine.

Pötschke et al. ont étudié les propriétés de la morphologie [294], électriques [295] et rhéologiques [296] du polycarbonate (PC). Pour un mélange de PC/PE avec une addition de 0.41 vol % MWCNT, la résistivité volumique a été réduite de $10^7 \Omega \text{ cm}$.

III. 3. Nanocomposites céramique/NTC

III. 3. 1 Introduction

Les nanotubes de carbone (NTC) avec leur rapport d'aspect élevé, leur résistance mécanique et leur rigidité extraordinaires, leur excellente conductivité thermique et électrique sont des nanocharges attrayantes qui produisent des composites céramiques hautes performances aux propriétés multifonctionnelles. L'effet de renforcement des NTC à rapport d'aspect élevé est considéré comme analogue à celui du renforcement continu ou à fibres courts. La flexibilité supérieure des NTC est très efficace pour améliorer la ténacité à la rupture des céramiques cassantes. Ceci est accompli au moyen d'une déviation de fissure à l'interface NTC–matrice, d'un pontage de fissure et de mécanismes d'extraction NTC. Récemment, Huang et al. ont rapporté que les SWCNT présentent une déformation superplastique avec un allongement apparent de 280% à haute température [297]. Cette découverte montre l'application potentielle des NTC comme charges de renforcement pour les CMC avec une ductilité améliorée. Ainsi, un tel nanocomposite céramique-NTC pourrait posséder une déformabilité superplastique. Peigney et al. ont étudié les caractéristiques d'extrusion de nanocomposites oxyde métallique-NTC à des températures élevées. Ils ont indiqué que la formation superplastique de nanocomposites est facilitée par l'ajout de NTC [298]. Toutes ces propriétés attrayantes et uniques des NTC permettent aux scientifiques des matériaux de créer de nouveaux nanocomposites en

céramique solides et résistants. De plus, les conductivités électriques et thermiques des céramiques peuvent être nettement améliorées en ajoutant des nanotubes. La conductivité électrique des composites alumine-NTC peut atteindre jusqu'à douze ordres de grandeur plus élevée que leur homologue monolithique. Une étude récente a montré que la conductivité thermique des nanocomposites alumine-NTC présente un comportement anisotrope [299]. Les nanocomposites conduisent la chaleur dans une direction, le long de l'alignement de la direction axiale des nanotubes, mais réfléchissent la chaleur à angle droit par rapport aux nanotubes. Ce comportement thermique anisotrope fait des nanocomposites d'alumine-NTC des matériaux potentiels pour une application en tant que couches de barrière thermique dans des dispositifs microélectroniques, des dispositifs à micro-ondes, des piles à combustible solides, des capteurs chimiques, etc. [299].

III. 3. 2 Préparation des nanocomposites céramique-NTC

Malgré le fait que les NTC présentent des propriétés mécaniques remarquables, l'effet renforçant des NTC en céramique est bien en deçà de nos attentes. Souvent, il est difficile d'obtenir une distribution uniforme des NTC dans des matrices céramiques ou métalliques et un défi critique est la tendance intrinsèque des NTC à s'agglomérer. L'enchevêtrement de ces tubes donne naissance à des propriétés non uniformes et anisotropes des composites à base de céramique [300]. Toutes ces questions sont étroitement liées aux processus de fabrication pour la fabrication des nanocomposites céramique-NTC.

En outre, le durcissement de la matrice céramique est difficile à réaliser si les NTC s'agglomèrent en grappes. Les grappes de nanotubes de carbone minimisent considérablement les effets de pontage et de retrait des fissures. Par conséquent, la dispersion homogène des NTC dans la matrice céramique est une condition préalable pour obtenir les propriétés mécaniques souhaitées [301].

Dans la pratique, cependant, des nombreuses études ont rapporté des améliorations marginales ou même dégradation des propriétés mécaniques après l'ajout de NTC [46,302]. Peut-être, les problèmes bien connus, tels que l'agglomération des NTC, une mauvaise interface NTC-céramique et les dommages aux NTC pendant les processus de traitement/frittage, pourraient être les raisons de ces propriétés mécaniques décevantes, empêchant la capacité de renforcement des NTC d'être exploitée [303]. De plus, dans les études affirmant un durcissement notable mesuré par indentation, qui est largement

accepté comme méthode de mesure de la ténacité indirecte/ peu fiable [46], il n'a pas été clairement établi si la charge a été transférée aux NTC et effectivement supportée-par pendant la propagation des fissures. En conséquence, la capacité de renforcement des NTC dans une matrice céramique a été fortement remise en question et débattue au cours des dix dernières années [303].

Dans la plupart des cas, les composites céramique- NTC ont été préparés par des techniques classiques de mélange et de frittage de poudre telles que le frittage sans pression, le pressage à chaud et le pressage isostatique à chaud (*hot isostatic pressing* 'HIP'). Les propriétés mécaniques des nanocomposites céramiques- NTC frittés à partir de ces techniques montrent une amélioration ou même une détérioration modeste. En effet, les méthodes de frittage conventionnelles nécessitent un traitement prolongé à des températures élevées pour densifier les compacts verts. Un tel environnement à haute température provoque une oxydation et une détérioration des propriétés des NTC. Par exemple, Ma et al. ont préparé le nanocomposite SiC/10% en volume MWCNT. Ils ont signalé une amélioration modeste de la résistance à la flexion et de la ténacité du nanocomposite par rapport à un échantillon de SiC monolithique fabriqué dans des conditions de traitement similaires. Une densité relative raisonnable de 95% a été obtenue par pressage à chaud [304]. Le groupe de Peigney a fabriqué des nanocomposites Fe-Al₂O₃/NTC en pressant à chaud des mélanges de poudre composite à 1335–1535 °C [305]. La densité relative des nanocomposites Fe-Al₂O₃/NTC est inférieure à celle des composites Fe-Al₂O₃. Des faisceaux de NTC se trouvent dans des nanocomposites pressés à chaud. La résistance à la rupture des nanocomposites Fe-Al₂O₃/NTC n'est que légèrement supérieure à celle de l'alumine monolithique, mais inférieure à celle des composites Fe-Al₂O₃. De plus, la ténacité à la rupture des nanocomposites Fe-Al₂O₃ /NTC est inférieure à celle d'Al₂O₃.

Le frittage au plasma d'étincelles (*spark plasma sintering* 'SPS') est reconnu comme un processus efficace pour obtenir une densification plus élevée des céramiques à une température relativement plus basse avec un temps de maintien court. En conséquence, plusieurs chercheurs ont utilisé la méthode SPS pour consolider les nanocomposites céramique-NTC [85,306]. Par exemple, Balazsi et al. ont comparé les effets des traitements HIP et SPS sur les propriétés microstructurales et mécaniques des nanocomposites Si₃N₄/MWCNT [306]. De différences claires dans les propriétés des composites préparés par ces deux techniques de frittage ont été trouvées. Des

nanocomposites entièrement denses avec des propriétés mécaniques améliorées peuvent être obtenus en utilisant la méthode SPS. En revanche, les composites traités HIP présentent une structure partiellement dense avec des grains plus grossiers.

Le comportement interfacial céramique- NTC est un autre facteur clé dans le contrôle des propriétés mécaniques et physiques des nanocomposites. Une mauvaise compatibilité et mouillabilité entre les NTC et la céramique se traduisent par une faible résistance interfaciale. L'interface ne peut pas transférer efficacement la charge appliquée sous une faible résistance au cisaillement interfacial. Ainsi, des liaisons plus fortes entre les NTC et la matrice céramique sont nécessaires pour un transfert de charge efficace. La liaison interfaciale dans les nanocomposites céramique-NTC est moins bien comprise que celle des nanocomposites polymère-NTC. Les liaisons covalentes et non covalentes entre le NTC et le polymère peuvent être établies en formant des groupes fonctionnels de surface sur des nanotubes par traitement acide, fluoration et fonctionnalisation [307].

Une approche possible pour améliorer la mouillabilité entre les NTC et l'hôte en céramique inorganique consiste à enduire les surfaces des NTC de tensioactifs appropriés [308]. Cependant, les tensioactifs peuvent introduire des impuretés indésirables qui peuvent affecter le processus de frittage et les propriétés composites de céramique NTC résultantes. Il a été rapporté que les processus de mélange au niveau moléculaire [309], de colloïde aqueux [310] et de céramique dérivée de polymère [311] peuvent produire une dispersion homogène des NTC et une forte résistance interfaciale dans les nanocomposites céramique- NTC. Par exemple, Fan et al. ont rapporté que la ténacité à la rupture des nanocomposites alumine/SWCNT est le double de celle de l'alumine monolithique. Ils ont attribué cela à la forte liaison interfaciale NTC -alumine obtenue par hétérocoagulation [312].

III. 3. 3 Nanocomposites ciment Portland-NTC

L'amélioration des propriétés du béton grâce à son interaction avec les adjuvants fait l'objet de toutes les attentions depuis son apparition en tant que matériau de construction. Outre les barres d'armature en acier, différents adjuvants incorporés ont été ajoutés aux composites de ciment afin d'améliorer principalement leurs performances mécaniques [313]. Plus récemment, les nanoadjuvants ont également suscité l'intérêt des chercheurs en raison de leur capacité non seulement à améliorer encore plusieurs propriétés mécaniques des matériaux à base de ciment, mais également à fournir de

nouvelles propriétés susceptibles de déboucher sur une vaste gamme d'applications potentielles. Ces matériaux comprennent le béton, le mortier et la pâte de ciment, qui sont utilisés dans les éléments de structure, les chaussées et les produits de finition et de réparation [314,315].

Le ciment Portland, en tant que principal liant dans le béton, constitue une part importante des infrastructures construites à travers le monde. Matériau avec une résistance à la traction et une résistance à la traction faibles, le renforcement est généralement ajouté aux matériaux à base de ciment sous forme de barres de renforcement ou, plus récemment, de fibres à l'échelle macro ou micro, ce qui peut entraîner une amélioration significative des propriétés mécaniques du matériau composite résultant [316]. Cependant, la disponibilité des matériaux nanométriques avancés, en particulier de nanotubes de carbone (NTC), a ouvert de nouvelles voies pour modifier les propriétés du ciment à l'échelle nanométrique [317].

Des études récentes [318,319] ont montré que les propriétés supérieures des MWCNT en faisaient des candidats prometteurs pour être introduit au ciment Portland ordinaire (*ordinary portland cement 'OPC'*) afin d'améliorer la résistance et le renforcement de la microstructure. Zou et al. [320] ont ajouté 0,075% en poids de MWNT dans des pâtes OPC et ont amélioré la résistance à la flexion et le module d'élasticité de 63% et 32%, respectivement. Xu et al. [26] ont déterminé que les MWCNT peuvent remplir les pores de gel à l'échelle nanométrique entre les produits d'hydrate de silicate de calcium et réduire la porosité des pâtes OPC.

Makar et al. [300] ont confirmé que les matériaux composites nanotubes de carbone-ciment présentent un comportement de renforcement classique, avec des exemples de pontage de fissures et d'arrachement des fibres facilement identifiables. Des particules de ciment hydraté en poudre maintenues ensemble par des faisceaux NTC peuvent également être vues pendant l'imagerie MEB.

Les preuves des tests de dureté suggèrent que le NTC affecte directement aux processus d'hydratation précoce, produisant des taux d'hydratation plus élevés que ceux expérimentés par les échantillons témoins. Cette accélération est observée dans les échantillons avec et sans ajout de superplastifiant. Alors que la combinaison des résultats des tests MEB et de dureté suggère qu'une liaison forte peut être possible entre la pâte de ciment et les NTC [300].

a) Effet des NTC sur les matériaux à base de ciment

La taille des particules de ciment Portland est généralement comprise entre 7 et 200 micromètres, et l'hydrate de silicate de calcium (C-S-H) est le principal produit d'hydratation du ciment Portland qui est responsable de ses propriétés mécaniques [321]. Les produits d'hydratation comprennent les cristaux amorphes et l'eau cristalline de l'échelle nanométrique au micromètre, et 70% des produits de l'hydratation des particules de gel C-S-H sont des nanomatériaux [322]. Les gels C-S-H sont une sorte de matériau colloïdal qui est maintenu principalement par les forces de van der Waals, et les propriétés mécaniques du ciment sont affectées par les propriétés micro et nanométriques des gels C-S-H [323]. Par conséquent, les MWCNT peuvent être utilisés efficacement pour contrôler les propriétés, les performances et les processus de dégradation du béton pour un béton de qualité supérieure et pour fournir au matériau de nouvelles fonctions [324,325]. Ce qui suit résume les effets de l'ajout de MWNT au ciment.

b) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des MWCNT composés de ciment renforcé sont influencées par la longueur, la proportion et la méthode de dispersion des MWCNT. Des différentes méthodes et proportions ont été utilisées pour la dispersion des MWCNT dans la matrice cimentaire et l'amélioration résultante de la résistance des composites cimentaires [326,327]. À l'heure actuelle, la plupart des chercheurs prennent la pâte de ciment renforcée de MWCNT comme objet d'étude pour deux raisons principales: premièrement, les MWCNT ont une dispersibilité favorable dans la matrice de pâte de ciment avec agitation à grande vitesse et deuxièmement, par rapport à la matrice de béton et de mortier, la porosité de pâte de ciment est plus faible, ce qui est avantageux pour étudier le mécanisme de renforcement des MWCNT [328]. La matrice de pâte de ciment a tendance à mettre en évidence l'effet d'amélioration des MWCNT.

Concernant les différents types de méthode de dispersion et la longueur des MWCNT, il existe une valeur optimale pour la proportion de MWCNT dans les composites. Dans les premières études, une teneur élevée en poudre de NTC (2% en poids) a été ajoutée aux particules de ciment et dispersée par sonication dans l'isopropanol. Bien que les photographies de microstructure révèlent que les NTC peuvent affecter l'hydratation précoce et que les produits d'hydratation sont reliés par des NTC, une grande quantité de NTC conduit à l'agrégation et diminue la résistance mécanique des

composites cimentaires [300]. De plus, Chaipanich et al. [329] ont étudié l'effet de l'ajout de MWCNT sur les propriétés mécaniques du composite, et la résistance à la compression des mortiers en ajoutant de 1% en poids de MWCNT à 28 jours est devenue très proche de celle du témoin. Les agglomérats et les faisceaux de MWCNT conduisent à la formation de nombreux sites de défauts dans le nanocomposite [330].

Par conséquent, la méthode de dispersion appropriée et la proportion de MWCNT sont très importantes. En utilisant la centrifugation, les MWCNT ont une meilleure capacité de dispersion et une meilleure stabilité et la résistance à la flexion et à la compression peut être améliorée de 40% et 15%, respectivement, avec seulement 0,1% en poids d'addition [331]. En adoptant un tensioactif très efficace, la résistance à la flexion peut même être augmentée de 71% [332]. Konstas-Gdoutos et al. ont étudié l'effet de différentes longueurs (10 à 30 μm , 10 100 μm) et de différentes quantités de mélange (0,048% en poids, 0,08% en poids) de MWCNT sur la résistance à la flexion des composites de ciment [333,334]. Les MWCNT semblent mal dispersés dans la pâte de ciment sans l'utilisation de tensioactif.

L'étude de l'effet de différents types (courts et longs) de MWCNT et la concentration sur la résistance à la flexion, et la résistance à la flexion a augmenté de 25% avec 0,08% en poids de MWCNT courts. Par rapport aux MWCNT courts, les MWNT plus longs atteignent le même niveau de performance mécanique à des concentrations plus faibles [334]. De même, Abu Al Rub et al. ont étudié l'effet de différentes concentrations de MWCNT longs (rapport d'aspect: 1250–3750) et de MWCNT courts (rapport d'aspect: 157) dans la pâte de ciment, et les résultats montrent que de faibles concentrations de MWCNT bien dispersés conduisent à la plus grande amélioration [327]. Cependant, plus les MWNT sont longs, plus il est difficile de les disperser.

Les groupes fonctionnels sur les MWCNT, tels que les groupes carboxyliques (COOH) et les groupes hydroxyles (–OH), affectent le comportement mécanique du composite de ciment. Actuellement, des études ont montré que les MWCNT traités par la solution de mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ conduisent à la formation de groupes COOH [335]. Les MWCNT optimisent la distribution de la taille des pores et améliorent les résistances à la compression et à la flexion. De plus, les MWCNT traités sont étroitement enrobés de gels C–S–H [336].

Une autre étude de Habermehl-Cwirzen et al. a indiqué que des dispersions stables et homogènes des MWNT dans l'eau peuvent être obtenues en utilisant des MWCNT-

COOH, et que l'augmentation la plus élevée de la résistance à la compression est de près de 50% dans la pâte de ciment ne contenant que 0,045% des MWCNT [337]. Musso et al. ont analysé trois types différents des MWCNT: vierge (en croissance), recuit et fonctionnalisé par carboxyle (-COOH). La résistance à la compression des composites a été augmentée de 10 à 20% avec les MWCNT en croissance et recuits, tandis que les MWCNT fonctionnalisés ont induit une détérioration des propriétés mécaniques [338]. La pâte de ciment contenant des MWCNT fonctionnalisés de carboxyle conduit à la formation d'une quantité inférieure de gel de tobermorite (minéral de l'hydrate de silicate de calcium) et diminue considérablement la résistance [338]. Cependant, la fonctionnalisation de la surface doit être utilisée avec précaution et des recherches supplémentaires sont nécessaires pour obtenir une dispersion plus stable et plus uniforme des MWCNT afin d'améliorer la force de liaison entre les MWCNT et les produits d'hydratation du ciment.

c) Module de Young et porosité

Le module de Young est une mesure de la rigidité d'un matériau élastique et est un facteur utilisé pour caractériser les matériaux [339]. L'espace en C-S-H est appelé «porosité du gel», et des études antérieures montrent que les MWCNT supplémentaires peuvent remplir les pores et conduire à une matrice plus dense.

En appliquant un test par nanoindentation, Konsta-Gdoutos et al. a étudié le module de Young d'une pâte de ciment de 28 jours et d'une pâte de ciment renforcée avec 0,025% en poids de long, 0,048% en poids de long et 0,08% en poids de MWCNT courts [333]. La pâte de ciment renforcée avec des MWCNT présente un module d'Young plus élevé que l'échantillon ordinaire dans tous les cas, et la quantité de rigidité élevée C-S-H est augmentée par l'incorporation de MWNT.

On peut en déduire que les MWNT sont efficaces pour remplir les zones en C-S-H [340]. Récemment, des tests de flexion en flexion à trois points ont été effectués pour évaluer le module de Young des composites ciment/NTC à l'âge de 7, 14 et 28 jours, et le module de Young a augmenté à mesure que la concentration des MWCNT courts augmentait; de plus, de faibles concentrations de MWCNT longs pourraient entraîner une augmentation beaucoup plus élevée du module de Young par rapport à des concentrations plus élevées de MWCNT courts [327].

Concernant la porosimétrie, porosimétrie à intrusion de mercure (*Mercury intrusion porosimetry* 'MIP') a été largement utilisée pour caractériser la distribution de

la taille des pores dans les matériaux à base de ciment et déterminer la qualité des matériaux en béton [341]. Les pores peuvent être classés en deux groupes en fonction de la distribution des tailles: les macropores ($d \geq 50$ nm) et les mésopores ($d < 50$ nm). La taille des pores a tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en MWCNT, et le nombre de pores supérieurs à 50 nm diminue considérablement [73]. Une autre étude a également révélé que la porosité totale des mélanges avec des MWCNT diminue avec l'augmentation de la teneur en NTC.

De plus, l'ajout de MWNT à 1% en poids s'est avéré avoir pour résultat le volume intrus total le plus bas (0,1422 cm³/g) par rapport à la pâte de ciment ordinaire (0,1717 cm³/g) [341]. Selon Li et al. lorsqu'il contient 0,5% de NTC, le PC-NTC (mortier de ciment contenant des NTC traités) a une porosité totale de 10,8%, environ 64% inférieure à celle du PCC (composites ciment Portland de contrôle); de plus, les pores d'une taille $d \geq 50$ nm en PC-NTC sont de 1,47%, environ 82% inférieurs à ceux du PCC [336].

d) Mécanisme d'amélioration

On s'attend à ce que les NTC résolvent le problème de fragilité lorsqu'ils sont ajoutés dans les composites [342]. Les caractéristiques de la mécanique de la rupture des composites à matrice céramique sont similaires à celles du matériau à base de ciment qui a fourni un nouvel éclairage sur les mécanismes de rupture des composites MWNT-ciment. Des études antérieures ont montré que la résistance à la flexion et la ténacité à la rupture de la céramique SiC sont augmentées par l'introduction de NTC [304], et trois caractéristiques de durcissement se trouvent dans les composites de fibres à l'échelle du micron: la déflexion des fissures à la matrice-NTC interface, pontage de fissure par les NTC et retrait de NTC sur les surfaces de fracture [343].

Pour les composites ciment-NTC, l'amélioration des propriétés mécaniques obtenue s'est avérée être beaucoup plus élevée que celle prédite à l'aide d'équations théoriques [334]. Ici, nous discuterons du mécanisme associé sous les aspects suivants:

- Le premier aspect est de la structure du réseau des MWCNT dans la matrice. Par rapport aux MWCNT courts, les MWCNT longs peuvent fournir des propriétés mécaniques similaires même en des très faibles concentrations en raison de l'effet de réseau. Si les MWCNT sont uniformément distribués dans la matrice, les MWCNT formeront une distribution maillée entrelacée et les produits d'hydratation seront connectés dans leur ensemble [344]. La formation d'un réseau homogène de charges MWCNT à travers la

matrice est l'un des facteurs les plus importants pour améliorer les macroperformances du composite [345].

- Le deuxième aspect c'est l'effet de nucléation des MWNT. Les MWCNT peuvent agir comme des noyaux pour l'hydratation du ciment en raison de leur énergie de surface élevée, et les produits d'hydratation du ciment sont attirés par la croissance autour des MWNT. Ainsi, l'existence des MWCNT affecte la réaction chimique du ciment hydraté, qui améliore la matrice de ciment en augmentant la quantité de rigidité élevée C-S-H [334]. De plus, l'ajout de MWCNT comble les vides entre les grosses particules de ciment et diminue la porosité des composites de ciment. En particulier, les MWCNT affinent la distribution de la taille des pores en réduisant la quantité de pores nuisibles comme les pores de tailles supérieures à 50 nm de diamètre. On observe également que même lorsque les MWCNT sont peu dispersés, ils peuvent également empêcher la formation des fissures de retrait et améliorer les performances mécaniques [346].

Enfin, on peut dire que le pontage des fissures des MWCNT est la principale raison de l'amélioration de la ténacité de la matrice de ciment. De même, les MWCNT uniformément dispersés contribuent à dissiper efficacement et de manière homogène l'énergie de fracture par déviation de fissure et arrachement par friction de la céramique d'alumine [347]. Les images MET (Figure III.2-a) montrent une intégration claire des MWCNT dans les produits d'hydratation du ciment et un pontage des produits d'hydratation voisins par de longs MWCNT [327]. La résistance à la traction des MWCNT est beaucoup plus élevée que celle de la matrice de ciment. Par conséquent, les MWNT seront retirés inévitablement lorsqu'une fissure se développe dans un certain degré.

Le glissement interfacial joue également un rôle clé dans la détermination de la résistance et de la ténacité des composites fragiles [348]. Si la capacité portante des MWNT est éventuellement réduite au cours du traitement, les MWNT agiront comme un défaut et diminueront ainsi les propriétés mécaniques même s'ils sont uniformément dispersés au sein de la matrice avec des interfaces intimes [349].

Cependant, la compréhension de la capacité de renforcement des MWCNT incorporés dans la matrice céramique aiderait grandement à étudier le mécanisme des MWCNT dans un matériau de ciment. Les MWCNT avec des rapports d'aspect plus élevés sont des renforts plus efficaces s'ils sont bien dispersés. Comme le montre la figure III.2-b, un NTC glisse dans la matrice de ciment et la rainure est clairement visible. L'interaction conduit à une forte force covalente sur l'interface entre l'armature et la

matrice dans les composites et augmente donc l'efficacité de transfert de charge de la matrice de ciment aux MWCNT [350].

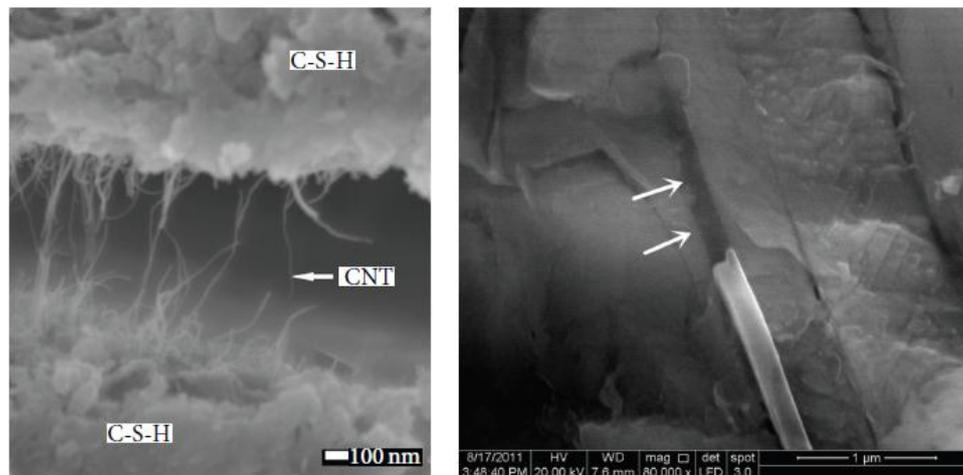


Figure III.2. (a) Le pontage de microfissures [351] et (b) la rupture [331] des MWCNT dans une pâte de ciment.

Bien qu'un travail considérable reste à faire pour prouver l'utilité des matériaux composites ciment/NTC, la nature du processus d'hydratation du ciment signifie que de multiples voies basées sur la nanotechnologie vers des bétons plus solides et plus résistants sont susceptibles d'être trouvées. Ces nouveaux matériaux permettront de produire des conceptions structurelles existantes avec des volumes de matériaux réduits, mais ils peuvent également permettre des conceptions et des concepts structurels entièrement nouveaux. Des recherches sont nécessaires pour explorer ces possibilités. La nanotechnologie s'est développée rapidement en tant que discipline en raison de fortes synergies entre théoriciens et expérimentateurs. Une synergie similaire est nécessaire entre les chercheurs en matériaux et les ingénieurs en structure pour appliquer la nanotechnologie à l'industrie de la construction [300].

III. 4. Nanocomposites métal/NTC

III. 4. 1 Introduction

L'intérêt d'utiliser des NTC comme phase de renforcement dans les composites à matrice métallique est stimulé par l'incorporation réussie de nanotubes dans des polymères pour former des matériaux composites haute performance. Les MMC renforcés avec des NTC offrent plusieurs avantages distincts par rapport à leurs homologues polymères tels que la stabilité inhérente à température élevée, une résistance et une rigidité élevées, une conductivité électrique et thermique supérieure dérivant de la matrice

métallique. Cependant, il est assez difficile d'introduire des NTC dans les métaux car ils ont tendance à s'agglomérer en grappes au sein de la matrice. Un autre problème vient du mauvais mouillage des NTC par les métaux fondus en raison d'une grande différence dans les tensions de surface des nanotubes de carbone et des métaux [352]. Kuzumaki et al. ont été les premiers chercheurs à fabriquer des composites Al/NTC en utilisant un mélange de poudre conventionnel, suivi par des procédés de pressage à chaud et d'extrusion à chaud [353]. Ils ont constaté que la résistance à la traction des composites à 5% en volume de Al/NTC et 10% en volume de Al/NTC est presque identique à celle de l'Al non renforcé en raison de la faible dispersion des nanotubes.

Des gros efforts ont été consacrés par les scientifiques des matériaux pour obtenir une dispersion uniforme des nanotubes dans la matrice métallique en utilisant diverses stratégies de traitement [354,355]. On considère que l'incorporation de NTC avec un rapport d'aspect plus important, une résistance à la traction et une rigidité plus élevées ainsi qu'une meilleure flexibilité dans les métaux peut donner des performances mécaniques bien meilleures que les nanoparticules céramiques.

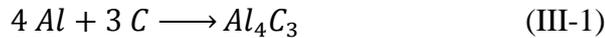
III. 4. 2 Préparation des nanocomposites métal-NTC

L'introduction de nanomatériaux de carbone dans la matrice métallique est plutôt difficile en raison des conditions de fabrication (haute température et haute pression) utilisées pour le traitement des matériaux composites. Les principaux défis pour le développement de MMNC pour des applications industrielles sont l'obtention d'une dispersion homogène de matériaux de renforcement carbonés dans la matrice métallique, la formation de fortes liaisons interfaciales et le maintien de la stabilité structurelle des matériaux carbonés [356].

Comme cela a été reconnu, les NTC ont tendance à s'emmêler les uns les autres en raison de la présence d'une force de van der Waals entre eux. Les nanomatériaux de carbone de grandes surfaces (jusqu'à 1000 m²/g) ont tendance à s'agglomérer en grappes pour réduire leur énergie de surface lors du traitement composite. L'intégrité structurale des NTC dans la matrice métallique est altérée dans des conditions de traitement à haute température et haute pression. Des réactions chimiques entre les NTC et la matrice métallique peuvent se produire facilement. Cela conduit à la formation de grandes quantités de produits interfaciaux, provoquant des dommages structurels des renforts à

l'échelle nanométrique. Cette situation est particulièrement grave pour les SWNT car leur intégrité tubulaire est perdue du fait de la formation de produits interfaciaux [357].

En pratique, il faut préserver à éviter le surchauffe lors de la fusion des lingots d'Al ou d'alliage d'Al, qui peut provoquer la formation de carbures Al_4C_3 :



Le mouillage de la surface solide avec du métal fondu joue un rôle important dans le traitement des composites. Le mouillage concerne le contact entre un liquide et une surface solide. Il décrit la capacité d'un liquide à se répandre sur une surface solide. L'étendue du mouillage est contrôlée par la tendance thermodynamique afin de minimiser l'énergie libre de surface. Pour une gouttelette liquide sur une surface solide (Fig. III.3-a) [357], l'énergie de surface (tension) des différents composants peut être exprimée par:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\varphi \quad (\text{III-2})$$

$$\cos\varphi = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{III-3})$$

Où φ est l'angle de contact, γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} sont les tensions superficielles de solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur, respectivement. Pour $\varphi = 0^\circ$, la gouttelette liquide se propage sur toute la surface solide [357]. À $\varphi < 90^\circ$, la gouttelette liquide mouille le solide. Le liquide ne mouille pas le solide pour $\varphi > 90^\circ$, en particulier $\varphi = 180^\circ$. Ainsi, un liquide peut mouiller un solide lorsque $\cos \varphi > 0$, ou $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$. L'angle de contact peut être déterminé à l'aide de mesures de gouttes sessiles. En général, le graphite a une faible mouillabilité par les métaux fondus comme Al et Mg [358]. L'angle de contact varie de 140° à 160° pour l'aluminium fondu sur le graphite, montrant un comportement non mouillant comme prévu (fig. III.3-b) [357]. Le non mouillage conduit généralement à une mauvaise liaison interfaciale.

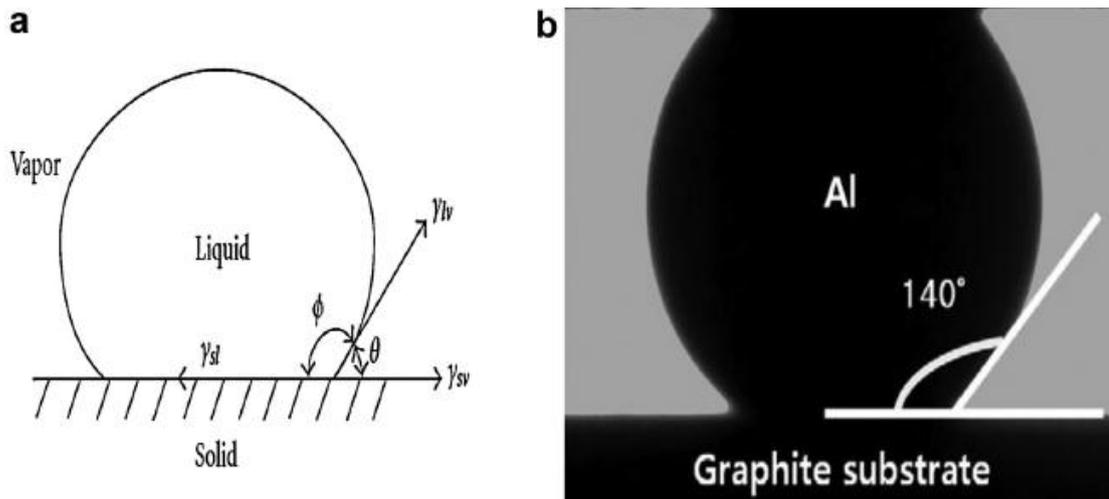


Figure III.3. (a) Diagramme schématique d'une gouttelette de liquide sur un solide. (b) Image optique après une goutte sessile de gouttelettes d'aluminium sur un substrat en graphite montrant un comportement non mouillant [357].

Des recherches limitées ont été menées sur la préparation, les propriétés structurelles, physiques et mécaniques des nanocomposites métal-NTC en raison du manque de technique de traitement appropriée, de la difficulté de disperser les NTC dans les matrices métalliques et du manque de compréhension appropriée du problème interfacial entre les NTC et les métaux, comme mentionné précédemment. Par exemple, Kuzumaki et al. ont étudié les propriétés de microstructure et de traction des nanocomposites Al/5 vol%.NTC et Al/10 vol. %NTC préparés par mélange de poudre conventionnel, pressage à chaud puis extrusion à chaud [353]. Très peu d'amélioration de la résistance à la traction a été trouvée dans les deux composites en raison de la dispersion inhomogène des NTC dans la matrice métallique. Cela implique l'absence d'effet de transfert de charge efficace de la matrice métallique vers les NTC pendant la déformation.

En plus de la dispersion homogène des nanotubes, l'interface entre renfort et la matrice joue un rôle crucial dans les mécanismes de transfert de charge et de déflexion des fissures. Une interface contrôlée avec de fortes interactions matrice-NTC favorise généralement un effet de transfert de charge efficace. Plus récemment, Ci et al. ont étudié la réaction interfaciale entre les MWCNT et l'aluminium en pulvérisant de l'Al pur à la surface des réseaux de MWNT alignés. Les échantillons de couches minces ont ensuite été recuits à 400–950 °C [359]. L'examen par microscopie électronique à transmission a révélé que du carbure d'aluminium (Al_4C_3) s'est formé aux interfaces MWCNT-Al et aux extrémités des MWCNT après recuit. Ces particules de carbure améliorent la liaison

interfaciale entre les NTC et les couches d'Al. Comme cela est reconnu, les conditions de traitement peuvent affecter la structure et les propriétés de l'interface nanotube-matrice. Des traitements de surface spéciaux pour les NTC [53] et/ou la modification des techniques de traitement conventionnelles sont adoptés par certains chercheurs pour obtenir une liaison interfaciale plus forte entre les NTC et les métaux.

Cependant, l'efficacité de renforcement des MWNT est loin de la valeur attendue. L'utilisation de MWNT comme renforts intrinsèques pour les matériaux composites peut-être ne pas permettre d'atteindre la résistance maximale en raison d'une déformation axiale non uniforme à l'intérieur des tubes [360]. Les MWNT sont constitués de feuilles de graphène concentriques, liées uniquement par de faibles forces de van der Waals. Toutes les feuilles intérieures peuvent tourner et glisser librement suivant des faibles forces appliquées, et peuvent donc se détacher des parois extérieures dans un mécanisme «épée et gaine».

À l'heure actuelle, les nanocomposites métal-NTC peuvent être traités par des méthodes « ex situ » comme formage par projection thermique (*thermal spray forming*), traitement des métaux liquides (*The Liquid Metallurgy Route*), métallurgie des poudres (powder metallurgy 'PM'), Synthèse par la métallurgie des paillettes (*flake powder metallurgy 'FPM'*), déformation plastique sévère (*severe plastic deformation*), traitement d'agitation par friction (*Friction Stir Processing*), dépôt électrochimique (*Electrodeposition*) et techniques de mélange au niveau moléculaire (*Molecular Level Mixing*) ..., et des autres « in situ ».

a) Méthodes « ex situ » :

Plusieurs procédés tels que la pulvérisation au plasma, la pulvérisation à l'oxy-combustion à haute vitesse (*high velocity oxyfuel spraying 'HVOF'*), la pulvérisation à l'arc électrique et la pulvérisation à la flamme à détonation peuvent être utilisés pour former des revêtements en fonction du matériau et des performances de revêtement souhaitées. La synthèse de revêtements nanocomposites peut également être réalisée par projection plasma et HVOF [361].

La métallurgie des poudres (*powder metallurgy 'PM'*) est considérée comme la technique de production la plus courante pour les MMC, caractérisée par une bonne précision dimensionnelle et géométrique ainsi que de bonnes propriétés mécaniques

[359]. Le procédé conventionnel comprend trois étapes principales: préparation de poudre, compactage à froid dans des matrices rigides et frittage [53].

Jang et al. ont utilisé le procédé d'infiltration liquide pour incorporer les nanofibres de carbone cultivées en phase vapeur (*vapor grown carbon nanofibers* 'VGCNF') dans le cuivre [362]. Des nanofibres enchevêtrées ont été introduites dans un tube en cuivre et étirées mécaniquement afin de former des fibres droites. Un faisceau de tubes en cuivre étirés a été placé dans un moule, chauffé dans un four à 1100 °C pendant 10 min et transféré dans une presse pour le compactage sous la pression de 50 MPa. La teneur en volume de VGCNF dans le composite résultant était de 13%.

Hong et ses collègues ont fabriqué les nanocomposites Cu/MWNT en utilisant la technique (*Mechanical Alloying* 'MA') [363]. Des nanopoudres de cuivre (200–300 nm) ont été préparées par séchage par pulvérisation d'une solution d'eau $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sur des parois chaudes. Les poudres résultantes ont été traitées thermiquement à 300 °C, puis réduites dans une atmosphère d'hydrogène. Des MWNT cultivés par CVD d'un diamètre moyen de 40 nm ont été mélangés à des nanopoudres de Cu dans un broyeur planétaire à haute énergie (*high energy ball mill*) pendant 24 h. Les poudres broyées ont été compactées à froid et le plasma étincelant a été fritté à 700 °C. Les nanocomposites frittés Cu/MWNT ont été laminés à froid jusqu'à une réduction de 50% et suivis d'un recuit à 650 °C pendant 3 h. Des nanocomposites Cu/5% vol. MWNT et Cu/10% vol. MWNT ont été fabriqués.

Le frittage au plasma d'étincelles (*spark plasma sintering* 'SPS') est un outil efficace pour fritter et consolider les poudres sous l'application d'une pression externe en des températures relativement basses et dans des courtes périodes (figure III.4). Il est particulièrement utile pour le frittage des nanopoudres car le problème de grossissement des grains peut être minimisé ou évité. La rétention de nanograins permet aux composites résultants présentant une résistance mécanique et une dureté améliorées. Le SPS est une technique de frittage assisté par pression dans laquelle un courant pulsé est appliqué aux plongeurs en graphite supérieur et inférieur de sorte qu'un plasma à haute température est généré entre les espaces des électrodes. Dans ce cas, un chauffage uniforme peut être obtenu pour le frittage d'un échantillon de poudre compacté. Le frittage peut être effectué à une large gamme de pressions et de températures. La technique est largement utilisée pour préparer des céramiques structurellement denses, des nanocéramiques et leurs composites ainsi que des NTC en vrac [364].

Récemment, la métallurgie des paillettes (*flake powder metallurgy 'FPM'*) a été développée afin d'améliorer les propriétés des composites à matrice métallique produits par la méthode de la métallurgie des poudres. Dans cette méthode, la distribution homogène des particules de renfort dans la matrice a été obtenue en utilisant la morphologie en flocons des poudres broyées sans les longs temps de broyage. La technique typique de métallurgie des poudres en paillettes comprend trois étapes: (1) la production de poudres à matrice en paillettes, (2) la fabrication de poudres composites et (3) le processus de densification [365].

Une autre méthode interécente appelée Mélange au niveau moléculaire. Pour cette méthode, une étape importante pour la formation de nanocomposites métalliques au niveau moléculaire est la fonctionnalisation des NTC. Cette stratégie est souvent utilisée pour préparer des nanocomposites polymère-NTC ; car les NTC ont une mauvaise compatibilité avec la plupart des polymères [366].

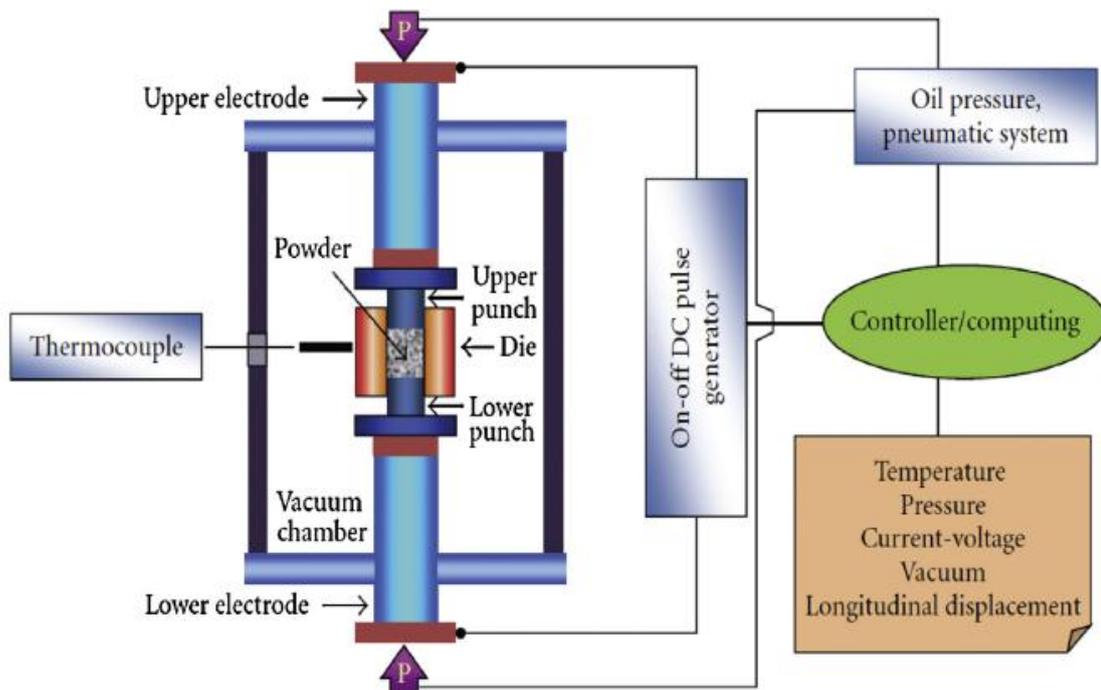


Figure III.4. diagramme schématique de la frittage au plasma d'étincelles (SPS) [355].

Hong et ses collègues ont synthétisé les nanocomposites Cu/MWCNT en utilisant le processus de mélange au niveau moléculaire (*Molecular Level Mixing*) [367]. La synthèse comprend plusieurs étapes: (a) fonctionnalisation des MWNT et leur dispersion dans l'éthanol; (b) addition d'acétate de cuivre monohydraté $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ à la

suspension des NTC sous sonication; (c) dissolution du sel de cuivre et fixation des ions Cu au groupe fonctionnel des MWNT; (d) vaporisation du solvant et calcination des poudres vaporisées dans l'air pour former de la poudre CuO/MWNT; (e) réduction de la poudre de CuO/MWNT dans une atmosphère d'hydrogène pour former une poudre composite de Cu/MWNT et (f) frittage au plasma (SPS) à 550 °C pendant 1 min sous 50 MPa.

Parmi diverses techniques de traitement pour fabriquer des nanocomposites à matrice métallique, l'électrodéposition présente des avantages pour former des matériaux composites denses. Par conséquent, l'électrodéposition est devenue un processus économiquement viable pour produire des métaux et des nanocomposites nanostructurés sans pores sous forme de revêtements et de plaques épaisses [368]. Des revêtements nanocristallins peuvent être déposés sur la surface de l'électrode cathodique en surveillant correctement les conditions d'électrodéposition telles que la composition du bain, la température, le pH, l'agent additif et le temps de dépôt.

b) Méthodes « in situ » :

Toutes les techniques utilisées pour fabriquer des nanocomposites métal-NTC décrites ci-dessus peuvent être qualifiées d'« ex situ » car les NTC ont été synthétisés indépendamment puis introduits directement dans les matrices métalliques de composites pendant le traitement. D'autre part, le renforcement NTC in situ peut être synthétisé in situ dans la matrice métallique en utilisant des catalyseurs de métaux de transition par la méthode de la disproportion CO ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$). Très récemment, Goyal et al. ont préparé des nanocomposites in situ Fe/SWNT et Fe/MWNT en utilisant la méthode de disproportion du CO [369].

He et al. ont développé une nouvelle méthode de synthèse in situ pour la formation de nanocomposites NTC (Ni)-Al [370]. Le processus de synthèse implique la formation initiale d'un précurseur Ni(OH)₂-Al au moyen de la méthode de dépôt-précipitation chimique. Le précurseur de Ni(OH)₂-Al est réduit en hydrogène pour produire une répartition uniforme des nanoparticules de Ni sur les surfaces des poudres d'Al. Les poudres de Ni-Al sont placées dans un réacteur à tube de quartz où les NTC sont synthétisés sous le flux de gaz mixtes CH₄/N₂/H₂ à 630 °C. Les nanoparticules de nickel agissent comme des catalyseurs métalliques pour induire la formation de NTC par la décomposition des gaz d'hydrocarbures. Par la suite, les poudres composites NTC (Ni) -

Al sont compressées à froid à 600 MPa, frittées sous vide à 640 °C pendant 3 h, et compressées à nouveau à 2 GPa pour former un nanocomposite en vrac.

Une amélioration simultanée des propriétés mécaniques et magnétiques est favorable. Mani et al. [371] ont fabriqué des nanocomposites Fe-Co renforcés par NTC par SPS à 900 °C. Ils ont signalé que l'ultrasonication suivie d'un broyage à billes sèches conduit à une dispersion plus uniforme des NTC fonctionnalisés à l'oxygène dans la poudre de Fe-Co par rapport au broyage à billes simplement sèches et par conséquent de meilleures propriétés magnétiques et mécaniques sont obtenues. De plus, la formation de phase ferromagnétique (Fe_2O_3) est stimulée par le broyage à boulets. Cette phase structurée de spinelle cubique donne lieu à l'expansion du réseau ainsi qu'à la réduction de l'induction de saturation et de la coercivité du composite par rapport au Fe pur en raison de la dilution du Fe et de la frittabilité améliorée, respectivement. Il convient de noter que cette frittabilité améliorée des systèmes Fe-NTC provient de la formation d'inclusions de $\text{c-Fe}_2\text{O}_3$ avec une température de frittage plus basse et des cristallites ordonnées nanocristallines. Selon les informations disponibles, 1% en volume de composites (Fe-Co)-NTC présentait la meilleure amélioration des propriétés magnétiques, y compris une augmentation de 3% de l'induction de saturation et une réduction de 43% de la coercivité par rapport au Fe vierge [371].

Cependant, trois méthodes doivent être signalées comme les méthodes les plus couramment utilisées pour disperser et mélanger les systèmes MMC-NTC. Ces trois méthodes de traitement sont le broyage à boulets (*ball milling*) [54,372], le mélange au niveau moléculaire (*molecular level mixing*) [373], et le mélange colloïdal (*colloidal mixing*) [374].

III. 4. 3 Nanocomposites fer-cuivre/NTC

Contrairement aux NTC remplis de Fe, les nanocomposites de Fe renforcés en NTC n'ont pas été au centre de l'attention. En tant que domaine de recherche remarquable, certains efforts ont été faits pour utiliser les alliages de Fe et les composites en biomédecine en tant que nouvelle génération de matériaux biodégradables. Par exemple, les alliages à base de Fe sont en concurrence directe avec les alliages à base de Mg pour la fabrication de stents cardiovasculaires. Les principaux inconvénients des composites Mg sont leurs propriétés mécaniques inférieures à celles de l'acier inoxydable 316L, leur taux de corrosion élevé dans le fluide corporel simulé et le dégazage pendant la dégradation. Par conséquent, Fe pourrait être un candidat possible pour les stents

métalliques en raison de sa biodégradabilité, de sa biotoxicité et de ses propriétés mécaniques satisfaisantes, mais de son faible taux de dégradation par rapport au Mg [375].

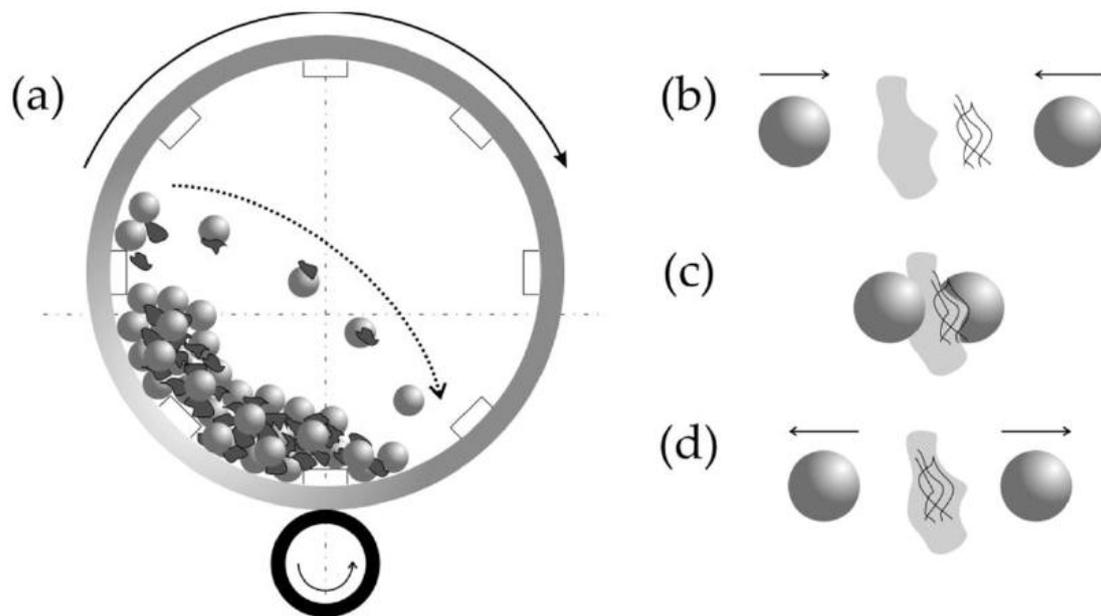
Malgré que les chercheurs ont rencontré un certain nombre d'obstacles dans la synthèse du système Fe-Cu liés à la faible solubilité des composants [376], les nombreuses applications des nanocomposites fer-cuivre (Fe-Cu), les font retenir longtemps l'attention des chercheurs, en raison de leur haute résistance, de leurs propriétés thermiques et électriques, etc. [377,378].

- **Propriétés et méthodes de synthèse :**

D'une part, des chercheurs ont décrit qu'ils n'avaient trouvé que peu de travaux sur les nanomatériaux Fe-Cu - MWCNT en raison de la complexité du système lui-même [54]. Les mesures des grandeurs thermodynamiques sont inexistantes, notamment celles de la dilatométrie. La métallurgie des poudres conventionnelle n'a pas permis la production d'alliages FeCu car ils sont difficilement solubles les uns dans les autres à l'état solide, même à des températures élevées. Les recherches sur les nanocomposites à base de fer est à la traîne des autres métaux en raison de la complexité du processus de fabrication. Le développement des composites à base de métal MWCNT est resté une préoccupation en raison des difficultés rencontrées pour obtenir une dispersion uniforme du MWCNT et une bonne liaison interfaciale. Actuellement, le développement de nouvelles technologies d'obtention de nanocomposites est devenu possible grâce à l'utilisation de procédés à haute énergie pour le traitement des mélanges de poudre dans les broyeurs à boulets (*ball mills* ; figure III.5) [54,379]. En général, le broyage à boulets à haute énergie et le broyage à boulets à basse énergie se distinguent dans la littérature en ce qui concerne le processus de mélange des NTC avec un matériau à matrice métallique. Cela est dû au principal inconvénient de la méthode, qui est l'augmentation de la densité des défauts des NTC pendant le processus de mélange par l'application directe de fortes pressions de contact (jusqu'à 30 GPa) [380]. En utilisant un broyeur à boulets à faible énergie, cet effet indésirable peut être réduit, mais il ne disparaîtra pas.

D'autre part, Fe-MWCNT, en plus d'être utilisé comme matériau de structure pour lequel les propriétés mécaniques sont d'un intérêt majeur, le fer comme métal de transition est également très important dans l'électromagnétisme pour les applications d'ingénierie. Contrairement à la plupart des métaux de transition, le carbone est connu

pour se dissoudre facilement dans le fer. Dans le même temps, il est chimiquement proche du fer pour la formation de carbures (faible expansion), qui peut être une source d'amélioration des caractéristiques des nanomatériaux. De plus, l'orbite 3d vacante des métaux de transition offre la possibilité d'une hybridation 3d – 2p entre le métal et le MWCNT de la structure graphitique [381]. Cela fournit une bonne connexion interfaciale [382].



Concernant les propriétés mécaniques de ce système, une étude récente a été menée. Revo et al. ont mesuré la résistance à la traction dans l'air à température ambiante pour des échantillons des nanocomposites Fe-Cu-MWCNTs. Ces derniers ont été préparés avec des différents volume ratios par le processus de broyage à boulets à haute énergie (*High energy ball milling*). Des poudre Fe-Cu avec des rapports de poids : 2:1, 4:1 et 6:1. Des MWCNT ont été ajoutés au mélange fer-cuivre en une quantité de 0,5 à 2% en volume pour déterminer leur effet sur les propriétés des NCM. Le mélange poudre obtenu a été comprimé sous une pression de 30 GPa. Les échantillons compactés ont été recuits à 950 °C dans une atmosphère d'argon pendant 30 min. Le précurseur obtenu a été roulé en feuilles de 1,5 à 2 mm d'épaisseur à la température ambiante. La déformation de roulement totale des échantillons était de 80 à 95%. Le laminage a été alterné avec le

recuit. La valeur moyenne de la résistance à la traction a été trouvée pour 10 échantillons [377]. Le **tableau 8** illustre les résultats obtenus.

Tableau 8. Résistance à la traction des échantillons obtenus à partir de précurseurs par laminage avec 95% d'une déformation relative totale [377].

Material	Content of multiwall carbon nanotubes, vol.%										
	0		0.5		1		1.5		2		
	Milling time, min										
	0	20	120	20	60	20	60	20	60	60	120
Tensile strength for the samples with 95% relative rolling deformation											
Fe-Cu (2:1)	755 ± 41	—	—	—	—	—	—	968 ± 48	850 ± 42	—	—
Fe-Cu (4:1)	860 ± 18	865 ± 43	860 ± 43	1450 ± 65	1200 ± 54	900 ± 41	1800 ± 81	920 ± 37	1000 ± 45	825 ± 37	820 ± 36
Fe-Cu (6:1)	858 ± 13	795 ± 40	395 ± 20	700 ± 32	1108 ± 50	810 ± 36	849 ± 42	755 ± 34	750 ± 34	—	—
Fe	825 ± 37	900 ± 45	1020 ± 45	975 ± 44	1027 ± 51	525 ± 24	761 ± 38	525 ± 24	758 ± 38	—	—
Cu	382 ± 23	605 ± 33	—	450 ± 22	441 ± 22	—	—	—	—	—	—

CHAPITRE IV

Matériaux étudiés et méthodes expérimentales

IV. Matériaux étudiés et méthodes expérimentales

Nous avons étudié trois types de nanocomposites ;

- Composites luminescents à base de cellulose microcristalline (MCC).
- Composite ciment portland/MWCNT.
- Composite FeCu/MWCNT.

IV. 1. Composites luminescents à base de cellulose microcristalline (MCC)

IV. 1. 1 Matériaux étudiés

Plusieurs séries d'échantillons ont été étudiées dans ce travail. La série A composée de 5 échantillons (A1, A2, ..., A5), est un matériau en poudre dérivé d'un seul matériau végétal, les fibres de chanvre, à différentes étapes de la procédure de synthèse du MCC. La série B, composée de six échantillons (B1, B2, ..., B6), est un MCC, fabriqué à partir de différents représentants de plantes domestiques: fibres de lin, chanvre, kenafu, tiges de paille, maïs et miskanthus. La méthode d'obtention d'échantillons de MCC est décrite dans [384]. Les comprimés MCC commerciaux fabriqués par *ANCYR-B* (Ukraine) ont été utilisés comme matière première pour la production d'échantillons des séries des échantillons C et D. Premièrement, les comprimés de MCC ont été enrichis et dispersés à l'aide d'un broyeur planétaire rotatif. De plus, les parties identiques de la poudre résultante, pesant environ 0,5 g, ont été mélangées avec une certaine quantité de poudre d'oxyde pré-préparée. Les échantillons des composites de la série C contenaient du nitrate d'argent, AgNO_3 . La conception du composite "MCC + AgNO_3 ", où AgNO_3 était en quantité de 30 mg, est ci-après dénommée C/Ag. La procédure pour préparer les échantillons de la série D était quelque peu différente de la précédente. Ici, un mélange de MCC et d'oxyde dispersés a été dissous dans 50 ml d'éthanol de haute pureté et soumis à un traitement aux ultrasons (fréquence, $f = 4,2$ kHz, temps de traitement, $t = 20$ minutes). Ensuite, la suspension résultante a été maintenue pendant 30 minutes, le liquide a fusionné et éliminé les sédiments filtrés à travers un papier filtre et séché dans un environnement atmosphérique à une température de 60 °C.

Les poudres de mélanges de toutes les séries ont été compressées en comprimés sous la forme d'un disque d'un diamètre de ~ 10 mm et d'une épaisseur de ~ 1 mm. Les échantillons des séries A et B ont été obtenus à une pression de $1,8 \times 10^4$ kPa/m², et les

échantillons des séries A et D sous une pression de 580 kPa/m². Les échantillons constitués de MCC dispersés qui ne contiennent pas d'oxyde sont désignés comme O/0, et tous les autres: D/Nom de l'oxyde approprié/Teneur en oxyde (mg).

IV. 1. 2 Méthodes expérimentales

Une vaste gamme de méthodes de contrôle à l'état solide non destructives a été utilisée pour la recherche, à savoir l'analyse de diffraction des rayons X, la microscopie optique et électronique, la spectroscopie lumineuse et la spectroscopie par réflexion de la lumière.

La morphologie de surface des échantillons fabriqués a été étudiée à l'aide d'un microscope optique 'OLYMPUS GX51' (fig. IV.1). Une vue détaillée de la surface des échantillons a été obtenue en utilisant le microscope électronique à balayage électronique (SEM) 'Tescan Mira 3LMU' (fig. IV.2). Pendant les mesures, le diamètre du faisceau était de 20 nm. La microanalyse des éléments chimiques a été réalisée à l'aide des outils instrumentaux du même microscope électronique.



Figure IV.1. Image d'un microscope optique 'OLYMPUS GX51'



Figure IV.2. Image d'un microscope électronique à balayage électronique (SEM) 'Tescan Mira 3LMU'

L'analyse structurale de diffraction des rayons X (XRD) de la structure des échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à poudre *DRON-3M*, (fig. IV.3) fonctionnant en géométrie de 'Bragg-Brentano ($\theta / 2\theta$)' et équipé d'un tube à rayons X 'BSV-28' (longueur d'onde $\lambda_{rad} = 1,54178 \text{ \AA}$). Les spectres de diffusion des rayons X ont été enregistrés dans la gamme d'angles 2θ de 10 à 70° au pas de $0,1^\circ$.

Les caractéristiques du rayonnement luminescent et les spectres d'excitation de luminescence ont été étudiés dans les gammes de lumière UV et visible en utilisant les complexes laser-spectral *LSK-1* et *LSK-2*. Avec ces complexes, les propriétés luminescentes peuvent être étudiées dans la gamme de longueurs d'onde d'excitation λ_{ex} $225 - 800 \text{ nm}$, et dans la gamme de longueurs d'onde du rayonnement λ_{reg} , $300 - 1200 \text{ nm}$.



Figure IV.3. Image d'un diffractomètre à poudre 'DRON-3M'.

IV. 2. Les nanocomposites contenant des NTC

IV. 2. 1 Nanocomposites Ciment portland/MWCNT

a) *Matériaux étudiés :*

On a employé deux échantillons :

- L'échantillon 1 : Ciment Portland + plastifiant (polycarboxylate) – eau.
- L'échantillon 2: ciment Portland/1% MWCNT + plastifiant (polycarboxylate)-eau.

Les deux échantillons ont subi plusieurs tests pour étudier l'effet de l'addition de nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) sur les caractéristiques thermodynamiques et structurales des échantillons ainsi élaborés.

b) Méthodes expérimentales

Pour la dilatométrie, nous avons utilisé le dilatomètre 'NETZSH DIL 402C' (NETZSCH, Selb, Allemagne) (fig. IV.4). La vitesse de chauffage était de 10°C/mn. Les mesures du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température ont été faites dans l'intervalle de température 25 – 1000°C.

Les essais de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectués en utilisant un appareil 'NETZSH STA 409 PC/ PG' couplé à une TG (fig. IV.5). Les conditions d'analyses étaient les mêmes qu'en dilatométrie, à savoir une vitesse constante de chauffage égale à 10 °C/mn et la même plage de température 25 – 1000°C.



Figure IV.4. Image d'un dilatomètre 'NETZSH DIL 402C'.



Figure IV.5. L'appareil de la DSC 'NETZSH STA 409 PC/ PG'.

Les DRX ont été effectués en utilisant le diffractomètre 'XPert-PRO' (fig. IV.6).



Figure IV.6. Image d'un diffractomètre 'XPert-PRO'.

IV. 2. 2 Nanocomposites FeCu/MWCNT

a) *Matériaux étudiés :*

Les échantillons de FeCu/MWCNT ont été produits à partir des composants suivants: *Fer IP-1 (GOST 9849e86)* [385], poudre de *Cu PMSI* [385] dans un rapport de poids de 4:1. et les MWCNT sont obtenus par la méthode CVD dans un réacteur rotatif [386]. Le diamètre moyen des nanotubes de carbone était de 10 à 20 nm; leur surface spécifique, déterminée par désorption d'argon, était de 200 à 400 m²/g; et leur densité apparente variait de 20 à 40 g/dm³. Des images TEM des MWCNT et des mélanges après broyage ont été obtenus, ils sont présentés sur la figure IV.7.

Les MWCNT ont été ajoutés au mélange Fe – Cu en des rapports volumiques de 0,25%, 0,75% et 1%. Les poudres de substance source ont été mélangées dans la même proportion et traitées par cycles (la durée du cycle était de 60 min) dans le broyeur à boulets de type planétaire (accélération - 50 g, pression sur une particule de substance - 5 GPa). Vingt billes de broyage en alliage dur ont été utilisées dans la cuve du broyeur.

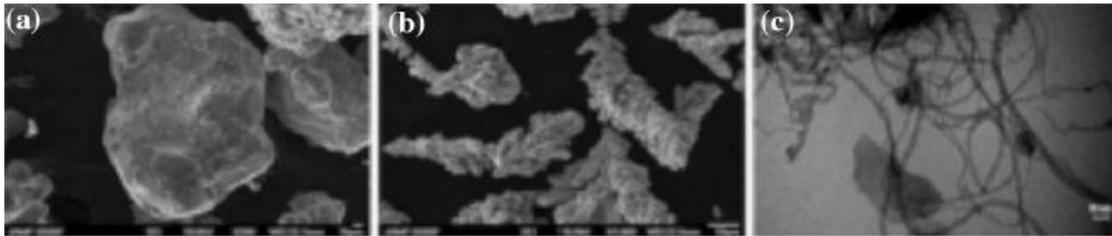


Figure IV.7. Caractérisation microstructurale des matériaux sources: image SEM des poudres de (a) Fe et (b) Cu; (c) Image TEM des NTC.

Ensuite, les échantillons de poudre ont été soumis à un laminage à froid suivi d'un recuit à 900 °C dans un flux d'argon. Le cycle décrit a été répété trois fois; ainsi, les échantillons ont finalement subi un amincissement de 80%. Enfin, l'épaisseur des rubans obtenus était proche de 0,3 mm (fig. IV.8) et leur densité était de $7,2 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$; le matériau produit a été utilisé pour fabriquer des échantillons notés comme suit: FeCu/0% MWCNT, FeCu/0,25% MWCNT, FeCu/0,75% MWCNT, FeCu/1% MWCNT.

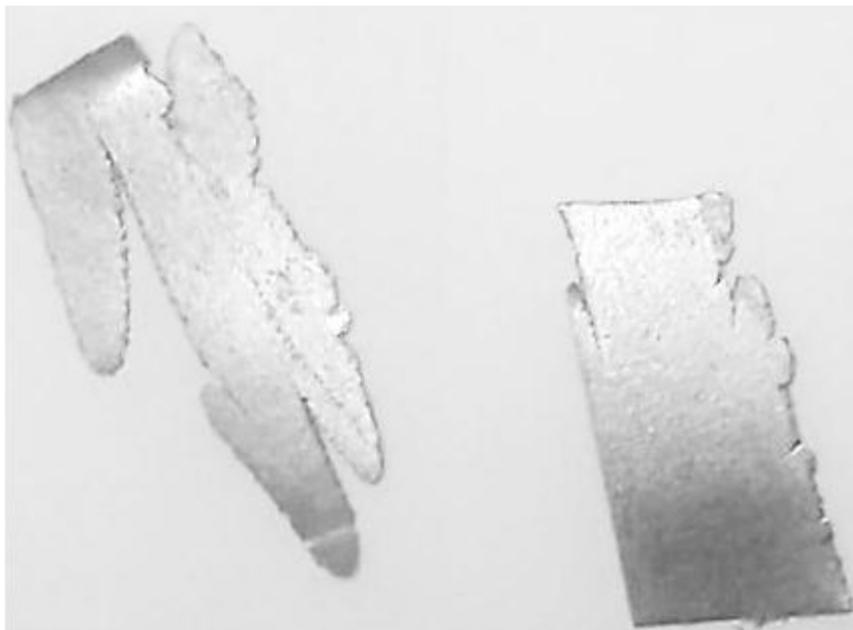


Figure IV.8. Image du ruban final du nanocomposite FeCu/ MWCNT

b) Méthodes expérimentales

Les caractéristiques structurales et la composition des échantillons ont été obtenues en utilisant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission (TEM) et à balayage (SEM).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanocomposites ont été obtenus en utilisant le système de diffractomètre 'XPERT-PRO' (rayonnement CuK_α à 45 kV et 40 mA) avec le rayonnement cuivre $\text{K}_\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$ (fig. IV.7) sous les paramètres de

balayage suivants: gamme de surveillance $2\theta = (20 - 120^\circ)$, balayage pas à pas de $0,05^\circ$ et temps de comptage par pas de 3 s. Les données de diffraction ont été recueillies par une analyse de profil complet en utilisant le programme fournissant l'interpolation expérimentale des pics de diffraction par la fonction de 'Lorentz'. La taille moyenne des grains formés après l'alliage mécanique a été estimée par l'approche bien connue 'Debye – Scherrer'.

L'examen SEM des échantillons a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage 'JEOL JSM-840' fonctionnant à 10 KV (fig. IV.9), tandis que des images TEM des MWCNT et des mélanges après broyage ont été obtenus à l'aide du microscope électronique à transmission 'SEMI PEM125 K' fonctionnant à 100 kV. Par la suite, la spectroscopie Raman a été réalisée en utilisant *Bruker SENTERRA* (Bruker, Billerica, MA, USA) (fig. IV.10).



Figure IV.9. Image d'un microscope électronique à balayage 'JEOL JSM-840'.



Figure IV.10. Image d'un spectroscopie Raman 'Bruker SENTERRA'.

Pour étudier les caractéristiques thermiques, l'expansion relative ($\Delta L/L_0$), le coefficient d'expansion thermique linéaire (CTE) et le flux thermique (données calorimétriques) ont été mesurés en utilisant des techniques de dilatométrie et de calorimétrie. Le dilatomètre '*NETZSCH DIL 402C*' (NETZSCH, Selb, Allemagne) (fig. IV.4). avec 3% de précision a été utilisé pour effectuer une étude de dilatométrie. La vitesse de chauffage était proche de 10 °C/min. Le coefficient de dilatation thermique a été mesuré dans la plage de températures de 30 à 800 °C.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée en utilisant le calorimètre '*NETZSCH STA 449 F3 Jupiter*' (NETZSCH, Selb, Allemagne) (fig. IV.11). La même vitesse de chauffage a été appliquée, et la même plage de température que les mesures de dilatométrie.

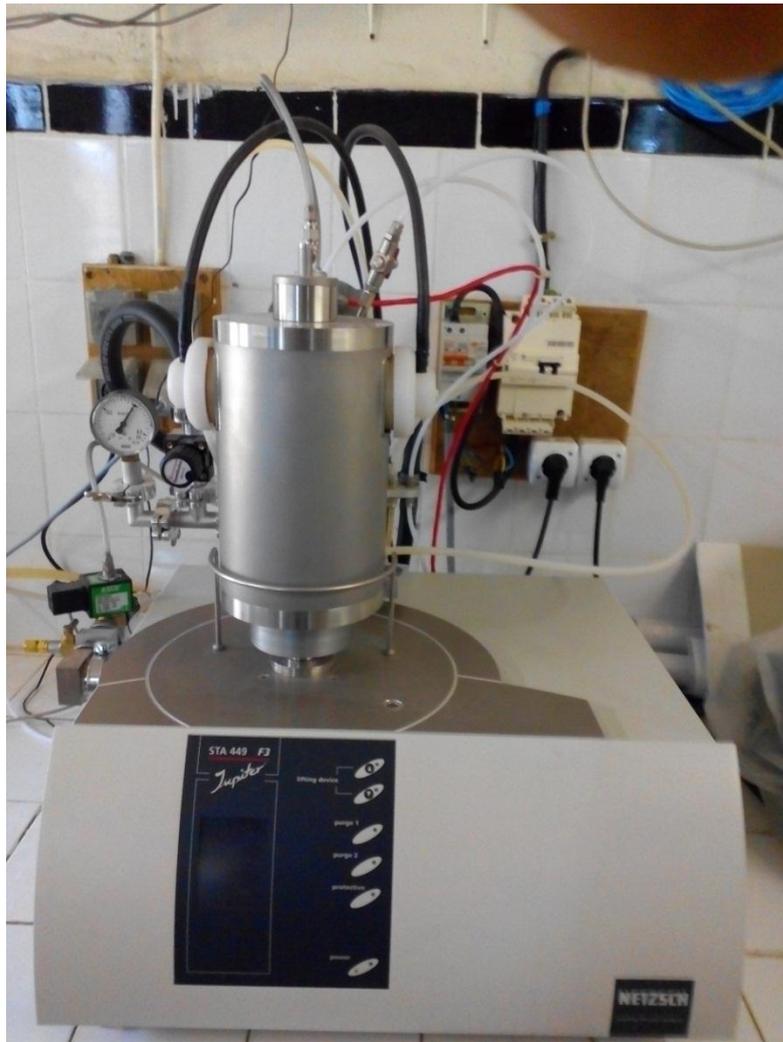


Figure IV.11. Image de L'appareil d'analyse calorimétrique différentiel '*Netzsch STA 449 F3 Jupiter*'

IV. 3. Principes des méthodes expérimentales utilisées

IV. 3. 1 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Lorsqu'un faisceau d'électrons traverse un échantillon, il interagit avec les atomes constituant le matériau, ce qui va produire différents types de rayonnements (fig. IV. 12). Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis (diffraction élastique et inélastique), mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des mesures complémentaires sur la composition de l'échantillon. L'imagerie par microscopie électronique à transmission repose sur les interactions élastiques entre le faisceau incident et les atomes du matériau observé.

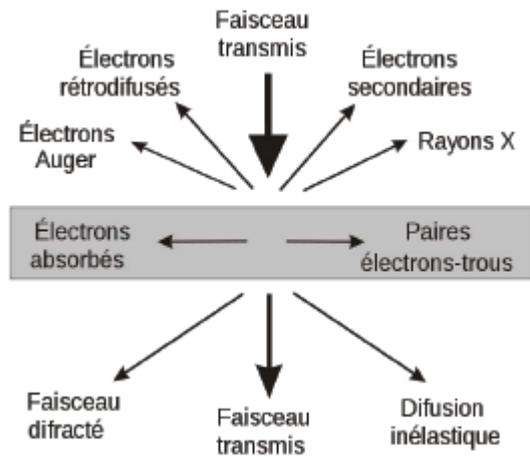


Figure IV.12. Schéma illustrant les différents types de rayonnements produits lors de l'interaction rayonnement-matière.

Un microscope électronique à transmission se compose de quatre parties majeures :

- Une source, permettant de produire les électrons. Elle est située au sommet du microscope et est généralement constituée d'un filament (LaB6 ou W), porté à un fort potentiel (100 à 300 kV), afin d'extraire les électrons, soit par effet thermoélectrique, soit par effet de champ (FEG).
- Une colonne, dont la fonction principale est de conduire les électrons depuis la source jusqu'au dispositif de visualisation (écran fluorescent ou caméra), en passant par l'échantillon. Cette colonne est principalement constituée de lentilles électromagnétiques qui permettent de diriger le faisceau en faisant varier le courant qui leur est appliqué.
- Un échantillon, qui est introduit dans la colonne. Afin de pouvoir observer le faisceau transmis, il doit être relativement mince (de quelques centaines de nm).
- Un système de vide très poussé, nécessaire pour permettre la circulation des électrons.

IV. 3. 2 Diffraction des rayons X (XRD)

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifiques, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde proches des distances interatomiques des solides. Ainsi, lorsqu'un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, il y a diffraction par les atomes du réseau et on obtient un diagramme de diffraction présentant des pics, renseignant sur la nature de l'échantillon.

Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [387].

a) Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou « distance inter-réticulaire »), alors les interférences sont constructives si :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (\text{IV-1})$$

Où d_{hkl} : est la moitié de la déviation, n : est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X (souvenez-vous que l'on travaille en monochromatique). C'est la loi de Bragg.

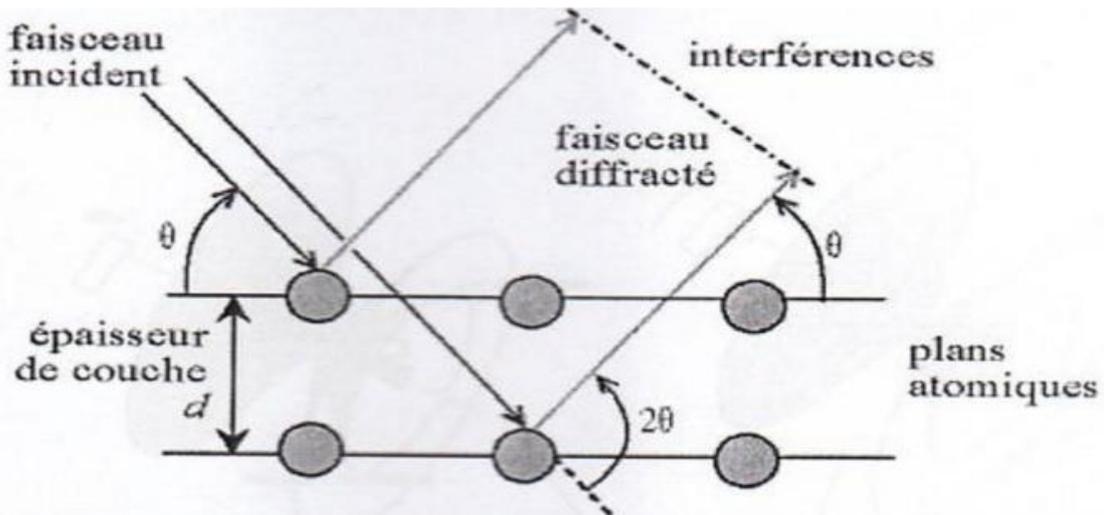


Figure IV.13. Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Si le faisceau de rayons qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident [388]. Dans le cas d'une chambre de Debye, qui apparaissent sur le film sont les traces de ces cônes.

b) *Chambre de Debye-Scherrer*

Cette chambre est la plus simple dans le principe. L'échantillon se présente sous forme d'un tube de verre, ou «capillaire», rempli de poudre. Il est éclairé par une source fixe de rayons X. Il est au centre d'un cercle qui est un support pour un film photographique (fig. IV.14).

Les rayons X diffractés forment des cônes, donc en impressionnant le film, cela donne des cercles, ou «anneaux de Debye» (fig. IV.15). On peut ensuite obtenir un tracé comme celui de la figure IV.16 en traçant le niveau de noir en fonction de l'angle de déviation.

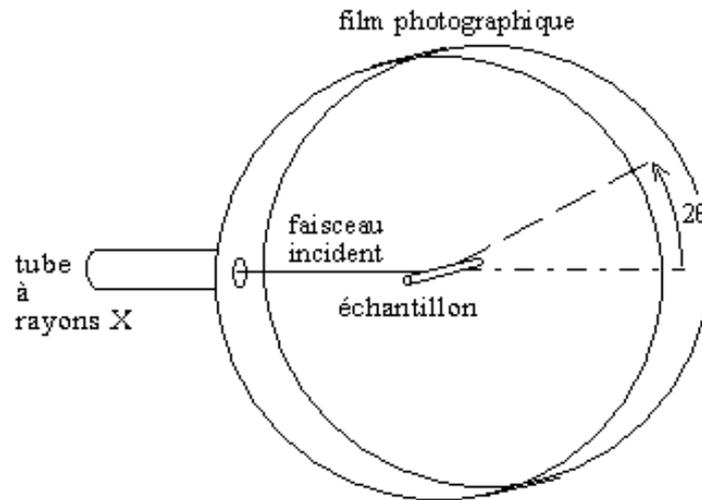


Figure IV.14. Schéma de la chambre de Debye-Scherrer

Pour la chambre Debye-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre ; afin de ne pas surcharger la figure, nous n'avons donc pas représenté le tube à rayons X mais le collimateur qui met en forme le faisceau. Ainsi, l'inscription "tube à rayons X" signifie qu'il y a un tube (non représenté) à gauche du dispositif, alors que sur les schémas de diffractomètres Bragg-Brentano, l'inscription désigne le dessin tube (un rectangle ouvert).

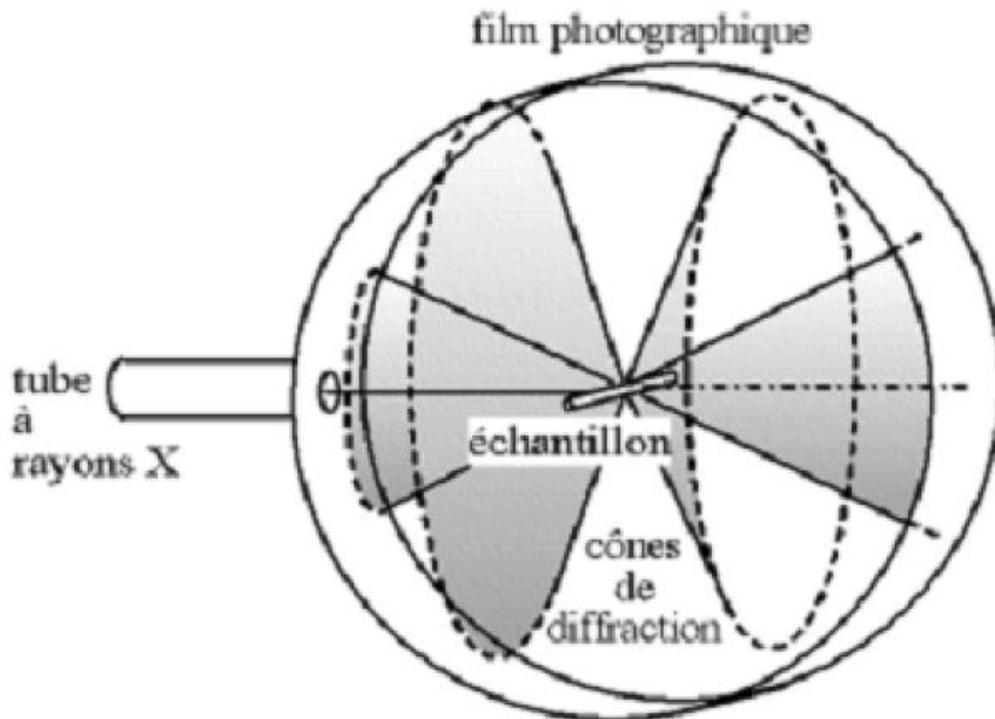


Figure IV.15. Cône de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer [389].

Notons que l'on peut maintenant remplacer le film photographique par un détecteur en mouvement, on obtient alors un signal de même nature que pour le diffractomètre Bragg-Brentano. En fait, le diffractogramme peut être vu comme une "coupe" du film photographique.

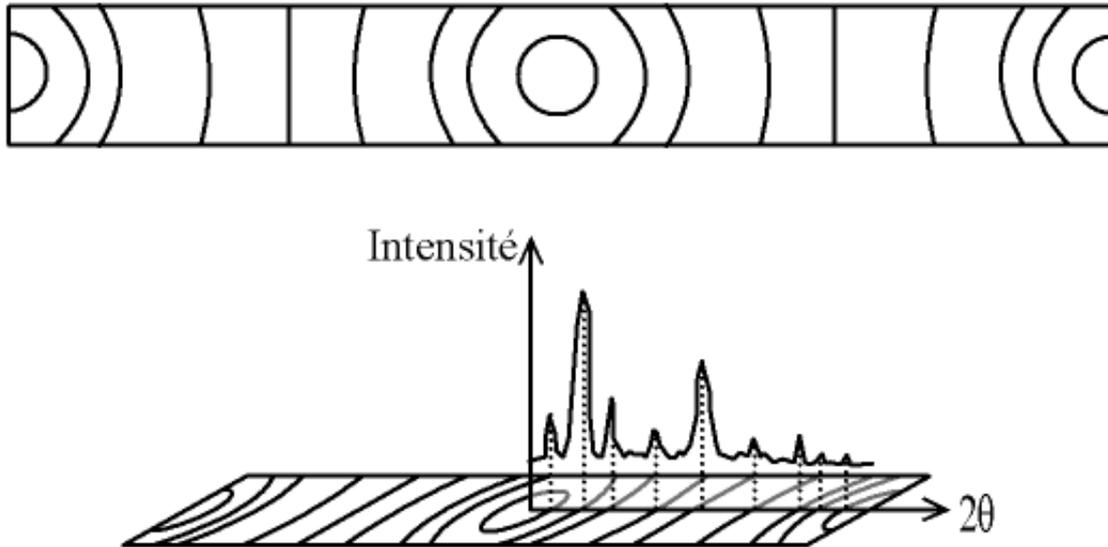


Figure IV.16. Cliché de Debye-Scherrer - rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$.

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône.

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics (Fig. IV.17) [390].

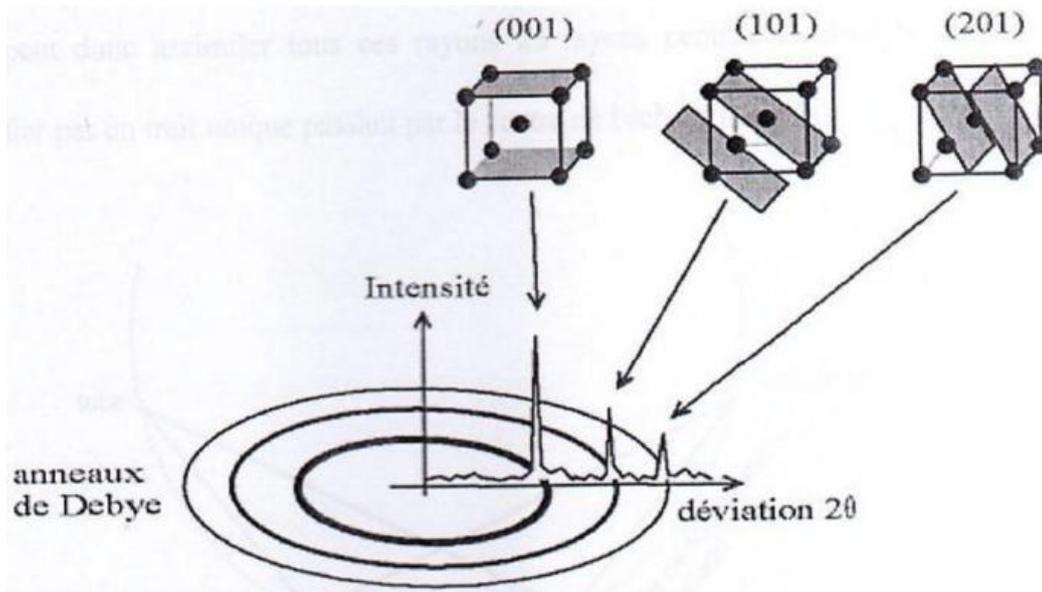


Figure IV.17. Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note : forme du faisceau incident.

c) *Diffractomètre Bragg- Brentano*

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau plan.

Dans la configuration dite « θ - θ » (*thêta-thêta*), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si $2\theta_{hkl}$ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ_{hkl} de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

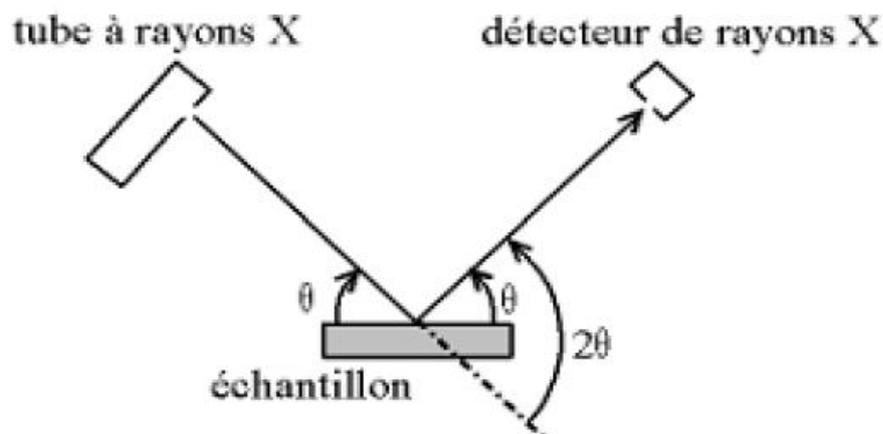


Figure IV.18. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Comme le tube à rayon X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit $(\theta_{hkl}, 2\theta_{hkl})$, puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle $2\theta_{hkl}$ avec le même faisceau (fig. IV.19).

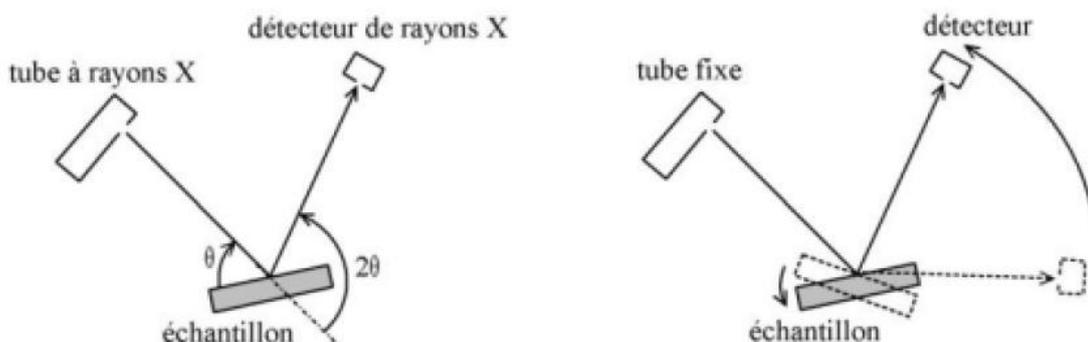


Figure IV.19. Montage de θ_{hkl} et $2\theta_{hkl}$.

Le montage de Bragg- Brentano présente l'avantage de récolter le plus l'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent le tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. En effet, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (parafocussing).

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon $(\theta_{hkl}, 2\theta_{hkl})$ ou pour le tube de rayons X $(\theta_{hkl}, 2\theta_{hkl})$. Ce dispositif s'appelle un « goniomètre », puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer cancers).

d) *Position des raies de diffraction*

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances interréticulaires calculées avec celles stockées dans les bases de données (fichier JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

IV. 3. 3 Spectroscopie Raman

Les techniques de spectroscopies optiques fournissent des informations moléculaires sur un échantillon. Elles sont nécessaires pour identifier les espèces présentes et analyser leur distribution spatiale. La spectroscopie Raman présente les propriétés suivantes :

- La résolution spatiale : la taille des constituants de certains composés biologiques sont de l'ordre du micromètre. Il convient donc d'utiliser une technique dont la résolution spatiale est du même ordre de grandeur afin de pouvoir distinguer ces différents éléments. Le couplage du spectromètre et du microscope permet d'atteindre une résolution spatiale inférieure au micromètre.
- La spécificité moléculaire : la spectroscopie Raman fournit des informations sur les vibrations moléculaires de l'échantillon analysé. La structure chimique des composés de l'échantillon peut donc être déterminée. Le changement d'environnement des molécules liées ou interagissantes entre elles peut être mis en évidence.
- L'analyse non destructive : la faible puissance du laser excitateur utilisé en spectroscopie Raman permet de ne pas déstructurer les espèces ou les groupements moléculaires pendant l'analyse. L'étude de la relation entre structure et fonction des composants de l'échantillon est donc réalisable.
- L'analyse in situ : la spectroscopie Raman se prête facilement aux mesures en milieux hostiles et sous contraintes (température élevée, hautes pressions, atmosphère contrôlée, radioactivité).
- La facilité de mise en œuvre : le laser est simplement dirigé vers l'échantillon qui n'a pas besoin d'une mise en forme particulière.
- La variété des matériaux analysables : la spectroscopie Raman est utilisable quel que soit l'état physique du matériau (solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux) et quelle que soit sa nature (organique ou non).
- L'utilisation de solutions aqueuses : l'eau est très peu active en Raman. Des échantillons humides ou en solutions aqueuses peuvent être analysés sans difficultés.
- L'étroitesse des pics Raman : les bandes Raman sont plus étroites que celles typiquement observées sur des spectres infrarouge. Ces bandes sont plus facilement exploitables pour une analyse quantitative. Un exemple de spectre Raman est proposé sur la figure IV.20. Ce spectre a été acquis sur un échantillon

d'épiderme de mélanome paraffiné et fixé sur un support en fluorine. Chaque pic étroit est attribuable à une espèce constituante de l'échantillon, c'est-à-dire soit à la paraffine, soit à la fluorine, soit à la peau [391].

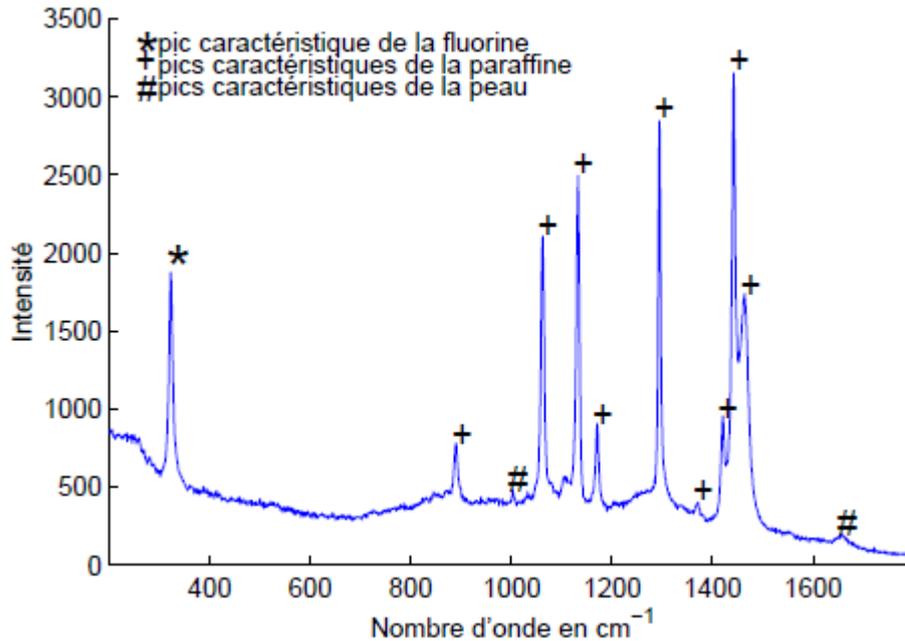


Figure IV.20. Exemple d'un spectre Raman acquis sur un échantillon d'épiderme de mélanome paraffiné et fixé sur un support en fluorine [391].

IV. 3. 4 Photoluminescence

Les dispositifs de luminescence, dans la vie quotidienne de la civilisation urbaine, sont devenus si essentiels que la vie ne peut être imaginée sans eux; ce qui est dû à l'utilisation de différents types de lampes, téléviseurs, écrans mobiles, lampes LED, téléviseurs LED, signaux, écrans, etc. La lumière est une forme d'énergie électromagnétique.

Pour créer la lumière, une autre forme d'énergie doit être fournie. Il existe deux façons courantes pour que cela se produise, l'incandescence et la luminescence. L'incandescence est la lumière de l'énergie thermique. Si vous chauffez quelque chose à une température suffisamment élevée, il commencera à briller. Quand le radiateur d'un poêle électrique ou le métal dans une flamme commence à briller "rouge", c'est l'incandescence. Lorsque le filament de tungstène d'une ampoule à incandescence ordinaire est chauffé encore plus chaud, il brille brillamment "blanc chaud" par le même moyen. Le soleil et les étoiles brillent par incandescence.

En luminescence, une source d'énergie envoie un électron d'un atome hors de son état «fondamental» (énergie la plus basse) dans un état «excité» (énergie supérieure); puis l'électron restitue l'énergie sous forme de lumière dans la région visible, de sorte qu'il peut retomber à son état "fondamental". Nous pouvons observer le phénomène de luminescence dans la nature comme, dans les vers luisants, les lucioles, et dans certains cas les bactéries marines et les animaux marins. Ce phénomène a été utilisé dans divers domaines par différents scientifiques du monde entier, par exemple, l'archéologie, la géologie, le génie biomédical, la chimie, la physique et diverses applications industrielles pour le contrôle de la qualité, la recherche et le développement [392].

a) *Luminescence et loi de Stokes*

Dans le processus de luminescence, lorsque le rayonnement est incident sur un matériau, une partie de son énergie est absorbée et réémise sous forme de lumière d'une longueur d'onde plus longue (loi de Stokes). Dans le processus de luminescence, la longueur d'onde de la lumière émise est caractéristique d'une substance luminescente et non du rayonnement incident. La lumière émise peut être une lumière visible, ultraviolette ou infrarouge.

b) *Caractéristiques générales de la luminescence*

Le processus de luminescence peut être illustré sur la figure 2. La figure illustre deux types de retour à l'état fondamental, l'un radiatif et l'autre non radiatif. Le premier est celui par lequel le processus de luminescence se produit. L'autre n'a aucun rôle dans la luminescence, mais il se produit avec l'émission radiative due aux phonons qui sont convertis en vibrations de réseau qui transportent l'énergie sous forme de chaleur. Un matériau luminescent efficace est un matériau dans lequel les transitions radiatives dominent sur les transitions non radiatives.

Bien que pratiquement dans tous les matériaux luminescents, la situation soit plus complexe que celle illustrée dans la figure 2 ci-dessous, le rayonnement excitant n'est pas absorbé par l'activateur mais ailleurs [393,394].

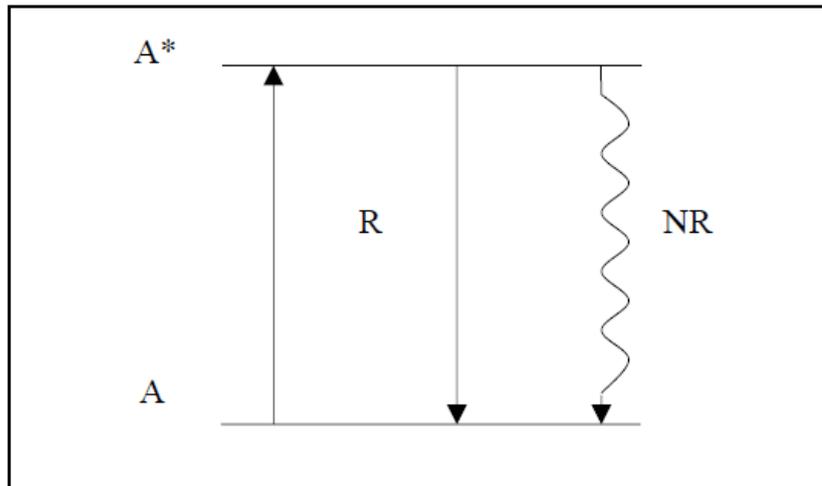


Figure IV.21. Schéma de niveau d'énergie de l'ion luminescent A. L'étoile (*) indique l'état excité, R le retour radiatif et NR le retour non radiatif à l'état fondamental [394].

Selon la durée de l'émission, la luminescence a une sous-classification:

- a) Fluorescence: lors de l'élimination de l'excitation, une rémanence exponentielle est observée indépendamment de l'intensité d'excitation et de la température, avec une durée de vie inférieure à 10^{-8} seconde.
- b) Phosphorescence: lors de l'élimination de l'excitation, il existe un autre phénomène de post-lueur (la décroissance est plus lente avec une cinétique complexe), souvent dépendante de l'intensité d'excitation et fortement dépendante de la température, avec une durée de vie de plus de 10^{-8} seconde.

Les états métastables créés par les centres de défauts, les activateurs, les impuretés, les pièges à électrons ou à trous présents dans le réseau peuvent retarder l'émission lumineuse provoquant cet effet, car l'activation thermique de l'activateur métastable ou de piège est une condition préalable à l'émission.

c) ***Le modèle de coordonnées de configuration***

La plupart des matériaux luminescents sont constitués d'un cristal hôte transparent et d'un ion luminescent appelé activateur. L'activateur est constitué d'une très petite quantité d'atomes d'impuretés qui sont délibérément ajoutés dans le cristal hôte. La plupart du temps, les caractéristiques d'émission et d'excitation du matériau luminescent sont déterminées par l'activateur. Les propriétés luminescentes d'activateurs tels que Eu^{3+} et Eu^{2+} sont expliquées par le modèle de coordonnées de configuration [394–396].

d) Le mécanisme de la luminescence

La production de luminescence à partir d'un matériau solide peut être comprise à partir de la théorie des bandes pour les solides [392,394,396]. Un atome isolé porte sa collection d'électrons dans ses orbitales entourant le noyau. Ces orbitales sont analogues aux orbites des planètes autour du Soleil, bien que dans ce cas la gravité lie le système au lieu de la force électromagnétique comme dans un atome. Les électrons ne peuvent occuper que des orbites discrètes qui leur permettent d'orbiter sans perdre d'énergie. Ces orbites autorisées peuvent être déterminées à partir des lois de la mécanique quantique. De plus, du fait que les électrons peuvent partager leurs orbitales avec au plus un autre électron du spin opposé (le principe d'exclusion de Pauli), certains électrons doivent occuper des orbitales loin du noyau car les orbitales de plus faible énergie plus proches du noyau sont déjà occupées.

Des postes vacants peuvent être créés dans les orbitales occupées en délogeant l'électron occupé avec une impulsion de rayonnement telle qu'un photon, un électron rapide ou un autre processus. Lorsque cela se produit, un électron d'un niveau extérieur tombera pour réoccuper le niveau intérieur, d'énergie inférieure. L'énergie excédentaire est rayonnée sous forme de photon. Pour certaines transitions, ce photon peut être dans le spectre visible. Les gaz dans les tubes à décharge qui sont bombardés par des courants électriques peuvent afficher un spectre caractéristique des transitions entre les niveaux d'énergie autorisés dans les atomes de gaz solitaires.

Dans un solide, la situation est plus compliquée. Lorsque des atomes individuels sont réunis pour former un solide, les atomes doivent être poussés relativement près les uns des autres. Lorsque cela se produit, les orbitales électroniques externes commencent à se chevaucher. Puisqu'au plus deux électrons peuvent occuper le même niveau, les niveaux d'énergie commencent à se diviser en sous-niveaux. Si six atomes sont réunis pour former un petit morceau de matière (cristallite), l'orbite de l'électron le plus externe chevauche les atomes adjacents et se divise en six orbitales pour accueillir tous les électrons. Ces nouvelles orbitales sont associées à la masse entière, plutôt qu'à un seul atome. Des millions d'atomes sont réunis pour former une masse importante de matière. Les orbitales externes se chevauchent et se divisent en un certain nombre de sous-niveaux, tous avec des énergies légèrement différentes.

Dans la pratique, les niveaux d'énergie sont si proches les uns des autres, et ils sont si nombreux, que l'on peut parler de l'orbitale constituée désormais d'une bande

d'énergie. À petite échelle, le solide est constitué d'un cristal dont tous les atomes occupent des sites de réseau. Certains solides normaux, intéressants ici, sont constitués de grands assemblages de cristaux microscopiques. Les propriétés luminescentes des solides dépendent des propriétés de la structure cristalline.

La formation de bandes d'énergie se produit indépendamment du fait que les niveaux d'énergie soient occupés par des électrons ou non. Par conséquent, dans un matériau typique, les électrons les plus externes occupent une bande appelée bande de valence, au-dessus de laquelle se trouve la bande d'énergie supérieure suivante appelée bande de conduction. La différence d'énergie entre l'énergie la plus élevée (en haut) de la bande de valence et l'énergie la plus basse (en bas) de la bande de conduction est appelée énergie de bande interdite. Si la bande de valence est complètement remplie d'électrons et que la bande de conduction est complètement vide, le matériau est un isolant, car pour conduire l'électricité, les électrons doivent capter de l'énergie et passer à un niveau légèrement supérieur. Étant donné que tous les niveaux disponibles dans la bande de valence sont pleins, ils ne peuvent pas le faire et le matériau est un isolant.

Si la bande de valence n'est occupée que partiellement, alors le matériau est un conducteur électrique car il existe des niveaux d'énergie libres disponibles pour que les électrons transportent le courant électrique. En raison du fait que la bande de valence est formée à partir des orbitales occupées les plus à l'extérieur des atomes, qui peuvent contenir soit un électron soit deux électrons de spins opposés, la bande de valence dans n'importe quel matériau est toujours soit entièrement pleine (isolants), soit seulement la moitié pleine (conducteurs).

Dans certains matériaux, l'écart entre la bande de valence entièrement occupée et la bande de conduction vide est très étroit. Si étroit en fait que l'énergie thermique ordinaire à température ambiante peut favoriser les électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. Ces matériaux sont des semi-conducteurs. Ce sont généralement de mauvais conducteurs par rapport aux métaux.

e) La Photoluminescence

Comme cela a été défini précédemment, la luminescence se produit lorsqu'une certaine forme d'énergie excite les solides et que l'énergie est libérée sous forme de photons. Lorsque le solide est excité par une lumière de courte longueur d'onde (généralement un rayonnement UV), le phénomène est connu sous le nom de

photoluminescence. La photoluminescence peut être classée comme luminescence intrinsèque ou extrinsèque [393].

(1) Luminescence intrinsèque :

Comme son nom l'indique, la luminescence intrinsèque fait référence à une situation dans laquelle la luminescence provient d'un matériau pur ou d'un cristal. Il peut être regroupé en trois catégories:

a) Luminescence de bande à bande: ce type de luminescence se produit en raison de la recombinaison d'un électron dans la bande de conduction avec un trou dans la bande de valence, produisant une transition de bande à bande. Ce type de processus de luminescence ne peut être observé que dans des matériaux très purs à des températures relativement élevées, mais est transformé en luminescence exciton à basses températures. Des exemples de tels matériaux sont Si, Ge et certains composés IIIb – Vb tels que GaAs [393,395].

b) Luminescence croisée: la luminescence croisée est produite lorsqu'un électron dans la bande de valence se recombine avec un trou créé dans la bande centrale la plus externe. Ce type de luminescence est généralement observé dans les halogénures alcalins et alcalino-terreux et les halogénures doubles [393].

c) Luminescence d'exciton: Un exciton est une paire électron-trou liée dans laquelle un électron excité interagit avec un trou. Lorsque l'exciton se déplace à travers le cristal, il transporte de l'énergie et l'électron et le trou se recombinent pour produire la luminescence. Il existe deux types d'excitons. L'exciton de Wannier est composé d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence liés ensemble par l'interaction Coulomb et se trouve principalement dans les semi-conducteurs inorganiques IIIb – Vb et IIb – VIb. L'exciton de Frenkel existe lorsque l'étendue des fonctions d'onde des électrons et des trous est plus petite que la constante du réseau et peut être trouvée dans les cristaux moléculaires organiques tels que l'anthracène, les sels complexes inorganiques tels que les tungstates et les vanadates et dans les sels d'uranyle [393].

(2) Luminescence extrinsèque :

La luminescence extrinsèque fait référence à la luminescence causée par l'incorporation intentionnelle d'impuretés ou de défauts dans un luminophore et dans des cristaux ioniques et des semi-conducteurs, elle peut être non localisée ou localisée. Elle

n'est pas localisée lorsque les électrons libres dans la bande de conduction et les trous libres dans la bande de valence du réseau hôte participent également aux émissions de luminescence. D'un autre côté, le type localisé se produit lorsque le processus d'excitation et d'émission de la luminescence est contraint à l'intérieur d'un centre luminescent localisé.

L'émission spontanée de lumière lors d'une excitation électronique (par exemple l'excitation par un rayonnement ultraviolet) est appelée photoluminescence. La luminescence est un phénomène courant chez les inorganiques.

IV. 3. 5 L'analyse thermique

Les progrès technologiques de ces dernières années ont permis un développement important de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Des nouvelles techniques sont apparues ainsi que de nouvelles applications.

L'analyse thermique est l'ensemble des techniques qui permet de mesurer la chaleur échangée ou la masse d'un échantillon soumis à un profil de température.

De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée. Cependant on trouvera aussi des études en fonction du temps à température constante ou non. De nombreux domaines de l'analyse sont ainsi couverts : de façon non exhaustive, la calorimétrie, la thermogravimétrie, la dilatométrie...

Nous avons utilisé l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimeter* ou *Calorimètre différentiel à balayage 'DSC'*), l'analyse thermogravimétrique (*thermogravimetric analysis 'TG'*), et la dilatométrie.

a) La DSC

L'Analyse Thermique Différentielle (DTA) et la calorimétrie différentielle à balayage (de façon courante DSC *Differential Scanning Calorimetry*) se rapportent à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

Les domaines d'application de la DSC sont donc très variés : mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), étude du polymorphisme, étude des diagrammes de phases

binaires et ternaires de produits minéraux et organiques, étude de la stabilité thermique des composés organiques, étude des réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation... De ce fait, la DSC concerne les chercheurs et techniciens des secteurs de la recherche et du développement ainsi que le contrôle qualité d'un grand nombre d'industries : chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, alimentaires, électroniques, minières, métallurgiques...

La DSC est une des techniques de base de l'analyse thermique. Elle permet de mesurer les échanges de chaleur lors d'une transition. C'est une technique différentielle : on soustrait l'effet thermique mesuré sur l'échantillon à une référence. Il existe en fonction des températures de travail différents modèles de DSC.

Partie essentielle de l'appareillage, la tête de mesure est constituée de façon schématique d'une enceinte E dans laquelle la température T_E , la plus homogène possible, peut varier de façon programmée (croissante, décroissante, constante et maintenant modulée). Un creuset (ou capsule) fermé ou non selon les cas, contient l'échantillon à étudier. Dans les mesures différentielles, un second creuset contient un corps de référence, inerte thermiquement dans le domaine de température étudié [397].

Enfin, un dispositif (thermocouple, résistance de platine...) permet d'enregistrer les températures T_e et T_r (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température du four. L'ensemble du montage doit être parfaitement symétrique pour que l'échantillon et la référence reçoivent la même quantité d'énergie thermique (figure IV.22).

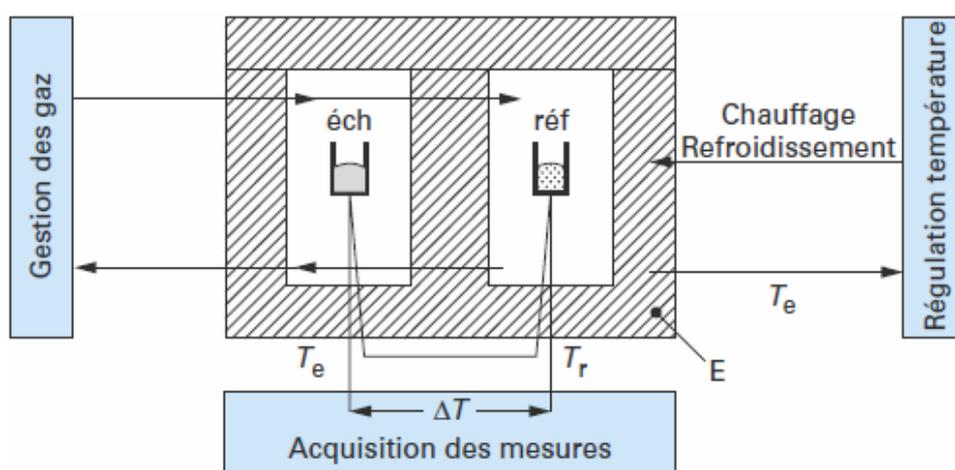


Figure IV.22. Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle [397].

On peut dire que la DSC est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et quantifier la chaleur.

b) La thermogravimétrie

La thermogravimétrie (TG *'ThermoGravimetric Analysis'*) est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...)

La TG est largement utilisée avec la DSC, la TMA et la DMA. Elle mesure la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est chauffé ou refroidi dans une atmosphère définie. Elle est principalement employée pour caractériser les matériaux en fonction de leur composition. Par conséquent, les deux éléments constitutifs de la thermogravimétrie sont un moyen de chauffage ainsi qu'un moyen de mesure de la masse. Comme la définition le précise, c'est bien la variation de masse de l'échantillon et non pas la masse absolue qui est l'objet de la mesure [398].

Un instrument TG/DSC permet même de mesurer les événements thermiques n'occasionnant aucune variation de la masse, comme la fusion, les transitions vitreuses ou les transitions de phase solide-solide.

1. L'échantillon est pesé et la ligne de base est établie
2. L'échantillon est soumis à la montée en température
3. À différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon
4. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température.

Elle permet d'évaluer le type de transition de phase qui peut être observé (évaporation par exemple). C'est une technique également utile pour la matière organique.

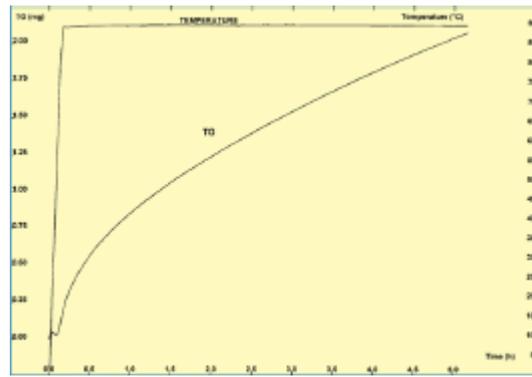


Figure IV.23. Oxydation d'une plaquette métallique.

c) La dilatométrie :

La dilatation thermique fait référence à un changement fractionnaire de la taille d'un matériau en réponse à un changement de température. Les changements de longueur par rapport à la longueur d'origine ($\Delta\ell/\ell_0$) appelés expansion linéaire

Un coefficient de dilatation thermique est le rapport entre le changement fractionnaire de la taille d'un matériau et son changement de température est représenté par le symbole α (alpha) pour les solides et β (beta) pour les liquides utilise l'unité SI inverse kelvin (K^{-1} ou $1/K$) ou le degré Celsius inverse en unités non SI équivalent acceptable ($^{\circ}C^{-1}$ ou $1/^{\circ}C$).

Les solides ont tendance à conserver leur forme lorsqu'ils ne sont pas contraints et sont donc mieux décrits par un coefficient linéaire de dilatation thermique, α (alpha). L'équation de l'expansion linéaire est écrite comme cela :

$$\Delta\ell = \ell_0 \alpha \Delta T \quad (IV-2)$$

En dilatométrie classique, les deux paramètres ; gamme de mesure et résolution semblent la plupart du temps diamétralement opposés. Si la résolution est améliorée, la gamme de mesure habituellement se réduit, et vice versa. 'NanoEye', le nouveau système de mesure de déplacement optoélectrique, présente une linéarité parfaite et une résolution maximale sur une gamme de mesure impossible à réaliser jusqu'à maintenant (fig. IV.24) [399].

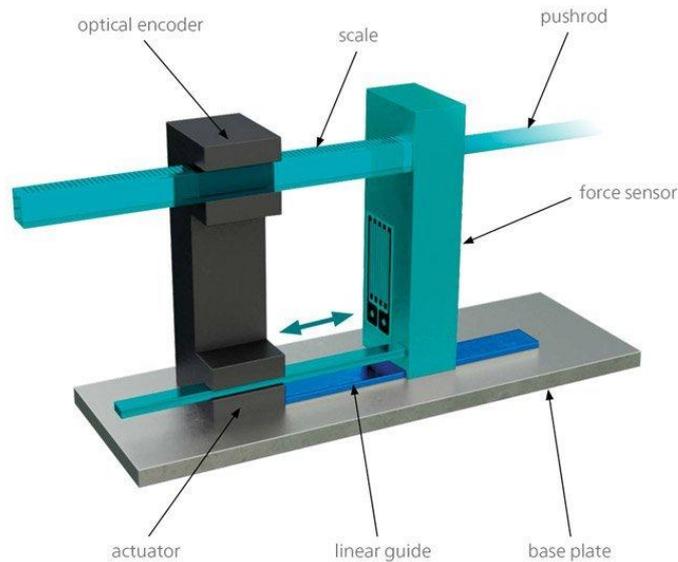


Figure IV.24. Système de mesure de déplacement optoélectrique [399].

- Principe de fonctionnement

Lors d'une mesure, si l'échantillon se dilate, tous les composants verts sur la figure vont se déplacer en arrière à l'aide d'un guide linéaire (marqué en bleu). L'encodeur optique détermine la variation dimensionnelle correspondante directement avec l'échelle appropriée.

- La méthode de détermination des changements dimensionnels

La dilatométrie à tige (*Pushrod dilatometry*) est une méthode pour déterminer les changements dimensionnels en fonction de la température ou du temps pendant que l'échantillon subit un programme de température contrôlée. Le degré de dilatation divisé par le changement de température est appelé coefficient de dilatation (α) du matériau.

Pour préparer une mesure au dilatomètre, un échantillon en forme de tige, généralement de plusieurs cm de long, est inséré dans un porte-échantillon et mis en contact avec le poussoir. Après la fermeture du four, l'expérience peut être lancée. La dilatation thermique de l'échantillon pendant le chauffage, le refroidissement ou dans des conditions isothermes est détectée par le système de déplacement auquel la tige de poussée est connectée [400] (fig. IV.25).

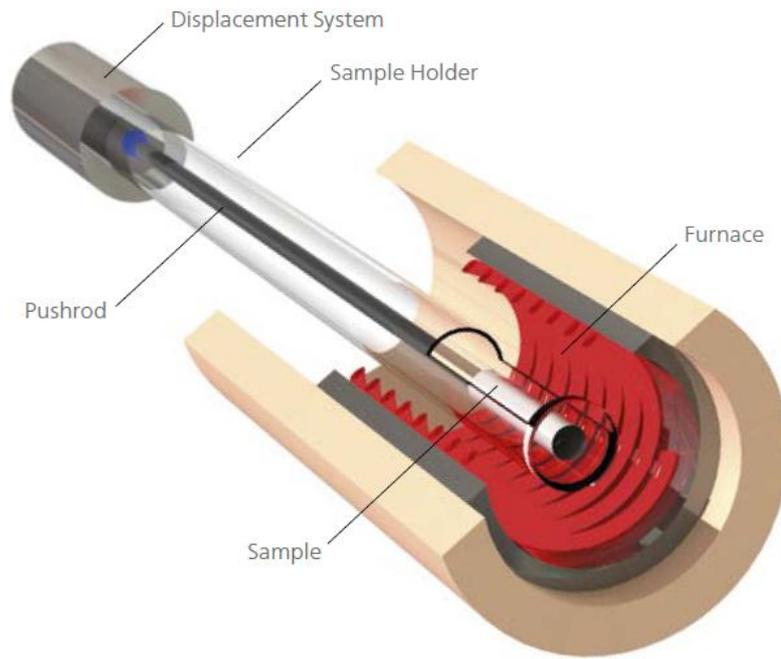


Figure IV.25. Schéma de la dilatométrie à tige [400]

CHAPITRE V

Résultats et discussion

V. Résultats et discussion

V. 1. Composites luminescents à base de cellulose microcristalline (MCC)

V. 1. 1 Analyse des données de microscopie optique et électronique:

Cette partie du travail a été réalisée en collaboration avec des chercheurs de l'Université de Kiev en Ukraine [401].

Les images microscopiques optiques montrent que la surface et, apparemment, le volume des échantillons, "purs" - sans oxydes - et incorporés par eux, sont plutôt hétérogènes.

La luminosité différente des parties de l'image indique qu'il s'agit de plaques (plateau), situées à différentes profondeurs et sous des angles légèrement différents de la surface (Fig. V.1- a). Une analyse détaillée de la surface effectuée par MEB montre que ces plaques ont une taille ~ 20 - 50 microns, et elles sont elles-mêmes constituées de grains serrés de 5 à 10 microns. Ce plateau peut dans certains cas être séparé par des fissures visibles (Fig. V.1-b). En plus des détails, il est facile de voir l'inclusion d'un autre type - ils ont une excellente couleur, forme et taille. De toute évidence, ces inclusions sont des particules de composés d'oxyde incorporées dans la matrice du MCC. La taille des particules se situe entre 10 et 200 nm. Nous voyons également que les nanoparticules d'oxyde sont capables de s'agglomérer partiellement dans une granulométrie de 2 à 10 microns. Les caractéristiques observées de la morphologie des échantillons nous permettent de qualifier la structure des échantillons pressés comme similaire à la céramique [402].

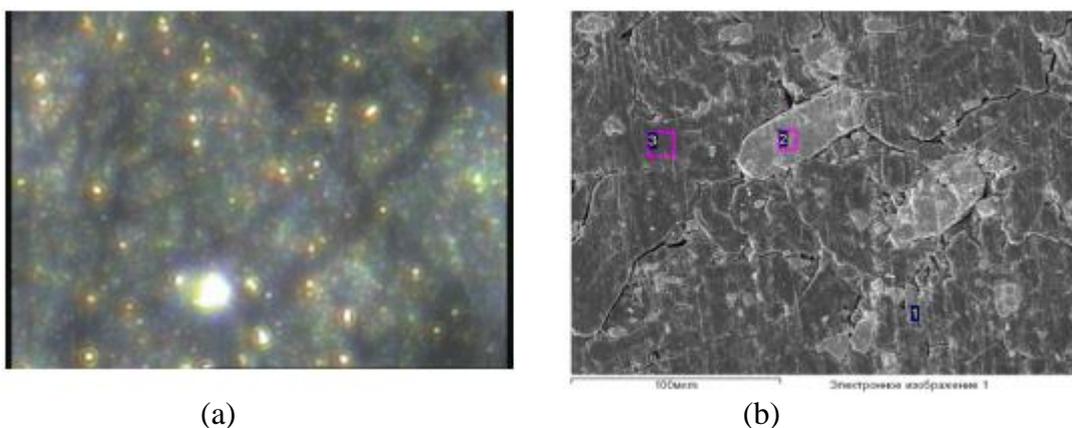


Figure V.1. Images optiques (a) et MEB (b) de l'échantillon D/K₂Eu (PO₄ (MoO₄)/100

V. 1. 2 Analyse qualitative et quantitative de la composition des échantillons fabriqués:

L'analyse de la composition des échantillons fabriqués a été réalisée dans différentes zones des échantillons étudiés. Certains d'entre eux sur la figure 1b sont marqués par des rectangles colorés 1 à 3. Il n'est pas surprenant que la teneur moyenne en atomes de carbone, C et en oxygène, O, pour tous les échantillons dans les zones des plaques ci-dessus (zone 1) soit 74-76 et 23-25%, respectivement. Ces données confirment la conclusion ci-dessus qui observée dans les plaques d'images SEM sont les blocs de la matrice du MCC.

L'analyse des inclusions mentionnées (grains et leurs agglomérats) dans des échantillons composites a montré qu'elles appartiennent réellement aux oxydes correspondants, car leur composition correspond à la composition chimique des oxydes utilisés [402].

V. 1. 3 Analyse des données DRX:

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de MCC étudiés dans une gamme d'angles 2θ de 10 à 45° montrent une série de raies de diffraction associées à la diffraction des rayons X sur la matrice cellulosique. Ces lignes relativement larges sont approximativement situées aux angles 2θ : 16, 22.5 et 34.5°. Pour tous les échantillons, des lignes épaulés de moindre intensité sont également observées (Fig. V.2).

Il existe des lignes supplémentaires pour les échantillons composites. Leur ensemble, leur position et leur distribution d'intensité correspondent aux spectres de diffraction des rayons X des composés d'oxyde incorporés dans les composites. À mesure que la teneur en oxydes augmente, l'intensité de ces lignes augmente. Ainsi, on peut affirmer que ces raies correspondent à l'inclusion de micro/nanoparticules d'oxydes dans la matrice cellulosique, ce qui est confirmé par la comparaison de ces caractéristiques de lignes (position et distribution d'intensité) avec les caractéristiques correspondantes pour AgNO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_4$ et Composés $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ [402].

Les spectres de diffraction de la matrice MCC à la fois par le nombre de raies, leur position et leur distribution d'intensité sont similaires pour tous les échantillons étudiés; "purs" et ceux contenant de l'oxyde. Dans le même temps, une analyse plus détaillée montre certaines différences. Donc, premièrement, la demi-largeur des lignes dépend

quelque peu de l'origine des échantillons: laboratoire (séries A et B) ou commercial (séries C et D), y compris la présence d'oxyde (séries C et D) dans leur composition.

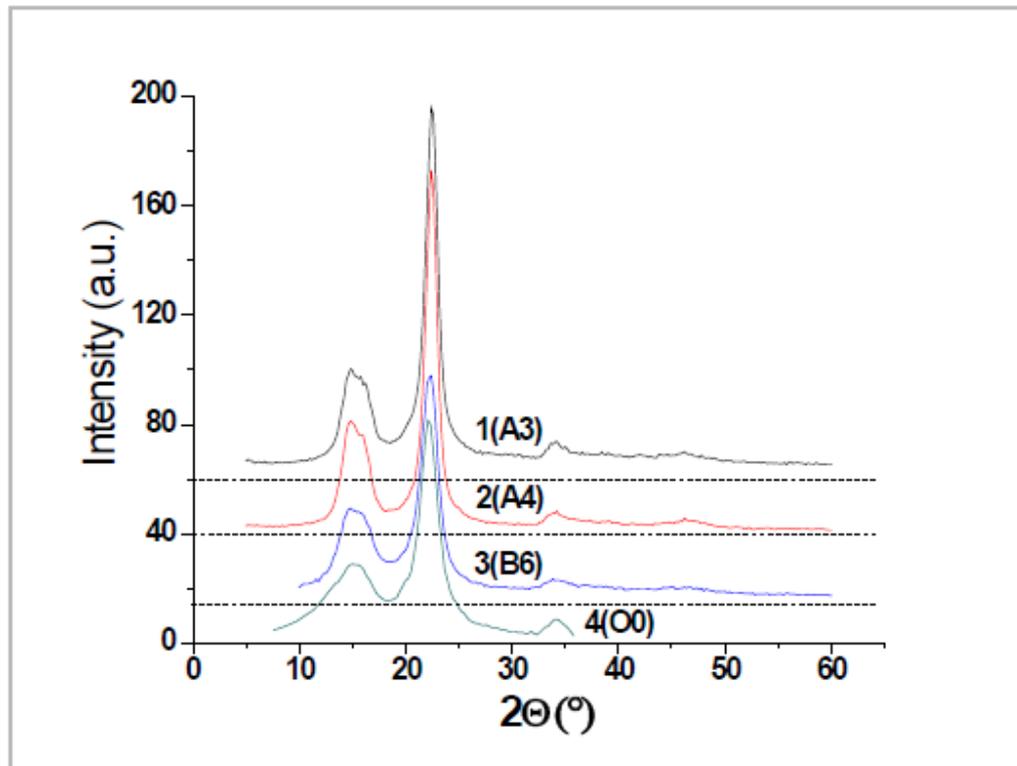


Figure V.2. Spectres de diffraction des rayons X pour des échantillons de différentes étapes de la préparation du MCC (1, 2) et pour le MCC fini (3, 4); 3 - laboratoire, 4 - MCC commercial. (Le numéro d'échantillon de la série est indiqué sur l'image).

Ces faits signifient qu'en tant que procédure d'élimination de la phase cristalline de la cellulose du matériau de départ, qui est différente pour les échantillons de laboratoire et commerciaux, et le type d'oxyde et sa quantité dans la matrice, affectent la distribution des particules de MCC nanométriques par taille.

Sur la base des spectres de diffraction des rayons X mesurés, nous avons également estimé le degré de cristallinité k des échantillons, qui caractérise la teneur relative de la phase cristalline dans le matériau étudié. Pour cela, l'apport de la phase amorphe (I_{am}) a été supprimé du spectre général: ($I_{cri} + I_{am}$). Ici I_{cri} est l'aire du spectre sous les raies correspondant à la diffraction sur la structure cristalline de la matrice cellulosique, et I_{am} est l'aire du fond continu sur lequel se situent les raies, et ce fond est dû à la diffusion sur le matériau composite amorphe. La méthode de séparation des

spectres de diffusion des composants cristallins et amorphes est illustrée sur la figure V-2. (Les détails de cette procédure peuvent être trouvés dans [402]). Ainsi, le degré de cristallinité k a été estimé par la formule:

$$k = \frac{I_{cri}}{I_{cri}+I_{am}} \quad (V-1)$$

Les valeurs calculées se situent dans les limites de 64 à 77% et de 61 à 66% pour les échantillons "purs" de laboratoire et de MCC commercial, respectivement, tandis que pour les composites, les valeurs de degré de cristallinité k sont significativement plus faibles et représentent 57 à 58%. Ainsi, les données sur la cristallinité indiquent, d'une part, l'influence de la procédure de synthèse du MCC sur la distribution des phases cristallines et amorphes de la cellulose dans le produit MCC fini, et d'autre part, elles montrent l'influence des particules d'oxyde sur la structure et la morphologie de la phase cristalline du MCC. Le rôle des micro/nanoparticules d'oxyde se manifeste évidemment dans une certaine destruction du réseau cristallin de cellulose.

V. 1. 4 Propriétés fluorescentes du MCC et des composites

Une large bande structurale est observée dans les spectres PL de nos MCC sous l'excitation de la lumière UV et violette ($\lambda_{ex} = 325-450$ nm) indépendamment de l'origine du MCC et de son historique. Dans la gamme de la lumière visible, au moins trois composants assez intenses qui se situent dans les limites de 375-500, 450-550, 525-625 et 625-725 nm (peuvent être distingués (Fig. V.3). la plus intense est la composante du rayonnement bleu-vert, 450-550 nm, à l'intérieur de laquelle se trouve le maximum de la bande spectrale de PL, $\lambda_{max} = \sim 490$ nm, excité avec $\lambda_{ex} = 405$ nm. Les spectres PL des échantillons aux étapes de préparation du MCC et les spectres du MCC pur montrent que l'historique des échantillons et donc leur composition, leur structure et leur morphologie se reflètent dans les caractéristiques de la luminescence. La charge d'oxyde joue également un rôle et la différence de la courbe 5 de la figure V.3, qui correspond au rayonnement du composite "MCC + AgNO₃", à partir des spectres du MCC pur (figure V.3, courbes 3, 4) le confirme.

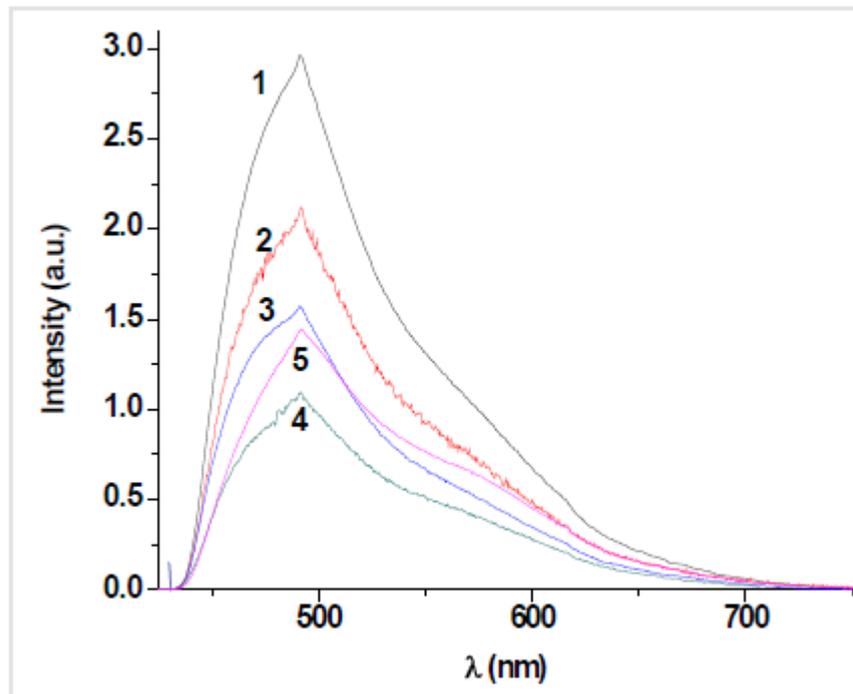


Figure V.3. Les spectres PL des échantillons: A2 (1), A3 (2), A5 (3), B6 (4) et composite C/AgNO₃ (5).

Par conséquent, nous avons l'occasion d'affirmer que le rayonnement observé est associé à des processus luminescents dans la matrice MCC elle-même. Malheureusement, la question de leur origine et du rôle des composants moléculaires spécifiques du MCC ou de ses dérivés (par exemple, les groupes carbonyle) n'est pas entièrement comprise. Dans le même temps, le rôle dans les processus luminescents de certains radicaux moléculaires, par exemple les groupes hydroxyles, situés à la surface des fibres de cellulose, a déjà été discuté.

Les composites MCC + oxyde dans le cas où le composé d'oxyde dans sa composition contient des centres actifs luminescents tels que des ions d'éléments de terres rares, Europium (Eu³⁺), Samarium (Sm³⁺), etc., sont caractérisés par une luminescence brillante lorsqu'ils sont excités par des rayonnements UV ou visibles. Les spectres PL de ces échantillons composites dépendent essentiellement de la longueur d'onde d'excitation (Fig. V.4). Ainsi, le rayonnement bleu-vert qui est caractéristique de l'émission décrite ci-dessus de la matrice cellulosique, domine dans les spectres PL à une excitation à ondes courtes ($\lambda_{\text{ex}} = 325 - 405 \text{ nm}$).

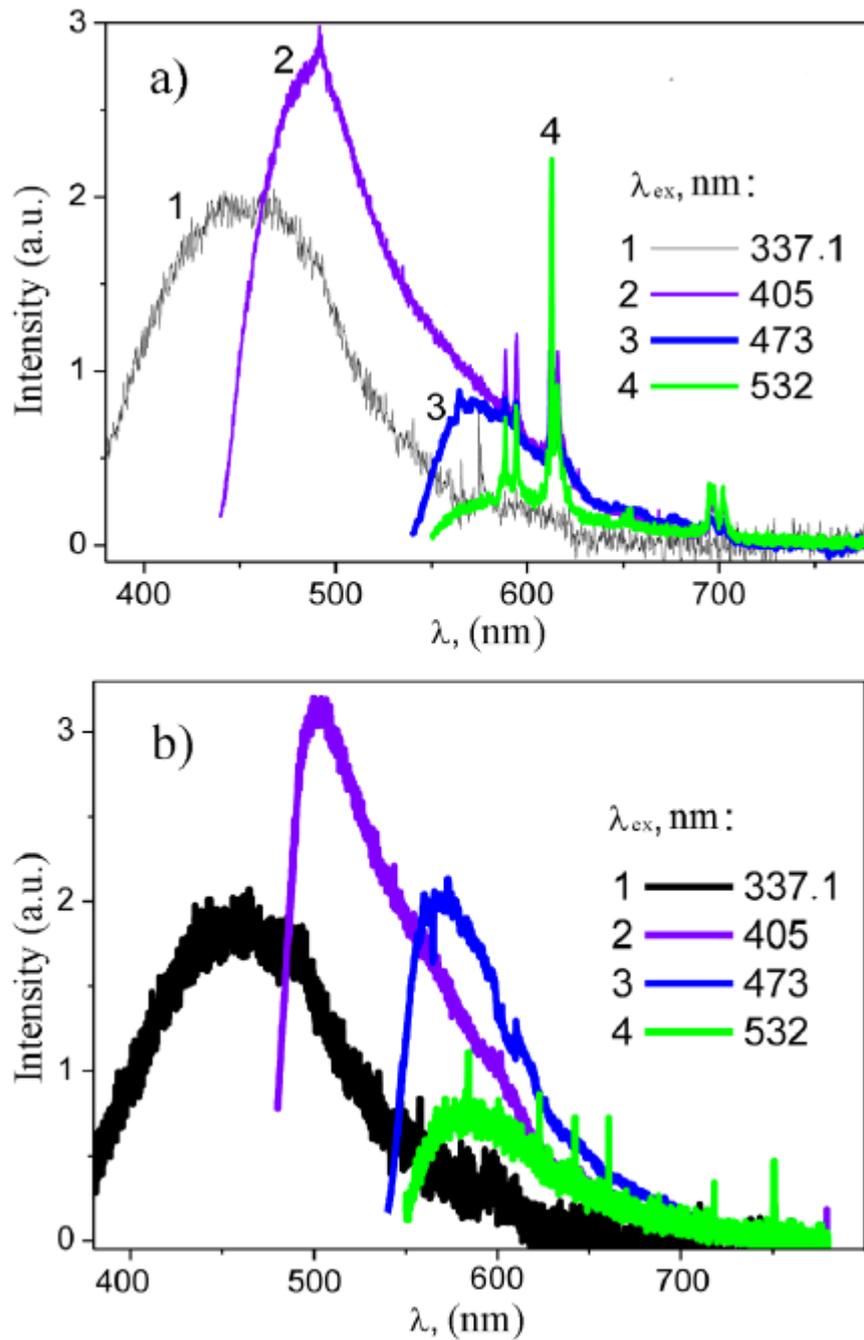


Figure V.4. Spectres PL des composites D/K₂Bi(PO₄)(MoO₄):Eu/100 (a) et D/LaVO₄:Sm:Eu/10 (b); la longueur d'onde d'excitation est indiquée sur la figure; T = 300 K.

L'utilisation d'une excitation avec des grandes longueurs d'ondes entraîne une augmentation de l'intensité du PL et un déplacement du maximum de la bande PL vers le côté à grande longueur d'onde du spectre et à l'apparition de spectres de raie qui est caractéristique des ions de terres rares ; Eu³⁺ et Sm³⁺, dans les matrices à l'état solide [402].

V. 2. Les nanocomposites à base des nanotubes de carbone

V. 2. 1 Nanocomposites ciment portland/NTC

a) La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Nous commençons notre travail par la calorimétrie différentielle à balayage (fig.V.5) grandeur scalaire thermodynamique intéressante permettant de mettre en évidence les séquences de précipitation et les températures d'apparition des transitions de phases dues à l'introduction des impuretés dans la matrice.

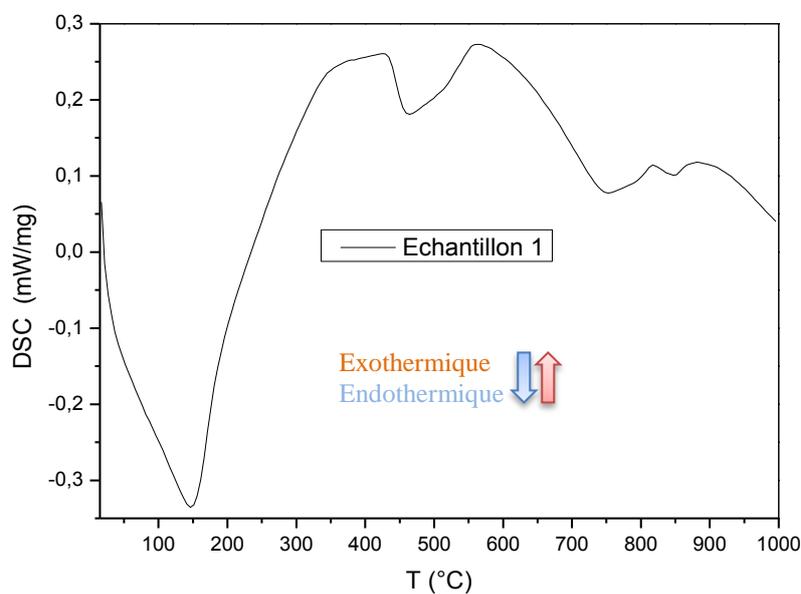


Figure V.5. Courbe de la DSC de l'échantillon 1 (ciment portland-polycarboxylate).

L'analyse calorimétrique affiche une courbe contenant plusieurs anomalies liées aux changements de la structure de la matrice. Il y a plusieurs séquences apparaissant à différentes températures. Le pic apparaissant à 150 °C est probablement lié à la déshydratation du matériau. A partir de 200 °C, la DSC augmente fortement pour atteindre des valeurs très élevées dépassant 0,25mw/mg alors que dans le domaine des basses températures, la DSC était négative et valait -0,35mw/mg. Lorsque la température augmente l'intensité de la DSC est multipliée par un facteur 2. Dans l'intervalle de température 300-600 °C, la DSC est très intense. L'apport énergétique est très significatif. A partir de 650 °C, la DSC commence à diminuer pour atteindre des valeurs moyennes. Le dégagement de chaleur est relativement moins important. Le réarrangement structural

n'exige point d'importante quantité de chaleur. Dans l'ensemble, les anomalies de la courbe DSC peuvent être liées à la déshydratation des différents groupes ; l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), le monosulfo-aluminate de calcium ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la déshydroxylation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la déshydratation de CH ou la déshydratation de $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}$ présents dans le ciment [403,404].

La courbe de la DSC du nanocomposite (échantillon 2) est représentée sur la figure V.6.

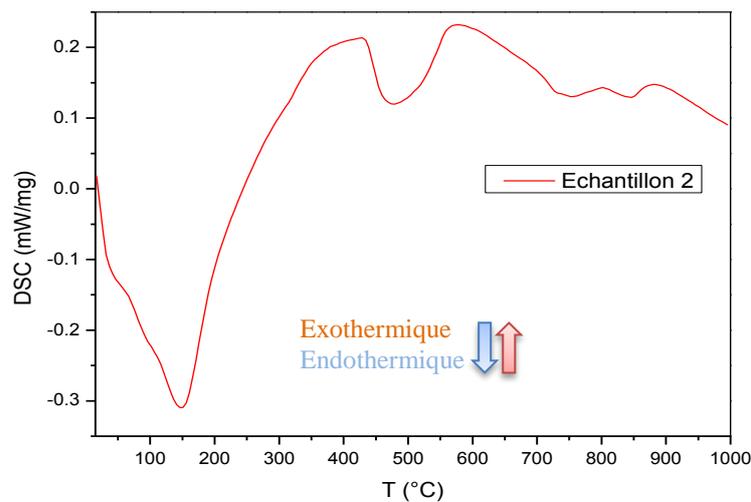


Figure V.6. Courbe de la DSC de l'échantillon 2 (ciment portland-polycarboxylate/1%MWCNT).

Elle montre une courbe similaire à la précédente. Les deux courbes ont le même comportement. Nous remarquons que les intensités des différentes anomalies ont changé. Nous remarquons que les intensités des pics se sont légèrement modifiées.

La figure suivante (fig.V.7) représente les courbes de DSC des deux échantillons, l'échantillon 1 et l'échantillon 2.

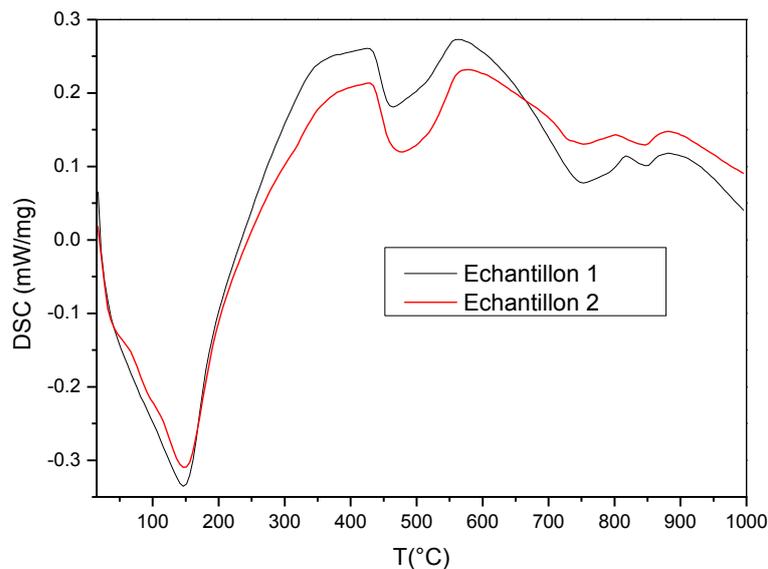


Figure V.7. Courbes de DSC des deux échantillons (1 et 2).

L'étude comparative montre que les courbes de la DSC des deux échantillons sont similaires. Les deux courbes contiennent le même nombre d'anomalies et elles apparaissent aux mêmes températures. Cela peut signifier qu'un seul mécanisme est opérationnel.

Dans l'ensemble les deux courbes se chevauchent. Nous constatons que les variations calorimétriques changent en fonction du domaine de température. De l'ambiante à 230°C, les deux courbes sont pratiquement confondues. Les deux matériaux se comportent de la même manière. Apparemment l'énergie est insuffisante pour un éventuel rôle des MWCNT. A partir de 200-660°C, la DSC du nanocomposite est inférieure à celle de la matrice. Probablement, les MWCNT commencent à se mouvoir dans le ciment pour un réarrangement des particules. Au-delà de 675-1000°C, elle devient supérieure. L'effet de la dispersion des MWCNT est intense.

b) La thermogravimétrie (TG)

La thermogravimétrie est une caractéristique importante mettant en relief le changement de la masse en fonction de la température.

La figure V.8, représente la TG de la matrice :

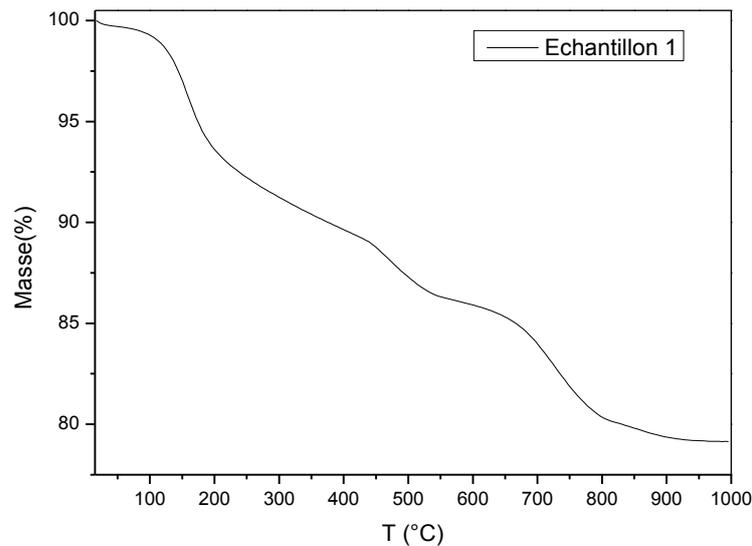


Figure V.8. La thermogravimétrie de l'échantillon 1 (ciment portland-polycarboxylate).

Nous constatons que la figure V. 8, représentant la TG de la matrice, montre une courbe décroissante sur l'ensemble de l'intervalle de température. Elle contient plusieurs anomalies dont les plus importantes sont situées aux températures 100, 200, 500, 650 et 800°C. Elles sont liées aux changements de la structure. Leur origine est probablement due à la déshydratation des différents groupes. Nous estimons que la diminution de la TG est relativement conséquente. Aux hautes températures, elle dépasse 20%. Probablement, cette importante chute a un lien direct avec l'évaporation de l'eau. Dans le domaine de température 850-1000°C, la TG change de pente et devient un segment de droite. Elle devient stable et la perte de poids est pratiquement nulle.

La figure V.9 exprime la thermogravimétrie de l'échantillon du nanocomposite ciment/1%MWCNT (échantillon 2):

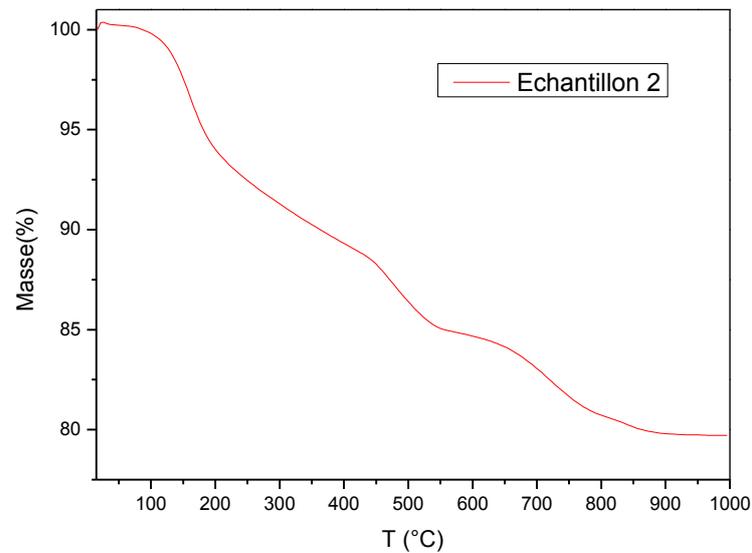


Figure V.9. Courbe représentant la thermogravimétrie de l'échantillon 2 (ciment portland-polycarboxylate/1%MWCNT).

Sur la figure V.10 nous représentons les courbes de la thermogravimétrie des deux échantillons.

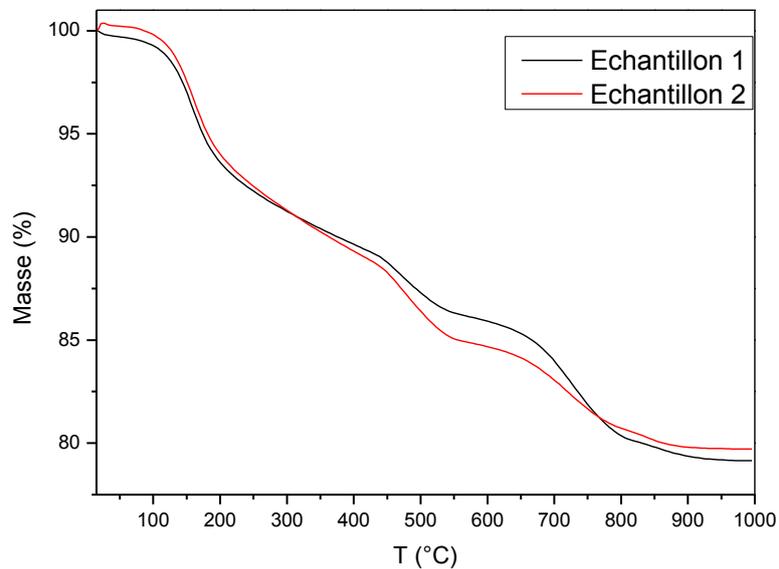


Figure V.10. Courbes représentant la thermogravimétrie des deux échantillons.

Nous constatons que les TG des deux échantillons sont les mêmes (fig.V.10). Elles ont la même forme, et elles contiennent le même nombre d'anomalies. Dans le

domaine des hautes températures 800-1000°C, la TG du nanocomposite est moins forte. La perte de masse du ciment contenant des MWCNT est faible devant celle de la matrice. Donc, les MWCNT stabilisent mieux la matrice. Ce comportement a été observé dans des matrices métalliques [54] et polymères [62] dans lesquelles des nanotubes de carbone multiparois ont été ajoutés.

c) La dilatométrie

Nous étudions les variations relatives dimensionnelles et le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température. Cette importante grandeur thermodynamique tensorielle nous permet de mettre en évidence le caractère anisotrope des échantillons, la présence des transitions de phase, leur température d'apparition et les changements d'interactions dus à l'introduction des ajouts nanométriques.

Les variations $\Delta L/L$ de l'échantillon ciment portland-polycarboxylate sans MWCNT (fig. V.11) changent en fonction de la direction de mesure. Cela implique la présence d'une anisotropie.

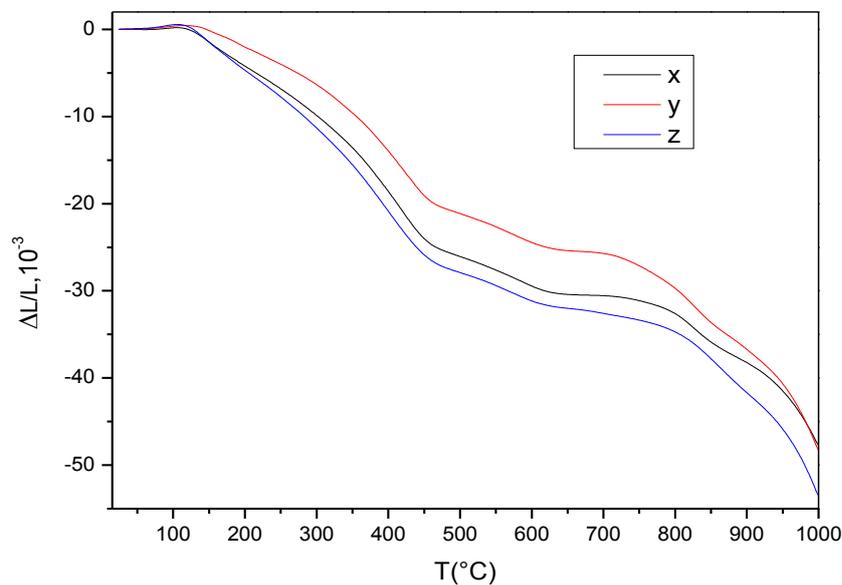


Figure V.11. Variation relative $\Delta L/L$ selon les trois directions de l'échantillon 1 (ciment portland-polycarboxylate).

A partir de 100°C, $\Delta L/L_z$ est inférieur à $\Delta L/L_x$ et à $\Delta L/L_y$ sur l'ensemble de l'intervalle de température. $\Delta L/L_x$ est intermédiaire. $\Delta L/L_y$ se contracte le moins sur tout le domaine de température.

Lorsqu'on ajoute des nanotubes de carbone multiparois (fig. V.12), $\Delta L/L$ change légèrement de forme et contient des paliers.

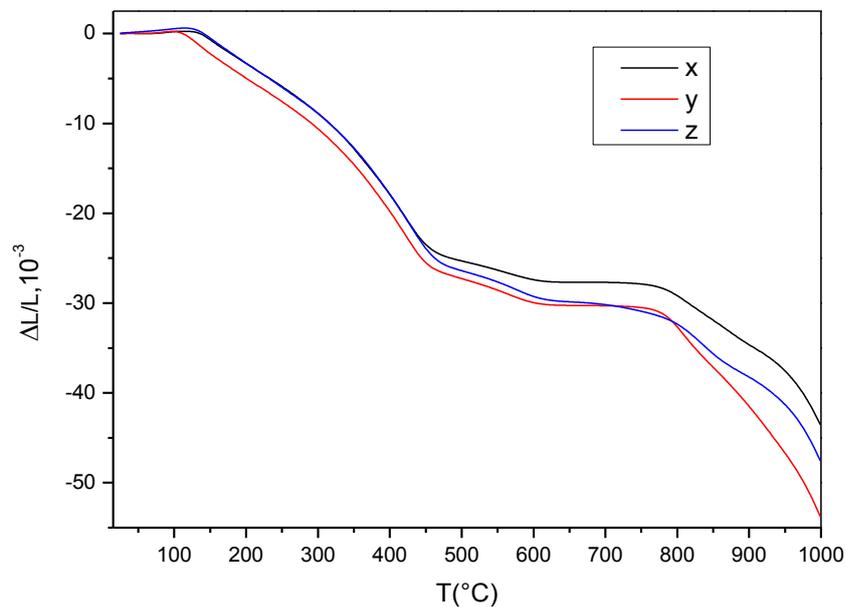


Figure V.12. Variation relative $\Delta L/L$ selon les trois directions de l'échantillon 2 (ciment portland-polycarboxylate/1%MWCNT).

De l'ambiante à 450°C, $\Delta L/L_x$ et $\Delta L/L_z$ sont confondues. De 500°C, $\Delta L/L_x$ se détache des deux autres. A partir de 800°C, l'écart entre les trois courbes devient important. L'anisotropie s'accroît impliquant de fortes interactions.

La variation relative $\Delta L/L$ selon la direction Z des deux échantillons est représentée sur la figure V.13.

L'étude comparative des deux échantillons suivant la direction Z montre une différence appréciable. Les allures sont semblables et elles ont la même forme. L'échantillon contenant les MWCNT se contracte le moins jusqu'à 1000°C.

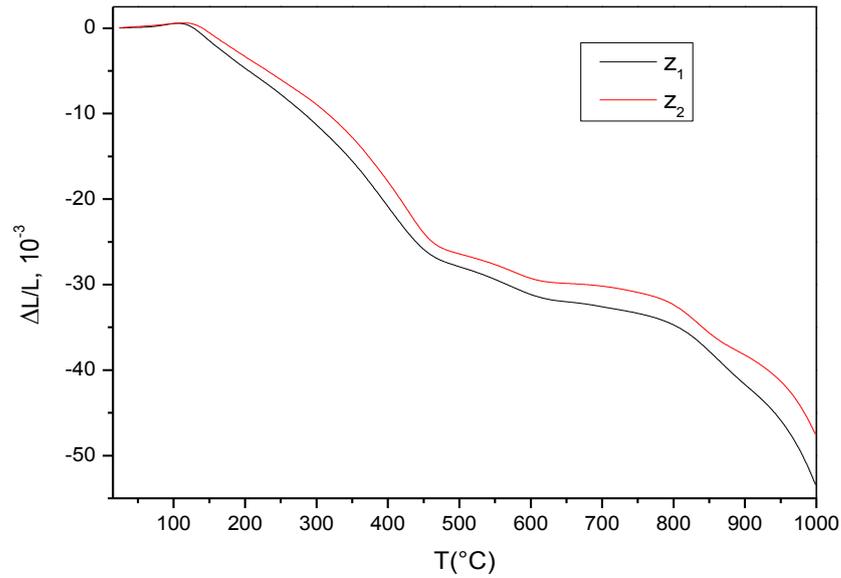


Figure V.13. Variation relative $\Delta L/L$ selon la direction Z des deux échantillons.

- Coefficient de dilatation thermique α

L'étude du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température des deux matériaux révèle les informations suivantes.

Concernant l'échantillon sans MWCNT (fig.V.14), les mesures de α suivant les trois directions confirment le caractère anisotrope du matériau.

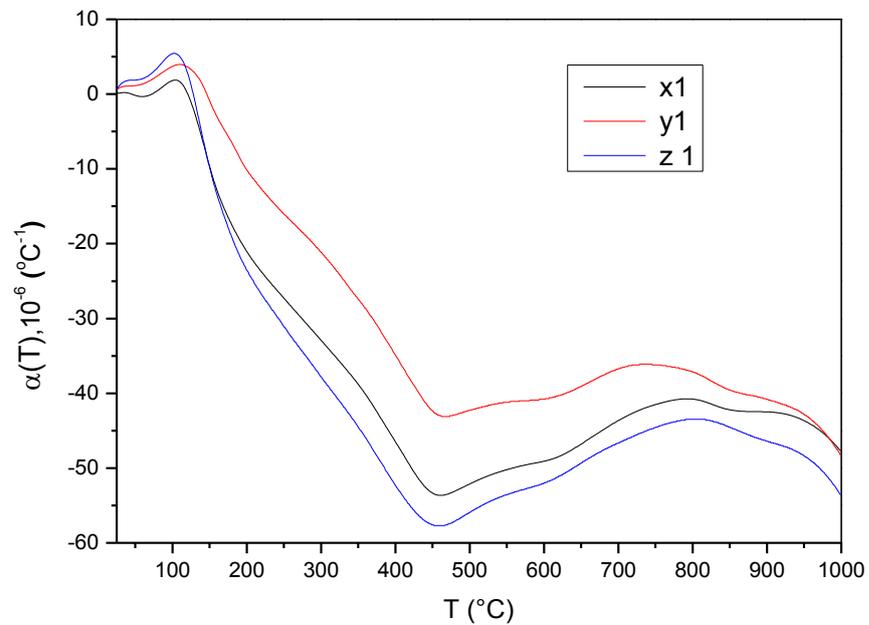


Figure V.14. Coefficient de dilatation thermique α de l'échantillon 1 (ciment portland-polycarboxylate).

Les trois courbes ont le même comportement et contiennent le même nombre d'anomalies apparaissant aux mêmes températures mais leur intensité varie en fonction de la direction de mesure. Selon la direction Z, l'expansion est la plus accentuée par rapport à celle suivant la direction Y qui est la plus faible.

Quand on introduit les MMCNT (fig.V.15), la forme des courbes dilatométriques restent pratiquement inchangées.

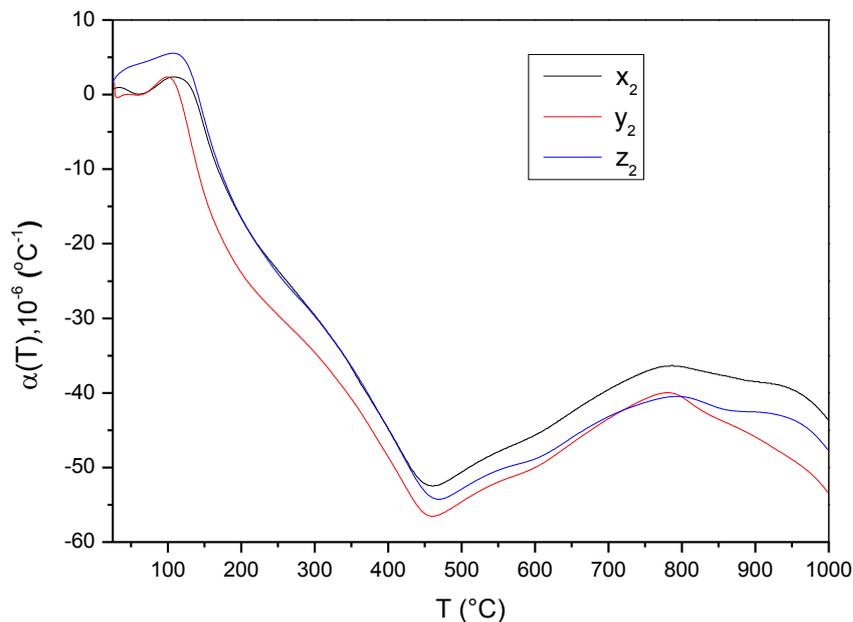


Figure V.15. Coefficient de dilatation thermique α de l'échantillon 2 (ciment portland-polycarboxylate/1%MWCNT).

Le nombre d'anomalies et les températures de leur apparition n'ont pas subi de changement. Par contre, leurs intensités ont augmenté ou diminué en fonction du domaine de température.

Les figures (V.16 et V.17) suivantes représentent les variations dilatométriques suivant les directions X et Y des deux échantillons.

Selon X, les deux courbes ont la même forme mais α_{x2} est supérieur à α_{x1} sur l'ensemble du domaine de température. L'écart entre les courbes varie en fonction du domaine de température. Il devient important aux températures où les MWCNT ont une énergie suffisante leur permettant une certaine mobilité. Cela est en accord avec les

résultats expérimentaux et les prédictions théoriques concernant le rôle des MWCNT sur la diminution de la dilatation des matériaux contenant des charges nanométriques du type MWCNT. Quant à la direction y, l'effet des MWCNT est plus prononcé.

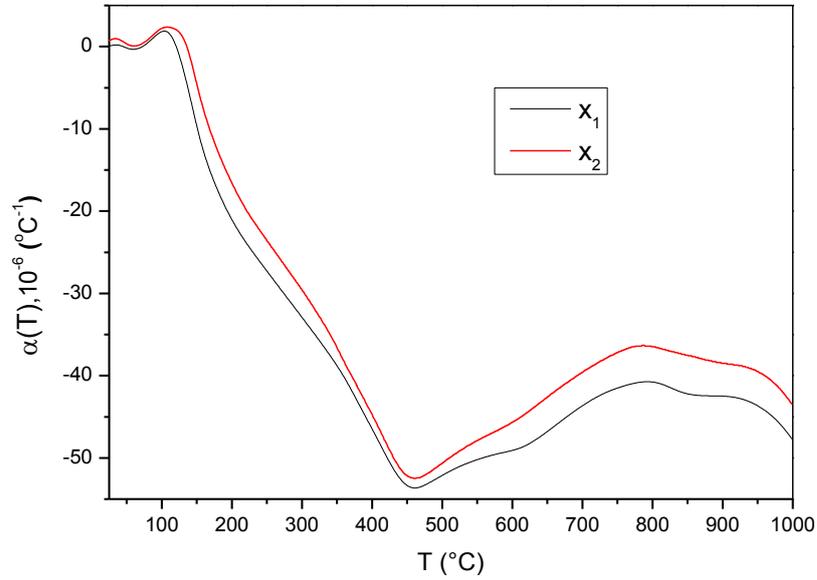


Figure V.16. Coefficient de dilatation α selon la direction x pour les deux échantillons.

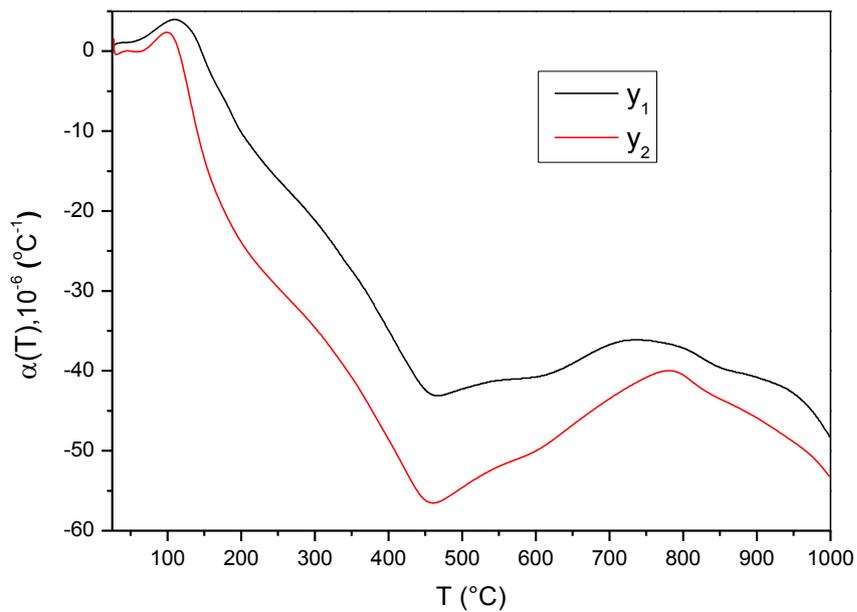


Figure V.17. Coefficient de dilatation α suivant la direction y pour les deux échantillons.

Les valeurs α_{y2} du nanocomposite sont nettement inférieures à celles de la matrice sur tout le domaine de température. Dans ce cas, les rôles se sont inversés par rapport à la situation précédente. Les MWCNT manifestent leur présence en jouant fortement sur la diminution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température. Les intensités des deux pics importants, situés aux alentours de 450°C, sont $-43 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $-57 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ conduisant à un ordre de 130%. Suivant cette direction, l'agglomération des MWCNT bloque la dilatation de la matrice ce qui peut conduire à une contraction et une occupation des différents types de défauts. Apparemment, la contribution des MWCNT n'affecte pas les caractéristiques structurales du matériau puisque nous observons des courbes similaires et superposables contenant les mêmes anomalies sauf que leurs intensités sont nettement différentes. Cela suppose que ce sont les mêmes mécanismes qui interagissent dans les deux échantillons.

L'étude suivant la direction z (fig. V.18) montre que la situation est intermédiaire entre les directions x et y.

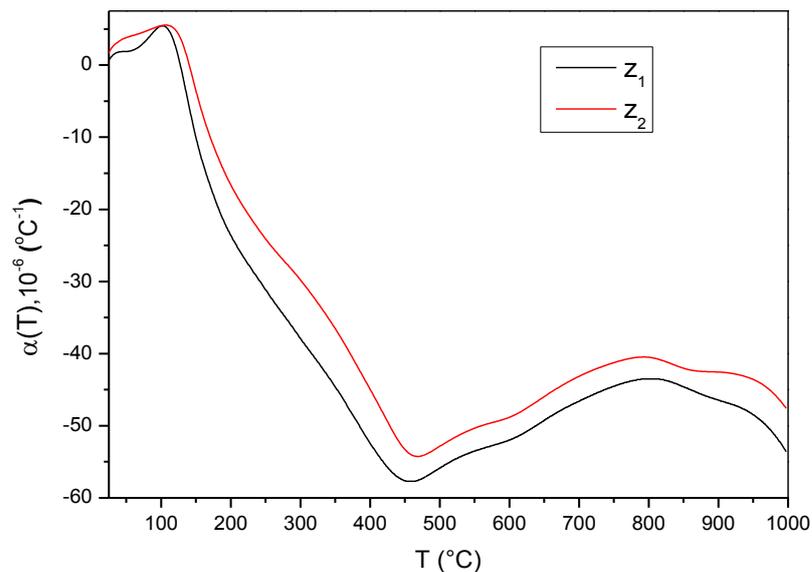


Figure V.18. Coefficient de dilatation α suivant la direction z pour les deux échantillons.

Dans ce cas, les MWCNT reprennent leur rôle en minimisant la dilatation. En plus, la présence des oxydes ayant eux-mêmes des coefficients de dilatations thermiques faibles, bloquent la contribution de la matrice dans l'expansion du nanocomposite. En plus, les différents traitements thermomécaniques peuvent favoriser la dispersion des MWCNT dans le plan XY.

Concernant l'allure des courbes, elle est comparable aux deux autres cas. Elles contiennent les mêmes anomalies mais avec des intensités différentes.

Donc, selon les trois directions les courbes dilatométriques ont des comportements similaires et des formes comparables. Tous les pics apparaissent aux mêmes températures sauf que leurs intensités sont différentes.

Concernant l'origine des différentes anomalies observées sur les courbes dilatométriques quelque soit la direction de mesure, elle ne peut être liée qu'à la déshydratation des groupes, cités ci-dessus, présents dans la matrice et le nanocomposite.

d) La DRX

La figure V.19 représente le spectre de notre composite sans MWCNT (échantillon 01), tandis que le spectre de l'échantillon 02 (ciment portland-polycarboxylate/01%MWCNT) est lustré dans la figure suivante (fig.V.20).

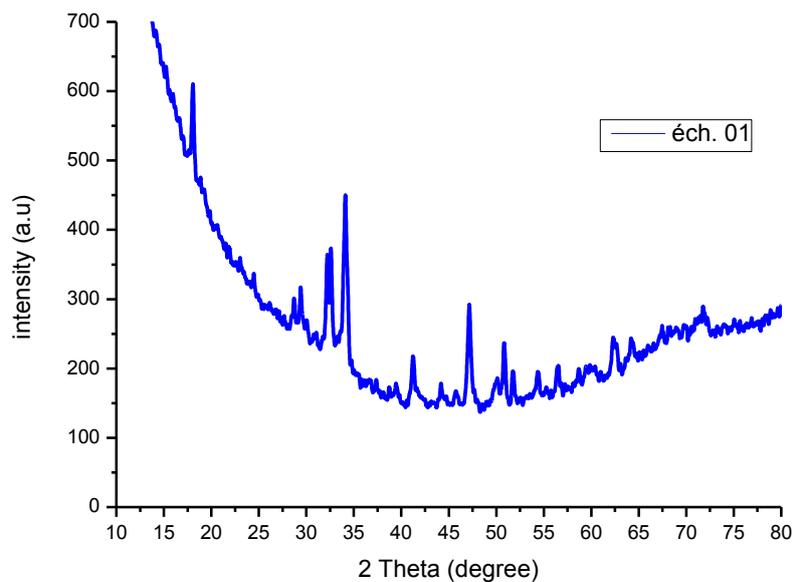


Figure V.19. Le spectre DRX de l'échantillon 01(ciment portland-polycarboxylate).

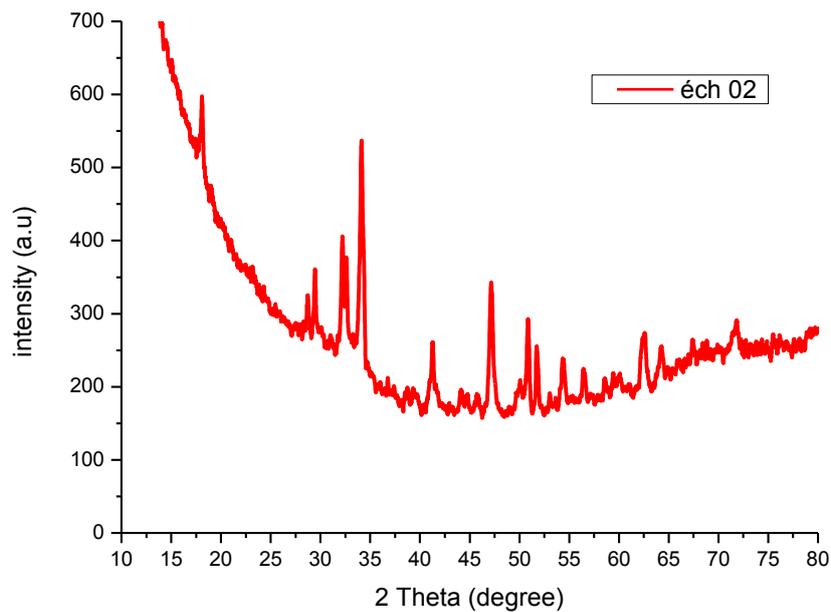


Figure V.20. Le spectre DRX de l'échantillon 02 (ciment portland-polycarboxylate/1%MWCNT)

Les deux spectres ont la même forme ; les pics sont pratiquement dans les mêmes angles, mais on voit une augmentation remarquable de l'intensité dans les pics caractéristiques pour l'échantillon 2. Cette augmentation pourrait être liée à l'augmentation du degré de cristallinité du CH formé et/ou à l'augmentation du taux de sa formation [405]. Alors que l'ajout des MWCNT augmente le degré de cristallinité dans notre nanocomposite.

V. 2. 2 Nanocomposites FeCu/NTC

a) *Caractérisation structurale*

(1) **Diffraction des rayons X**

La figure V.21 montre les modèles de diffraction des rayons X (DRX) des matériaux analysés qui permettent de quantifier la taille des grains et d'évaluer les contraintes dues à l'introduction du MWCNT dans la matrice FeCu.

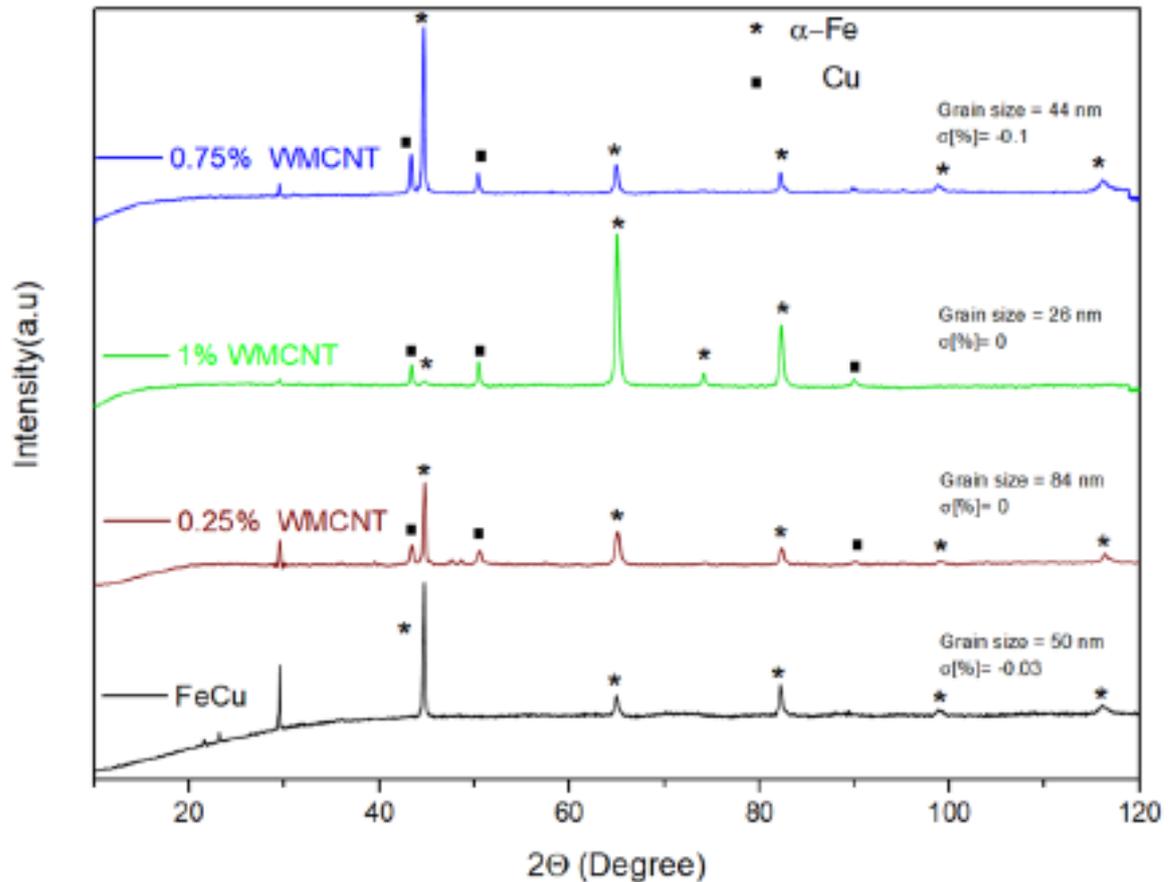


Figure V.21. Spectres DRX des nanocomposites étudiés.

Les résultats DRX montrent la présence de différents pics pour le fer et le cuivre. La dimension moyenne du grain ou de la cristallite, qui est déduite de l'analyse des profils des raies de diffraction par la méthode Williamson – Hall, varie entre 26 et 84 nm. Quant aux micro-contraintes résiduelles, elles sont pratiquement nulles. En effet, les différents processus de recuit après déformation semblent avoir réduit les contraintes sur les cristallites.

La présence d'un bruit de fond relativement élevé dans tous les échantillons suggère l'existence d'une phase amorphe due au processus de développement des échantillons, comme l'ont observé plusieurs auteurs lors du broyage à haute énergie [406–408]. L'intensité du broyage à 50 g donne lieu, outre l'amorphisation, à des phases sursaturées hors d'équilibre. Dans [409], les auteurs ont identifié plusieurs phases allant de Fe (95) Cu (5) à Fe (83) Cu (17), comme la phase α (Fe, Cu) sursaturée en Cu et les phases ordonnées.

Sur la base des résultats de l'analyse aux rayons X, la taille des grains change avec la concentration en MWCNT. Lorsque le renforcement est 0,25% de MWCNT, la taille est de 84 nm. Elle passe à 44 nm pour 0,75% MWCNT, alors qu'elle est de 26 nm pour 1% MWCNT. L'introduction d'une quantité élevée de MWCNT dans FeCu offre un meilleur raffinement de la structure. Ce raffinement est conforme à la faible dilatation thermique des nanocomposites.

La figure V.22 met en évidence l'effet de la concentration en MWCNT sur la taille des cristallites. À partir de cette figure, nous observons que la taille des grains en fonction des concentrations de MWCNT change linéairement. Le graphique montre que l'affinement du grain devient important à mesure que la concentration augmente.

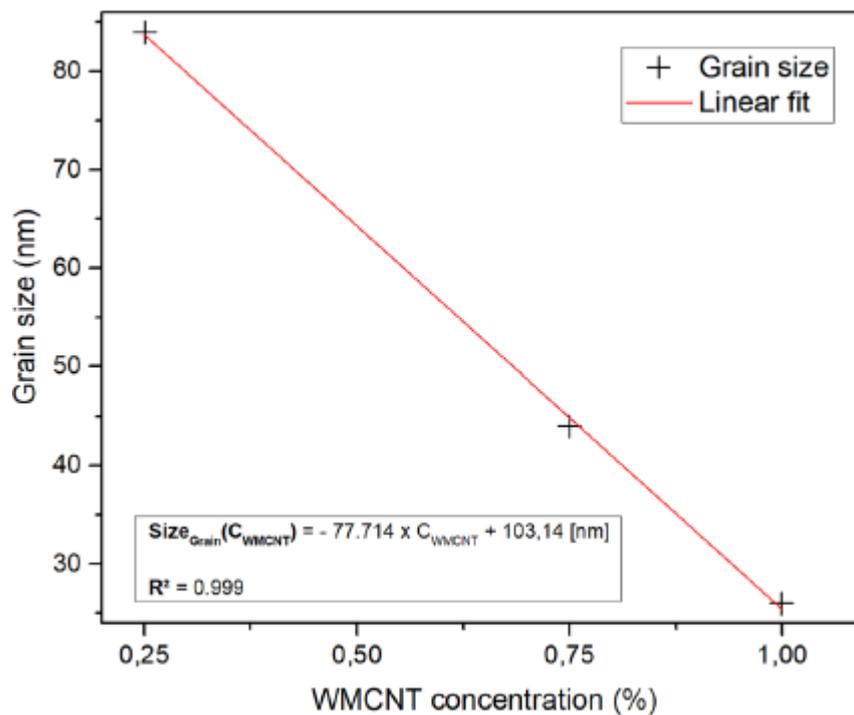


Figure V.22. Taille des cristallites en fonction de la concentration en MWCNT.

Ce comportement est cohérent avec la diminution du coefficient de dilatation thermique (voir Fig. V.25). Plus la quantité de MWCNT introduite augmente, plus les chocs entre les particules deviennent fréquents. Cela fournit des informations sur la multiplicité et les intensités élevées des collisions entre la matrice métallique et les boulets qui peuvent provoquer la fragmentation des particules, étant donné que le broyeur a une très forte accélération d'environ 50 g, par rapport à d'autres broyeurs planétaires à boulets avec une accélération qui n'est pas supérieure 25 g.

(2) Spectroscopie Raman

La figure V.23 représente les spectres Raman de FeCu avec les différentes concentrations en MWCNT. Chacune des trois courbes contient deux bandes caractéristiques de carbone, D et G.

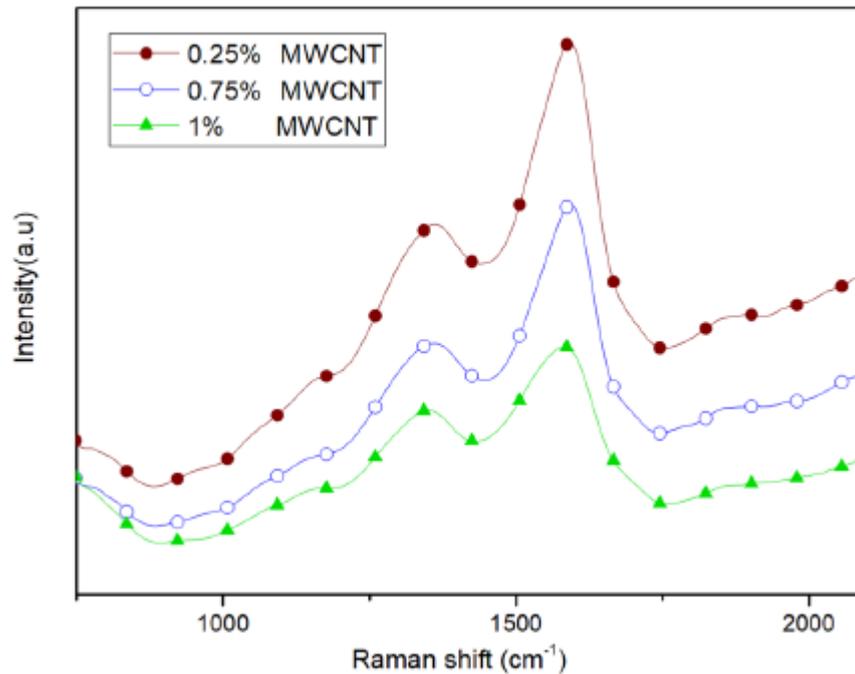


Figure V.23. Spectres Raman pour les nanocomposites FeCu/0,25% MWCNT, FeCu/0,75% MWCNT et FeCu/1% MWCNT.

D'une part, la bande dite de désordre D située aux alentours de 1300 cm^{-1} peut fournir une évolution de la densité de défauts dans les nanotubes (carbone à l'état d'hybridation sp^3). Il fournit des informations sur la qualité de l'échantillon.

D'un autre part, la bande G, qui apparaît vers 1500 cm^{-1} , représente la vibration des sites sp^2 , les doubles liaisons $C = C$ des anneaux aromatiques du MWCNT [410].

L'étude spectroscopique Raman permet également d'évaluer et de fournir des informations précieuses sur l'état structural du MWCNT en utilisant le rapport I_D/I_G [411]. Concernant les nanocomposites actuels, les rapports I_D/I_G sont respectivement d'environ 0,75, 0,77 et 0,86 pour FeCu/1% MWCNT, FeCu/0,75% MWCNT et FeCu/0,25% MWCNT, respectivement. Cela montre que FeCu/1% MWCNT a le rapport le plus bas par rapport aux autres configurations. Cela signifie que le rapport I_D/I_G augmente avec la diminution de la concentration en MWCNT.

Les évaluations des rapports I_D/I_G et des intensités de la bande D montrent que la concentration de 1% MWCNT crée le moins de défauts. Dans ce dernier, la présence de défauts est faible par rapport à celle constatée pour les autres concentrations de MWCNT. Cela signifie que le MWCNT dans le nanocomposite FeCu/1% MWCNT est le moins détérioré. L'intensité de la bande G augmentant et le rapport I_D/I_G diminuant en fonction de la concentration en MWCNT, ce comportement conduit à une transformation du MWCNT d'un état désordonné en un autre ordonné, ainsi qu'à une cicatrisation des défauts structurels.

Cependant, du point de vue global, les rapports I_D/I_G restent relativement faibles par rapport à ceux trouvés dans la littérature, où les ratios I_D/I_G sont compris entre 0,5 et 3 [412]. Cette gamme des rapports I_D/I_G peut signifier que les MWCNT n'ont pas été endommagés. De plus, on remarque sur la figure V.23 que les bandes apparaissent aux mêmes fréquences, ce qui implique que les MWCNT ne sont pas contraints [413].

Ainsi, les observations ci-dessus sont conformes à celles notées pour l'analyse DRX (voir Fig. V.21).

b) Caractérisation thermique

(1) La dilatométrie

La dilatométrie permet de mettre en évidence les variations dimensionnelles relatives $\Delta L/L_0$ et l'expansion thermique $\alpha(T)$ en fonction de l'évolution de la température. La figure V.24 illustre le $\Delta L/L_0$, qui représente la variation dimensionnelle relative.

$\Delta L/L_0$ des quatre échantillons change fortement en fonction de l'évolution de la température. On distingue trois zones en fonction de la température: (1) jusqu'à 300 °C, (2) entre 300 °C et 550 °C et enfin (3) au-delà de 550 °C.

Pour la première zone, les courbes de tous les matériaux sont qualitativement confondues avec pratiquement la même variation de longueur. Cela est dû à l'absence de l'effet des MWCNT car les matériaux remplis sont confondus avec la courbe caractéristique de FeCu. Ils ne sont pas assez énergiques, et donc, leur activité reste faible.

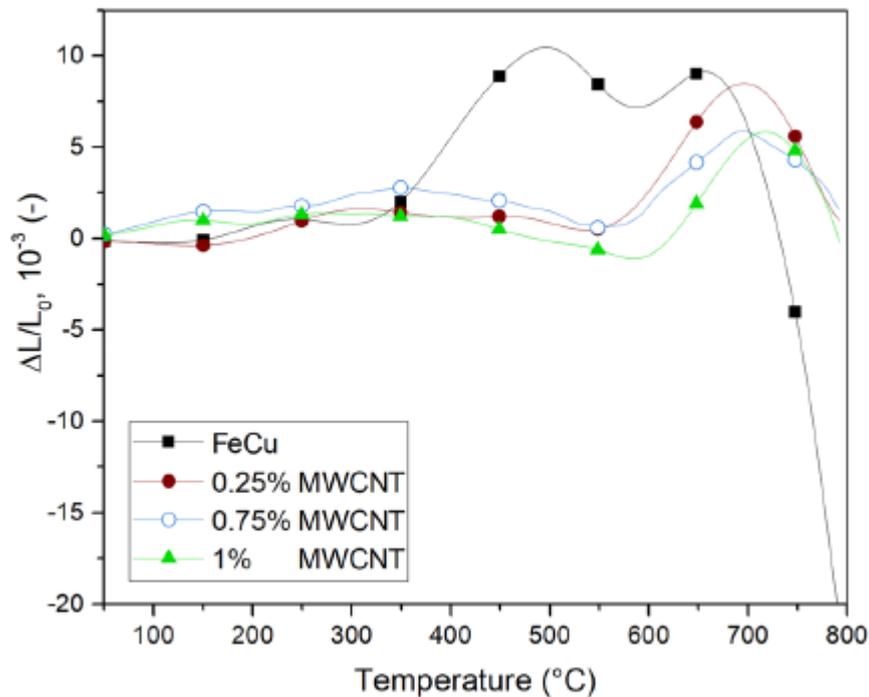


Figure V.24. Evolution de la variation relative de $\Delta L/L_0$ en fonction des historiques de température.

Lorsque les températures dépassent la deuxième zone de 350 $^{\circ}\text{C}$, la variation relative $\Delta L/L_0$ pour la matrice FeCu augmente et se différencie ainsi de celles relatives aux nanocomposites remplis de MWCNT. De plus, le maximum $\Delta L/L_0$ est noté pour la matrice FeCu à environ 500 $^{\circ}\text{C}$. En revanche, les tendances $\Delta L/L_0$ sont similaires et chaque nanocomposite contient une anomalie liée à la transition α -Fe.

Enfin, au-delà de 550 $^{\circ}\text{C}$, une augmentation de $\Delta L/L_0$ est observée pour les nanocomposites FeCu/MWCNT, contrairement à celle sans MWCNT. Les maxima pour FeCu/MWCNT se situent relativement autour de 700 $^{\circ}\text{C}$ (troisième zone) au-delà desquels les courbes FeCu/MWCNT diminuent et fusionnent complètement. Le $\Delta L/L_0$ est d'environ 8×10^{-3} pour 0,25% MWCNT et d'environ $6,1 \times 10^{-3}$ pour les concentrations de 0,75% et 1% MWCNT. Ce comportement est dû à la forte agitation thermique qui rend le MWCNT très actif et impose donc un allongement aux approches des trois nanocomposites à celui du MWCNT [55].

De plus, les variations de $\Delta L/L_0$ obtenues sont conformes en ordre de grandeur à celles de Kim et al. [414].

- Coefficient de dilatation thermique α

Pour étudier en profondeur le comportement thermique des nanocomposites FeCu remplis, les coefficients de dilatation thermique sont tracés sur la figure V.25 en fonction de l'évolution de la température. Le premier aperçu des résultats de l'étude dilatométrique révèle le rôle important de l'incorporation de MWCNT dans les matrices métalliques FeCu.

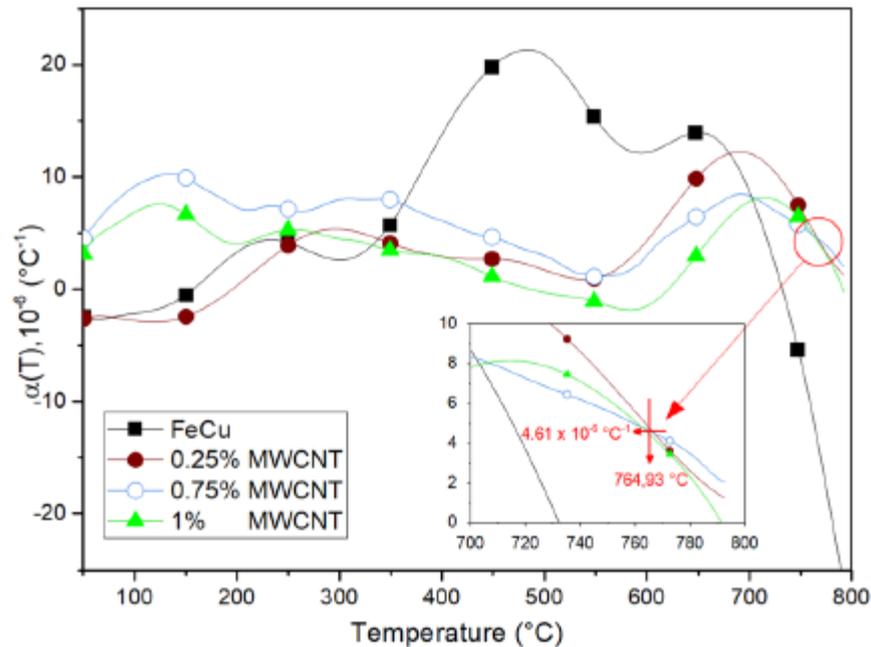


Figure V.25. Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour les échantillons étudiés.

Les interactions entre la matrice FeCu et les MWCNT sont responsables du changement significatif du coefficient de dilatation thermique. En fait, à basses températures, les coefficients de dilatation thermique de la matrice FeCu et FeCu/0,25% MWCNT ont la même forme et se chevauchent. Ce comportement peut être lié à deux facteurs: la faible quantité de MWCNT et la faible agitation thermique due à sa dispersion dans la matrice.

A partir de 350 °C, l'écart dilatométrique augmente avec l'augmentation de la température. L'effet du MWCNT devient perceptible et l'expansion du FeCu/0,25% MWCNT est similaire aux deux autres. Cependant, l'allongement de FeCu/0,25% MWCNT ($\alpha_{0,25\%}$) reste plus élevé que les deux autres. Probablement, la petite quantité de

MWCNT (0,25%) joue un rôle moins important. Aux basses températures, elle est inférieure à $\alpha_{0,75\%}$ et $\alpha_{1\%}$. A partir de 250 °C, le coefficient de dilatation thermique reste un intermédiaire.

Au-delà de 550 °C, elle augmente par rapport aux deux autres à 700 °C. Probablement, les interactions dans les nanomatériaux chargés sont très fortes qu'elles impliquent une faible expansion. Pour une large plage de température, on constate que la concentration de 1% MWCNT est à l'origine du faible coefficient de dilatation thermique.

Ce comportement est confirmé par la bonne tenue mécanique du même nanocomposite [406].

Selon l'étude spectroscopique Raman, FeCu/1% MWCNT contient le moins de défauts, ce qui signifie que les MWCNT sont dans un état ordonné. De plus, la diffraction des rayons X a montré que le même nanocomposite a la structure la plus raffinée. Ces résultats sont conformes à ceux des tests dilatométriques.

Concernant le nanocomposite FeCu/0,25% MWCNT, il contient plus de défauts que celui constaté pour le FeCu/0,75% MWCNT. Ainsi, l'ordre est plus élevé en FeCu/0,75% MWCNT. Cet état est vérifié au stade de la dilatométrie ($\alpha_{0,75\%}$ se dilate moins que $\alpha_{0,25\%}$). Cela confirme une fois de plus qu'une bonne dispersion des MWCNT est une condition essentielle et nécessaire pour obtenir des matériaux à allongements réduits leur permettant d'être utilisés dans les différents secteurs tels que la médecine ou l'espace.

A partir de 750 °C, les trois courbes se rejoignent puis se coupent. À l'intersection, le comportement dilatométrique est le même pour les trois échantillons. L'intersection correspond à un point critique où la concentration de MWCNT n'a aucun effet sur les nanocomposites FeCu/MWCNT. Ce point est atteint à une température de 765 °C avec un coefficient de dilatation thermique de $4,62 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$. Cela signifie qu'il n'y a pas d'influence sur l'expansion et seul le contenu MWCNT joue un rôle essentiel. Cela peut signifier qu'une agitation thermique intense est responsable de la bonne dispersion du MWCNT. De plus, cela prouve que la teneur en MWCNT régit l'expansion et rend le coefficient d'expansion des trois nanomatériaux égal à celui du MWCNT lui-même.

Nous avons constaté que lorsque la température augmente, les trois coefficients se croisent à 765 °C. Cette intersection a montré que les matériaux étudiés subissent la

même expansion. Par conséquent, l'effet des quantités de MWCNT devient insignifiant. Cela peut être lié à l'agitation thermique responsable de la distribution du MWCNT.

Ces résultats sont en bon accord avec divers modèles de la littérature [415,416] qui prédisaient que les interfaces métal – NTC limitent efficacement l'expansion thermique de la matrice métallique. De plus, les trois courbes contenant différentes concentrations de MWCNT changent de forme en fonction de la plage de température. Ils contiennent des anomalies dilatométriques. Le premier, situé à environ 100 °C dans les échantillons les plus chargés, est probablement dû à l'évaporation de l'eau du MWCNT [417]. L'absence de cette anomalie dans FeCu/0,25% MWCNT fait référence à la faible concentration de MWCNT (trois à quatre fois plus faible).

L'anomalie significative survenant dans la large plage de températures de 500 à 700 °C correspond à la phase allotropique α -Fe. Cette transition apparaît à l'avance dans la matrice FeCu. Ce retard dans les trois nanocomposites est probablement dû aux fortes interactions et donc au renforcement des liaisons provoquées par l'addition de MWCNT.

Aux températures élevées, l'oxydation devient prédominante. Il est clairement observé que l'incorporation de MWCNT dans FeCu conduit à des fortes diminutions du coefficient α [418]. Cette baisse drastique du coefficient de dilatation peut avoir plusieurs raisons. Elle peut s'expliquer par la présence d'oxyde de fer selon le schéma M – O – NTC [419,420] et de carbure de fer [421], qui se forment au niveau des articulations. Les deux ont des coefficients de dilatation relativement faibles; ce phénomène bloque l'expansion de la matrice. En raison de la très faible propriété thermique intrinsèque, le coefficient de dilatation thermique du MWCNT est presque nul ($\alpha \approx 0$). La réduction de coefficient de dilatation thermique (α) peut être corrélée avec la forte adhérence interfaciale du MWCNT et de la matrice.

Selon Ashby [422], le coefficient de dilatation thermique est presque inversement proportionnel au module de Young. Ainsi, l'amélioration des propriétés mécaniques (blocage du mouvement de dislocations, affinement de la structure dû aux différents traitements thermiques [55,409]) conduit directement à une très faible dilatation thermique.

(2) La DSC

L'analyse calorimétrique est présentée sur la figure V.26.

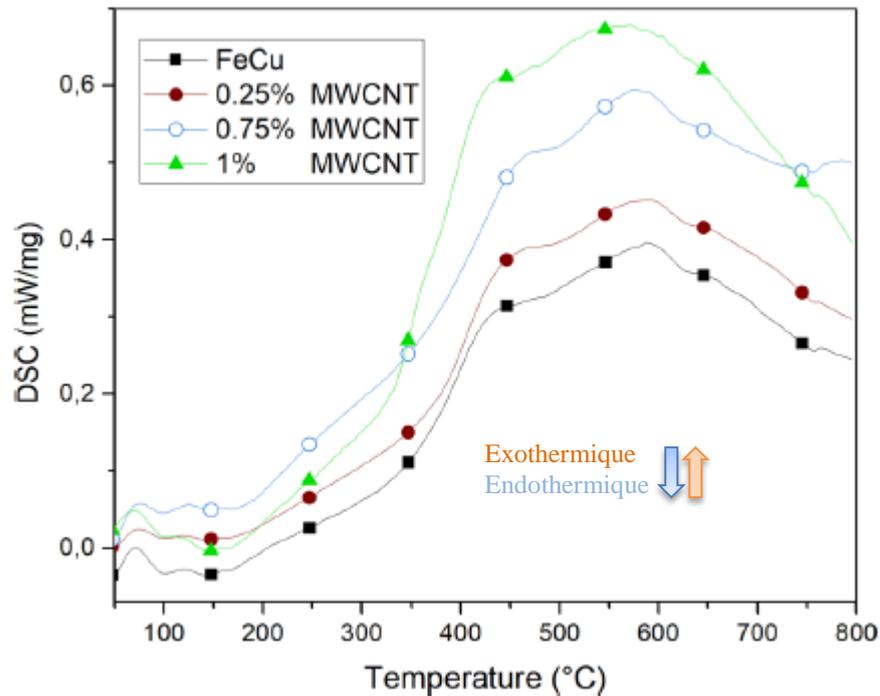


Figure V.26. Diagrammes DSC de FeCu, FeCu/0,25% MWCNT, FeCu/0,75% MWCNT et FeCu/1% MWCNT échantillon avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min

Les courbes représentant les capacités calorifiques des échantillons étudiés en fonction de la température sont d'apparence similaire. Cela peut être lié à la présence d'un mécanisme unique régissant le transfert de chaleur. Ils ont la même tendance, et chacun a un pic exothermique intense, identique à ceux du FeCu et du fer [423]. Ainsi, son origine est liée à la matrice de fer.

L'anomalie s'étend à températures supérieures à 350 °C (400–750 °C). Dans cette plage de température, le fer est en phase allotrope α -Fe. Cela en déduit que la transition dans les nanocomposites, quelle que soit la concentration en MWCNT, est de type α -Fe. L'intensité de l'anomalie calorimétrique de FeCu/0,25% MWCNT est légèrement supérieure à celle de FeCu.

Concernant le nanocomposite FeCu/0,75% MWCNT, l'intensité de l'anomalie calorimétrique est significativement plus élevée que les deux autres. FeCu/1% MWCNT a le DSC le plus intense. Cela en déduit que la transition en FeCu/1% MWCNT nécessite un apport énergétique important. Ce comportement est lié à la faible dilatation thermique, qui fournit des informations sur le renforcement des liaisons interatomiques induisant de fortes interactions. Cette condition confirme que le FeCu/1% MWCNT a une bonne

stabilité par rapport aux trois autres nanocomposites. A 550 ° C, les pics maximaux ont les rapports suivants: $I^{0,75\%}/I^{1\%} = 68\%$ et $I^{0,25\%}/I^{1\%} = 55\%$. Cela confirme que l'intensité du pic est variable. Il change en fonction de la concentration, des interactions et de la dispersion du MWCNT. Elle peut également être fonction de la taille des grains.

Le raffinement des cristallites, l'inhomogénéité des particules et des grains peuvent contribuer à l'augmentation de l'énergie de surface, ce qui active la diffusion des atomes en affectant les processus de transition de phase, une fois libérés lors du chauffage. Dans la recherche documentaire, nous avons trouvé un manque d'études calorimétriques sur ce type de nanocomposites.

(3) Analyse thermogravimétrique

La figure V.27 montre la TG de nos échantillons.

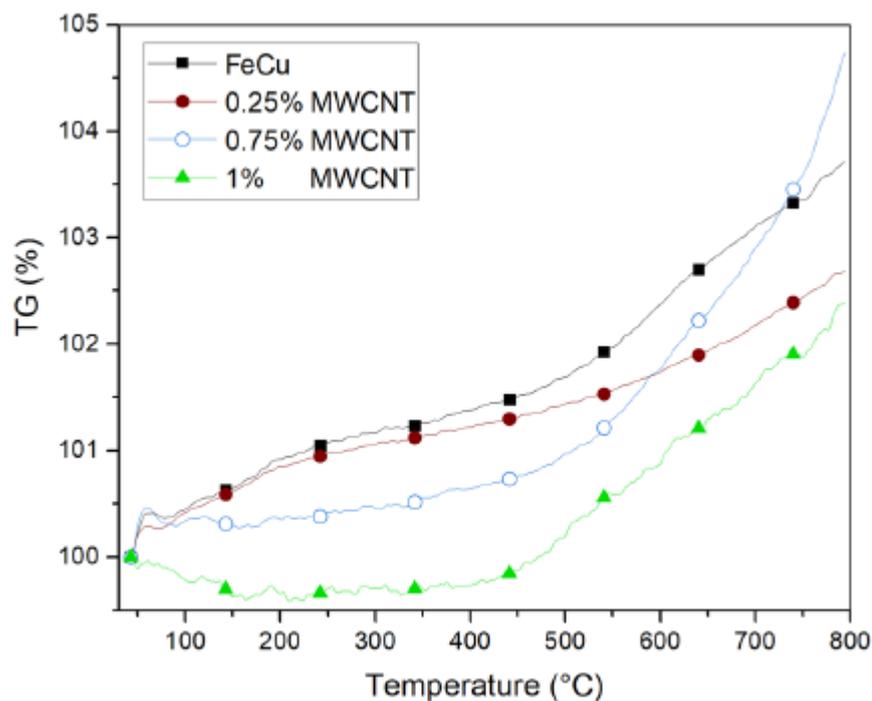


Figure V.27. la thermogravimétrie des échantillons FeCu, FeCu/0,25% MWCNT, FeCu/0,75% MWCNT et FeCu/1% MWCNT, avec un taux de chaleur de 10 °C/min.

On remarque que les courbes TG se comportent différemment selon la plage de température. De la température ambiante à 450 ° C, les TG de FeCu et FeCu/0,25% MWCNT sont identiques et se chevauchent. A partir de 500 ° C, les différences entre les courbes augmentent avec des vitesses différentes.

L'effet de la teneur en MWCNT devient significatif et ils protègent bien le nanocomposite FeCu/0,25% MWCNT de la perte de poids par rapport à la matrice.

Aux basses températures, le TG de FeCu/0,75% MWCNT est faible avant celui de la matrice et de FeCu/0,25% MWCNT. Au-delà de 500 °C, la courbe change de pente. Ce changement soudain est lié au phénomène d'oxydation. Quant au TG de FeCu/1% MWCNT, il est inférieur aux trois autres sur toute la plage de température.

Pour les premières températures (30–400 °C), il s'agit pratiquement d'un segment rectiligne. La TG reste constante. Ce comportement peut être lié à la permanence du matériau en raison d'une distribution homogène de MWCNT [424].

Dans la deuxième plage de températures, 450–800 °C, elle reste la plus basse et la courbe est une ligne droite avec une légère pente. Cela signifie que la concentration de 1% MWCNT joue un rôle protecteur et minimise l'effet de l'oxydation. Cette quantité introduite est donc à l'origine d'une stabilité importante, qui peut être liée aux fortes interactions, et à la faible dilatation thermique de FeCu1% MWCNT. Aux températures élevées, il y a une augmentation du TG pour tous les échantillons étudiés. Elle est liée à la présence d'oxygène, donc au phénomène d'oxydation entraînant une surcharge pondérale.

Les multiples expériences utilisées pour réaliser ces travaux sont complémentaires et ont permis de conclure que les propriétés thermostructurales des nanocomposites à base de FeCu ont été améliorées. Ces résultats concordent avec les travaux effectués sur les mêmes échantillons où les auteurs ont montré que les caractéristiques mécaniques se sont améliorées. C'est à cause de la forte densité de dislocations dont la mobilité a été bloquée par les joints de grains qui se sont multipliés fortement lors des traitements thermomécaniques [417]. La faible expansion et le module d'Young élevé, deux quantités inversement proportionnelles, confirment les changements positifs dans les propriétés thermomécaniques de la matrice FeCu contenant du MWCNT.

V. 3. Conclusion

- Pour les Composites luminescents à base de cellulose microcristalline, les échantillons sont synthétisés par pressage à froid. La cellulose microcristalline (MCC) est la matrice et les composés d'oxyde complexes AgNO_3 , $\text{LaVO}_4 \cdot \text{Sm}$, Eu et $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)$ (MoO_4):Eu sont des charges. Le matériau ainsi obtenu a une structure céramique formée par des plaques MCC et des grains d'oxyde. Des

techniques de caractérisations thermiques et structurales ont été utilisées. La photoluminescence intense a été réalisée dans le visible.

- Pour les nanocomposites ciment portland/NTC, les deux échantillons ont subi des caractérisations thermophysiques pour étudier l'effet de l'addition de nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) sur les propriétés thermodynamiques et structurales des échantillons élaborés.
- Concernant les nanocomposites FeCu/NTC, des caractérisations thermiques et structurales ont été réalisées. Les procédures expérimentales visaient à étudier l'effet de la concentration en MWCNT sur les propriétés des nanocomposites à base de FeCu, qui sont d'une grande contribution dans le domaine des nanotechnologies. À cet effet, quatre nanocomposites à base de FeCu contenant différentes concentrations de MWCNT (FeCu/0% MWCNT, FeCu/0.25% MWCNT, FeCu/0.75% MWCNT et FeCu/1% MWCNT) ont été synthétisés mécaniquement par un procédé de broyage à boulets à haute énergie.

CONCLUSION

GENERALE

VI. CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail est l'étude des caractéristiques physiques, thermiques et structurales d'une classe de nanocomposites.

Nous avons étudié les caractéristiques des matériaux luminescents à base de cellulose microcristalline (MCC) et contenant des terres rares.

Afin de mettre en évidence le rôle des nanotubes de carbone multiparois dans l'amélioration des propriétés physiques des matériaux, plusieurs techniques thermodynamiques et structurales ont été faites.

Les résultats obtenus fournissent des informations très importantes ;

- Pour les composites luminescents à base de cellulose microcristalline (MCC) ;
 - Plusieurs séries (A, B, C et D) d'échantillons ont été étudiées. Les poudres de mélanges de toutes les séries ont été compressées sous la forme d'un disque de diamètre de ~ 10 mm et d'une épaisseur de ~ 1 mm. Les séries A et B ont été obtenus à une pression de $1,8 \times 10^4$ KPa/m², et les séries C et D sous une pression de 580 kPa/m². Les échantillons constitués de MCC dispersés qui ne contiennent pas d'oxyde sont désignés O/0, et tous les autres: D/Nom de l'oxyde approprié/Teneur en oxyde (mg).
 - Les composites sont synthétisés par pressage à froid, où la cellulose microcristalline (MCC) est une matrice et les composés d'oxyde complexes AgNO₃, LaVO₄:Sm, Eu et K₂Bi (PO₄) (MoO₄):Eu sont les charges. Le matériau ainsi obtenu a une structure céramique formée par des plaques MCC et des grains d'oxyde.
 - Une vaste gamme de méthodes de contrôle à l'état solide non destructives a été utilisée, l'analyse de diffraction des rayons X, la microscopie optique et électronique, la spectroscopie luminescente et la spectroscopie par réflexion de la lumière.
 - Les composites sont caractérisés par une photoluminescence intense en lumière visible. Le spectre se compose d'une large bande de luminescence de la matrice cellulosique et d'un ensemble de lignes étroites dû à l'émission d'ions d'éléments de terres rares: Europium (Eu³⁺) et samarium (Sm³⁺).

- Les résultats obtenus sont à la base du développement ultérieur des composites d'oxyde de cellulose étudiés en tant que transformateurs luminescents de lumière violette et bleue et ont suivi d'un nouveau type de diodes électroluminescentes de lumière blanche.

Pour les nanocomposites contenant des nanotubes de carbone ;

- Les nanocomposites ciment portland+plastifiant/MWCNT

Deux échantillons ont subi des caractérisations thermophysiques pour étudier l'effet de l'addition de nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) sur les caractéristiques thermodynamiques et structurales des échantillons élaborés.

- L'étude comparative montre que les courbes de la DSC des deux échantillons sont similaires. Les deux courbes contiennent le même nombre d'anomalies et elles apparaissent aux mêmes températures. Cela peut signifier qu'un seul mécanisme est opérationnel. L'effet de la dispersion des MWCNT joue un rôle non négligeable.
- La perte de masse de l'échantillon contenant des MWCNT est faible devant celle de la matrice. Cela implique que, les MWCNT stabilisent mieux la matrice. Ce comportement a été observé dans des matrices métalliques et polymères dans lesquelles ont été ajoutés des nanotubes de carbone multiparois.
- Suivant la direction y, l'agglomération des MWCNT bloque la dilatation de la matrice ce qui peut conduire à une contraction et une occupation des différents types de défauts. Apparemment, la contribution des MWCNT n'affecte pas les caractéristiques structurales du matériau puisque nous observons des courbes similaires et superposables contenant les mêmes anomalies sauf que leurs intensités sont différentes. Cela suppose que ce sont les mêmes mécanismes qui interagissent dans les deux échantillons.
- Selon les trois directions, les courbes dilatométriques ont des comportements similaires et des formes comparables. Tous les pics apparaissent aux mêmes températures sauf que leur intensité diffère d'une direction à une autre. Cela signifie qu'il y a une anisotropie. Concernant l'origine des différentes anomalies observées sur les courbes dilatométriques quel que soit la direction de mesure, elle ne peut être liée qu'à la déshydratation des groupes ; l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), le monosulfo-aluminate de calcium ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la déshydroxylation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la

déshydratation de CH ou la déshydratation de $C_{12}A_7H$ présents dans la matrice et le nanocomposite.

- Les spectres de la DRX montrent que les pics caractéristiques sont pratiquement dans les mêmes angles, mais il y a une augmentation remarquable de l'intensité dans les pics pour l'échantillon 2. Cette augmentation pourrait être liée à l'augmentation du degré de cristallinité du CH formé et/ou à l'augmentation du taux de sa formation [404]. Alors que l'ajout des MWCNT augmente le degré de cristallinité de notre nanocomposite.
- **Les nanocomposites FeCu/MWCNT**
 - Des nouveaux nanocomposites à base de FeCu renforcés par des nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) ont été étudiés. Les procédures expérimentales visaient à étudier l'effet de la concentration en MWCNT sur les propriétés thermomécaniques et structurales des nanocomposites à base de FeC, qui sont d'une grande contribution dans le domaine des nanotechnologies. À cet effet, quatre nanocomposites à base de FeCu contenant différentes concentrations de MWCNT (FeCu/0% MWCNT, FeCu/0.25% MWCNT, FeCu/0.75% MWCNT et FeCu/1% MWCNT) ont été synthétisés mécaniquement par un procédé de broyage à boulets à haute énergie, puis ils ont subis des caractérisations mécaniques, thermiques et structurales.
 - La caractérisation a été réalisée en utilisant des techniques thermodynamiques et structurales (dilatométrie, DRX, spectrométrie Raman (SERS), DSC, TG). Les analyses expérimentales ont mis en évidence le rôle important de l'incorporation de MWCNT dans les matrices métalliques FeCu. Ces expériences ont conduit aux conclusions suivantes:
 - Les résultats de la dilatométrie ont montré que l'échantillon le plus chargé avait les meilleures caractéristiques dilatométriques, ce qui a été confirmé par l'analyse spectroscopique Raman.
 - La diffraction des rayons X a montré que les tailles des cristallites varient de 26 nm à 84 nm et les contraintes sont négligeables. L'échantillon FeCu/1% MWCNT avait le meilleur raffinement.
 - La caractérisation SERS a révélé que la concentration de 1% de MWCNT est à l'origine de la distribution homogène de MWCNT. L'ordre de MWCNT en FeCu/1% MWCNT est élevé par rapport aux autres nanomatériaux. De plus, le rapport I_D/I_G a diminué avec l'augmentation de la concentration en MWCNT.

- La diminution du rapport I_D/I_G , constatée dans les résultats SERS, est conforme au comportement dilatométrique obtenu, où l'expansion augmente avec la diminution de la concentration en MWCNT.
- La détermination de la variation relative de longueur des trois nanomatériaux a révélé une diminution de l'allongement par rapport aux matériaux conventionnels. L'introduction de 1% MWCNT est la cause de la plus faible expansion. Cette concentration en MWCNT a entraîné une bonne dispersion du MWCNT et une faible concentration de défauts.
- Aux basses températures, les courbes TG sont des segments presque droits. Lorsque la température augmente, le TG augmente légèrement. Au contraire, à des températures élevées, l'effet de l'oxydation dépend de la concentration de MWCNT.
- L'influence de l'oxygène sur le nanomatériau FeCu/1% MWCNT est la plus faible par rapport aux autres concentrations de MWCNT. Le même nanomatériau a la TG la plus basse sur toute la plage de température, ce qui confirme sa stabilité.
- Les résultats du DSC ont montré la même observation que celle de l'analyse TG.

Références

bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. Roy, R.A. Roy, D.M. Roy, Alternative perspectives on “quasi-crystallinity”: Non-uniformity and nanocomposites, *Mater. Lett.* 4 (1986) 323–328. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(86\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0167-577X(86)90063-7).
- [2] D. Schmidt, D. Shah, E.P. Giannelis, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 205–212. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00049-9).
- [3] H. Gleiter, Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives, *Nanostructured Mater.* 1 (1992) 1–19. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(92\)90045-Y](https://doi.org/10.1016/0965-9773(92)90045-Y).
- [4] T. Braun, A. Schubert, Z. Sindelys, Nanoscience and nanotechnology on the balance, *Scientometrics.* 38 (1997) 321–325.
- [5] O. Kamigaito, What Can Be Improved by Nanometer Composites?, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 38 (1991) 315–321. <https://doi.org/10.2497/jjspm.38.315>.
- [6] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [7] M.J. Biercuk, M.C. Llaguno, M. Radosavljevic, J.K. Hyun, A.T. Johnson, J.E. Fischer, Carbon nanotube composites for thermal management, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2767–2769. <https://doi.org/10.1063/1.1469696>.
- [8] Z. Ounaies, C. Park, K.E. Wise, E.J. Siochi, J.S. Harrison, Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1637–1646. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00067-8).
- [9] M.C. Weisenberger, E.A. Grulke, D. Jacques, T. Rantell, R. Andrews, Enhanced mechanical properties of polyacrylonitrile/multiwall carbon nanotube composite fibers, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2003) 535–539. <https://doi.org/10.1166/jnn.2003.239>.
- [10] A.B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman, Super-tough carbon-nanotube fibres - These extraordinary composite fibres can be woven into electronic textiles., *Nature.* 423 (2003) 703.
- [11] Y.H. Choa, J.K. Yang, B.H. Kim, Y.K. Jeong, J.S. Lee, T. Nakayama, T. Sekino, K. Niihara, Preparation and characterization of metal/ceramic nanoporous nanocomposite powders, in: *J. Magn. Magn. Mater.*, North-Holland, 2003: pp. 12–19. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00450-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00450-5).
- [12] R. Andrews, M.C. Weisenberger, Carbon nanotube polymer composites, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2003.10.006>.
- [13] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 28 (2000) 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7).
- [14] R. Gangopadhyay, A. De, Conducting polymer nanocomposites: A brief overview, *Chem. Mater.* 12 (2000) 608–622. <https://doi.org/10.1021/cm990537f>.
- [15] S.S. Ray, M. Bousmina, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 962–1079. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>.
- [16] J.K. Pandey, A.P. Kumar, M. Misra, A.K. Mohanty, L.T. Drzal, R.P. Singh, Recent advances in biodegradable nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 497–526. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.111>.
- [17] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899–1912. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X).
- [18] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics; dielectric constant and dielectric loss.*, Clarendon Press, Oxford, 1958.
- [19] N.E. El Bounia, P.M. Piccione, Rheological and Electrical Properties of PVDF Composites Based on Carbon Black and Carbon Nanotubes Synergy, *J. Polym. Eng.* 28 (2008) 141–154. <https://doi.org/10.1515/POLYENG.2008.28.3.141>.

- [20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature*. 318 (1985) 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [21] A.C. Brosse, Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide : relation morphologie-propriétés électriques, 2009.
- [22] B. PF, Microstructural design of toughened ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 255–269.
- [23] F.F. Lange, Effect of microstructure on strength of Si3N4-sic composite system, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 445–450.
- [24] S. Hamamda, T. Dorbani, S. Revo, Y. Naoui, M. Bouleklab, A. Djarri, XLVII International Conference “Advanced Problems in Mechanics,” in: OXIDE DILATOMETRY Contain. Therm. Expand. Graph., St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia, 2019: p. 43.
- [25] H. Awaji, S.M. Choi, E. Yagi, Mechanisms of toughening and strengthening in ceramic-based nanocomposites, *Mech. Mater.* 34 (2002) 411–422.
- [26] A. Nakahira, K. Niihara, Structural ceramics-ceramic nanocomposites by sintering method: roles of nano-size particles, *J. Ceram. Soc. Japan*. 100 (1992) 448–453.
- [27] L.P. Ferroni, G. Pezzotti, T. Isshiki, H.J. Kleebe, Determination of amorphous interfacial phases in Al2O3/SiC nanocomposites by computer-aided high-resolution electron microscopy, *Acta Mater.* 49 (2001) 2109–2113.
- [28] J. She, T. Inoue, M. Suzuki, S. Sodeoka, K. Ueno, Mechanical properties and fracture behavior of fibrous Al₂O₃/SiC ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1877–1881.
- [29] S.C. Tjong, G.S. Wang, High-cycle fatigue properties of Al-based composites reinforced with in situ TiB₂ and Al₂O₃ particulates, *Mater. Sci. Eng. A*. 386 (2004) 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.021>.
- [30] Y. Naoui, S. Revo, M. Sahli, T. Dorbani, S. Hamamda, Modern problems of condensed matter Vth International conference, in: Influ. Therm. Expand. Graph. Thermostructural Prop. Polytetrafluoroethylene, Taras Shevchenko Kyiv National University- The scientific and training center “Physical and Chemical Material Science,” Kyiv, Ukraine, 2018: p. 20.
- [31] H. Fischer, Polymer nanocomposites : from fundamental research to specific applications, 23 (2003) 763–772. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.148>.
- [32] A.A. Athawale, S. V. Bhagwat, P.P. Katre, A.J. Chandwadkar, P. Karandikar, Aniline as a stabilizer for metal nanoparticles, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3889–3894. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00235-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00235-0).
- [33] J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasiuk, Experimental trends in polymer nanocomposites - A review, *Mater. Sci. Eng. A*. 393 (2005) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.044>.
- [34] C.M. Thompson, H.M. Herring, T.S. Gates, J.W. Connell, Preparation and characterization of metal oxide/polyimide nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1591–1598. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00062-9).
- [35] L. Meda, G. Marra, L. Galfetti, S. Inchingalo, F. Severini, L. De Luca, Nano-composites for rocket solid propellants, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 769–773. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.10.016>.
- [36] V.K. Gupta, N.B. Pangannaya, Carbon nanotubes: Bibliometric analysis of patents, *World Pat. Inf.* 22 (2000) 185–189. [https://doi.org/10.1016/S0172-2190\(00\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0172-2190(00)00040-5).
- [37] M. Ogawa, K. Kuroda, Preparation of inorganic–organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 2593–2618. <https://doi.org/10.1246/bcsj.70.2593>.
- [38] M.W. Noh, D.C. Lee, Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization, *Polym. Bull.* 42 (1999) 619–626. <https://doi.org/10.1007/s002890050510>.
- [39] T. Belin, F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: A review, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 119 (2005) 105–118. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>.
- [40] E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke, Carbon nanofibers for composite applications, in: *Carbon N. Y.*, 2004: pp. 1153–1158.

- <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.043>.
- [41] S. Ananthakumar, K. Prabhakaran, U.S. Hareesh, P. Manohar, K.G.K. Warriar, Gel casting process for Al₂O₃–SiC nanocomposites and its creep characteristics, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 151–157.
- [42] K. V Baiju, C.P. Siby, K. Rajesh, P.K. Pillai, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, W. Wunderlich, An aqueous sol–gel route to synthesize nanosized lanthana-doped titania having an increased anatase phase stability for photocatalytic application, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 123–127.
- [43] W. Wunderlich, P. Padmaja, K.G.K. Warriar, TEM characterization of sol-gel-processed alumina–silica and alumina–titania nano-hybrid oxide catalysts, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 313–317.
- [44] G. Ennas, A. Mei, A. Musinu, G. Piccaluga, G. Pinna, S. Solinas, Sol–gel preparation and characterization of Ni–SiO₂ nanocomposites, *J. Non. Cryst. Solids.* 232 (1998) 587–593.
- [45] C. Sealy, Stronger by a hair - composites: glassy route to ultrahard ceramics: composites: uncommon behavior in ceramic composites: composites, *Mater. Today.* 7 (2004) 15. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(04\)00437-7](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(04)00437-7).
- [46] X. Wang, N.P. Padture, H. Tanaka, Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites, *Nat. Mater.* 3 (2004) 539–544.
- [47] A. Contreras, V.H. Lopez, E. Bedolla, Mg/TiC composites manufactured by pressureless melt infiltration, *Scr. Mater.* 51 (2004) 249–253.
- [48] J. Bae, J. Jang, S. Yoon, Cure Behavior of the Liquid-Crystalline Epoxy/Carbon Nanotube System and the Effect of Surface Treatment of Carbon Fillers on Cure Reaction, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 2196–2204.
- [49] D.E. Alman, J.W. Newkirk, *Powder Metallurgy Alloys and Particulate Materials for Industrial Applications*, (2000).
- [50] V. Bhattacharya, K. Chattopadhyay, Microstructure and wear behaviour of aluminium alloys containing embedded nanoscaled lead dispersoids, *Acta Mater.* 52 (2004) 2293–2304.
- [51] D.J. Branagan, Y. Tang, Developing extreme hardness (> 15 GPa) in iron based nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 33 (2002) 855–859.
- [52] R.M. Sundaram, A. Sekiguchi, M. Sekiya, T. Yamada, K. Hata, Copper/carbon nanotube composites: research trends and outlook, *R. Soc. Open Sci.* 5 (2018) 180814. <https://doi.org/10.1098/rsos.180814>.
- [53] W.X. Chen, J.P. Tu, L.Y. Wang, H.Y. Gan, Z.D. Xu, X.B. Zhang, Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 215–222. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00265-8).
- [54] Y. Naoui, A. Settari, K. Chetehouna, M.C. Bouleklab, S. Revo, S. Hamamda, Effect of multiwall carbon nanotube (MWCNT) content on thermal and structural properties enhancement of FeCu–MWCNT nanocomposites synthesized by high-energy ball milling, *Appl. Phys. A.* 126 (2020) 283. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03474-w>.
- [55] S. Hamamda, A. Jari, S. Revo, K. Ivanenko, Y. Jari, T. Avramenko, Thermal Analysis of Copper-Titanium-Multiwall Carbon Nanotube Composites, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 251. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2025-9>.
- [56] W.X. Chen, J.Y. Lee, Z. Liu, Electrochemical lithiation and de-lithiation of carbon nanotube-Sn₂Sb nanocomposites, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 260–265.
- [57] S. Revo, S. Hamamda, K. Ivanenko, O. Boshko, A. Djarri, A. Boubertakh, Thermal analysis of Al+0.1% CNT ribbon, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 170. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0878-3>.
- [58] M.C. Bouleklab, S. Hamamda, Y. Naoui, V. Boyko, T. Avramenko, K. Ivanenko, S. Revo, S. Nedilko, V.I. Sheludko, Thermal expansion of the iron – copper composites incorporated with carbon nanotubes, *Energy Autom.* (2019). <http://journals.nubip.edu.ua/index.php/Energiya/article/view/13415>.
- [59] C. Aymonier, D. Bortzmeyer, R. Thomann, R. Mülhaupt, Poly (methyl methacrylate)/palladium nanocomposites: synthesis and characterization of the morphological, thermomechanical, and thermal properties, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4874–4878.

- [60] V.M.F. Evora, A. Shukla, Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A.* 361 (2003) 358–366.
- [61] Y. Naoui, I. Zerrouk, A. Zahaf, S. Revo, A. Boubertakh, S. Hamamda, XLIII International Conference “Advanced Problems in Mechanics,”: Therm. Expans. Coeff. Polyethyl. Contain. Nanotub. Carbon, St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia, 2015: pp. 66–67.
- [62] F. Lozovyi, K. Ivanenko, S. Nedilko, S. Revo, S. Hamamda, Thermal analysis of polyethylene + X% carbon nanotubes, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 97. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1315-y>.
- [63] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, R. Yokota, Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 35 (2004) 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.003>.
- [64] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates, *Macromolecules.* 30 (1997) 7990–7999.
- [65] F. Wypych, K.G. Satyanarayana, Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 532–543.
- [66] W.P. Tai, Y.S. Kim, J.G. Kim, Fabrication and magnetic properties of Al₂O₃/Co nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 396–400.
- [67] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, K. Bartz, M. Heintz, V. Huch, Synthesis of a NdAlO₃/Al₂O₃ Ceramic– Ceramic Composite by Single-Source Precursor CVD, *Chem. Mater.* 12 (2000) 271–274.
- [68] M. Veith, S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, S. Hufner, M.H. Jilavi, Single-Step Preparation of Oxide– Oxide Nanocomposites: Chemical Vapor Synthesis of LnAlO₃/Al₂O₃ (Ln= Pr, Nd) Thin Films, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4041–4052.
- [69] A. Bafna, G. Beaucage, F. Mirabella, S. Mehta, 3D hierarchical orientation in polymer–clay nanocomposite films, *Polymer (Guildf).* 44 (2003) 1103–1115.
- [70] A. Haque, A. Ramasetty, Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites, *Compos. Struct.* 71 (2005) 68–77.
- [71] C.C. Anya, Microstructural nature of strengthening and toughening in Al₂O₃-SiC (p) nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 5557–5567.
- [72] S. Bajwa, W.M. Rainforth, W.E. Lee, Sliding wear behaviour of SiC–Al₂O₃ nanocomposites, *Wear.* 259 (2005) 553–561.
- [73] H. Mabuchi, H. Tsuda, T. Ohtsuka, T. Matsui, K. Morii, In-situ synthesis of Si₃N₄-SiC composites by reactive hot-pressing, *High Temp. High Press.* 31 (1999) 499–506.
- [74] A. Sawaguchi, K. Toda, K. Niihara, Mechanical and electrical properties of silicon nitride–silicon carbide nanocomposite material, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1142–1144.
- [75] Y. Suzuki, T. Sekino, K. Niihara, Effects of ZrO₂ addition on microstructure and mechanical properties of MoSi₂, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 69–74.
- [76] G. Sasaki, T. Suga, T. Yanai, K. Suganuma, K. Niihara, Microstructure of B₄C/TiB₂ composite fabricated by reaction sintering of B₄C and TiC, *J. Ceram. Soc. Japan.* 102 (1994) 321–325.
- [77] Y. Sakka, D.D. Bidinger, I.A. Aksay, Processing of Silicon Carbide-Mullite-Alumina Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 479–486.
- [78] Q.L. Ge, T.C. Lei, Y. Zhou, Microstructure and mechanical properties of hot pressed Al₂O₃-ZrO₂ ceramics prepared from ultrafine powders, *Mater. Sci. Technol.* 7 (1991) 490–494.
- [79] M. Nawa, T. Sekino, K. Niihara, Fabrication and mechanical behaviour of Al₂O₃/Mo nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 3185–3192.
- [80] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, S. Hufner, M.H. Jilavi, Structural and optical properties of NdAlO₃ nanocrystals embedded in an Al₂O₃ matrix, *Chem. Mater.* 14 (2002) 568–582.
- [81] A.W. Weimer, R.K. Bordia, Processing and properties of nanophase SiC/Si₃N₄ composites, *Processing.* 30 (1999) 647–655.
- [82] G.J. Li, X.X. Huang, J.K. Guo, Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/Ni nanocomposites by a chemical method, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1591–1600.

- [83] L. Jiang, L. Gao, Carbon nanotubes– magnetite nanocomposites from solvothermal processes: formation, characterization, and enhanced electrical properties, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2848–2853.
- [84] A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, Carbon nanotubes–Fe–alumina nanocomposites. Part I: influence of the Fe content on the synthesis of powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1995–2004. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00141-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00141-1).
- [85] G.D. Zhan, J.D. Kuntz, J. Wan, A.K. Mukherjee, Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, *Nat. Mater.* 2 (2003) 38–42. <https://doi.org/10.1038/nmat793>.
- [86] W. Chen, J. Zhang, W. Cai, Sonochemical preparation of Au, Ag, Pd/SiO₂ mesoporous nanocomposites, *Scr. Mater.* 48 (2003) 1061–1066.
- [87] S.T. Aruna, K.S. Rajam, Synthesis, characterisation and properties of Ni / PSZ and Ni / YSZ nanocomposites, 48 (2002) 507–512.
- [88] X. Li, Y. Yang, X. Cheng, Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3211–3212.
- [89] C. Goujon, P. Goeriot, Solid state sintering and high temperature compression properties of Al-alloy5000/AlN nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A.* 315 (2001) 180–188. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01139-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01139-X).
- [90] Y. Marchal, F. Delannay, L. Froyen, The essential work of fracture as a means for characterizing the influence of particle size and volume fraction on the fracture toughness of plates of Al/SiC composites, *Scr. Mater.* 35 (1996).
- [91] W.X. Chen, J.Y. Lee, Z. Liu, The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb_{0.5} as Li-ion battery anodes, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 959–966.
- [92] D.Y. Ying, D.L. Zhang, Processing of Cu–Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling, *Mater. Sci. Eng. A.* 286 (2000) 152–156.
- [93] B. Majumdar, M. Manivel Raja, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, Structural and magnetic investigations on the metastable phases of the mechanically alloyed Fe-Cu system, *J. Alloys Compd.* 248 (1997) 192–200. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02422-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02422-X).
- [94] H. Liu, L. Wang, A. Wang, T. Lou, B. Ding, Z. Hu, Study of SiC/Al nanocomposites under high pressure, *Nanostructured Mater.* 9 (1997) 225–228.
- [95] B. Venkatraman, G. Sundararajan, The sliding wear behaviour of Al-SiC particulate composites Macrobehaviour, *Acta Mater.* 44 (1996) 451–460.
- [96] M.S. El-Eskandarany, Mechanical solid state mixing for synthesizing of SiCp/Al nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 279 (1998) 263–271.
- [97] J. Liang, H. Li, L. Qi, W. Tian, X. Li, X. Chao, J. Wei, Fabrication and mechanical properties of CNTs/Mg composites prepared by combining friction stir processing and ultrasonic assisted extrusion, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.009>.
- [98] W. Zhou, T. Yamaguchi, K. Kikuchi, N. Nomura, A. Kawasaki, Effectively enhanced load transfer by interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube reinforced Al matrix composites, *Acta Mater.* 125 (2017) 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.022>.
- [99] T. Dorbani, S. Revo, Y. Naoui, S. Hamamda, Modern problems of condensed matter Vth International conference, in: *Coeff. Therm. Expans. Nanocomposite Al+0,25%CNT*, Taras Shevchenko Kyiv National University- The scientific and training center “Physical and Chemical Material Science,” Kyiv, Ukraine, 2018: p. 19.
- [100] G.H. Michler, F.J. Balta-Calleja, *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*, CRC Press, 2016.
- [101] N. Herron, D.L. Thorn, Nanoparticles: Uses and relationships to molecular cluster compounds, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1173–1184. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199810\)10:15<1173::AID-ADMA1173>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199810)10:15<1173::AID-ADMA1173>3.0.CO;2-6).
- [102] L.E.I. Chen, W.J. Yang, C.Z. Yang, Preparation of nanoscale iron and Fe₃O₄ powders in a polymer matrix, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3571–3575.

- <https://doi.org/10.1023/A:1018613926326>.
- [103] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.
- [104] J. Liu, Y. Gao, F. Wang, D. Li, J. Xu, Preparation and characteristic of a new class of silica/polyimide nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3085–3088.
<https://doi.org/10.1023/A:1016002021624>.
- [105] Y. Naoui, Y. Djarri, A. Boubertakh, M. Bouleklab, T. Dorbani, S. Revo, S. Hamamda, XLVI International Conference “Advanced Problems in Mechanics,” in: *Thermodyn. STUDY NANOCELLULOSE Contain. OXIDES*, St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia, 2018: p. 68.
- [106] X. Xu, Y. Yin, X. Ge, H. Wu, Z. Zhang, γ -Radiation synthesis of poly (acrylic acid)–metal nanocomposites, *Mater. Lett.* 37 (1998) 354–358.
- [107] M.L. Di Lorenzo, M.E. Errico, M. Avella, Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 2351–2358. <https://doi.org/10.1023/A:1015358425449>.
- [108] G.T. Lu, Y. Huang, Synthesis of polymaleimide/silica nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 2305–2309. <https://doi.org/10.1023/A:1015377502251>.
- [109] S.H. Liu, X.F. Qian, J.Y. Yuan, J. Yin, R. He, Z.K. Zhu, Synthesis of monodispersed CdSe nanocrystals in poly(styrene-alt-maleic anhydride) at room temperature, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1359–1366. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00148-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00148-X).
- [110] Z.H. Mbhele, M.G. Salemane, C. Van Sittert, J.M. Nedeljković, V. Djoković, A.S. Luyt, Fabrication and characterization of silver– polyvinyl alcohol nanocomposites, *Chem. Mater.* 15 (2003) 5019–5024.
- [111] J.W. Gilman, Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 31–49.
- [112] S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material, *Nano Lett.* 2 (2002) 1093–1096.
- [113] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 11–29.
- [114] M. Biswas, S.S. Ray, Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites, in: *New Polym. Tech. Synth. Methodol.*, Springer, 2001: pp. 167–221.
- [115] A. Blumstein, Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 3 (1965) 2665–2672.
<https://doi.org/10.1002/pol.1965.100030721>.
- [116] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1694–1696. <https://doi.org/10.1021/cm00036a004>.
- [117] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes, *Adv. Polym. Sci.* 138 (1999) 108–147. https://doi.org/10.1007/3-540-69711-x_3.
- [118] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1185–1189.
- [119] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 87–92.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980103\)67:1<87::AID-APP10>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980103)67:1<87::AID-APP10>3.0.CO;2-2).
- [120] D.C. Lee, L.W. Jang, Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 1117–1122.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960815\)61:7<1117::AID-APP7>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960815)61:7<1117::AID-APP7>3.0.CO;2-P).
- [121] Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1820–

1826. <https://doi.org/10.1021/cm970784o>.
- [122] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 9929–9940. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00552-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00552-3).
- [123] A. Okada, A. Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids, *Mater. Sci. Eng. C*. 3 (1995) 109–115.
- [124] D. Tasis, *Carbon Nanotube-Polymer Composites*, The Royal Society of Chemistry, London, 2013. <https://doi.org/10.1039/9781849736817>.
- [125] S. Yellampalli, *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, InTech, Rijeka, Croatia, 2012. <https://doi.org/10.5772/979>.
- [126] I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G.R. Kasaliwal, T. Villmow, Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 4–28. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.063>.
- [127] G. Wood, E. Shaw, S. Earn, *Chemistry of the Elements*, 2nd editio, Butterworth Einmann, 1997.
- [128] J.E. Brady, J.R. Holmn, *Fundamentals of Chemistry*, 3rd editio, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [129] H.O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*, Park Ridge, 1993.
- [130] B.I. Yakobson, R.E. Smalley, Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond: Some unusual new molecules - long, hollow fibers with tantalizing electronic and mechanical properties - have joined diamonds and graphite in the carbon family, *JSTOR*, 1997.
- [131] J. Robertson, Properties of diamond-like carbon, *Surf. Coatings Technol.* 50 (1992) 185–203. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(92\)90001-Q](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90001-Q).
- [132] <Http://Cnst.Rice.Edu/Pics.Html>.
- [133] H. Kroto, A Post-Buckminsterfullerene View of carbon chemistry, *Sch. Chem. Mol. Sci. Univ. Sussex, Brighton. UK*. 318 (1991) 32.
- [134] A.J. Nathan, A. Scobell, How China sees America, *Foreign Aff.* 91 (2012) 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [135] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, Production and characterization of supersonic carbon cluster beams, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3322–3330. <https://doi.org/10.1063/1.447994>.
- [136] D.J. Haymet, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Tittel, R.E. Smalley, J. Am, Footballene: a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C60, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (2002) 319–321. <https://doi.org/10.1021/ja00262a035>.
- [137] J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q.Z.Y. Liu, R.F. Curl, F.K. Tittel, R.E. Smalley, H.W. Kroto, Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7779–7780. <https://doi.org/10.1021/ja00311a102>.
- [138] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Solid C60: a new form of carbon, *Nature*. 347 (1990) 354–358. <https://doi.org/10.1038/347354a0>.
- [139] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60, *Nature*. 350 (1991) 600–601. <https://doi.org/10.1038/350600a0>.
- [140] M.N. Regueiro, P. Monceau, J.L. Hodeau, Crushing C60 to diamond at room temperature, *Nature*. 355 (1992) 237–239. <https://doi.org/10.1038/355237a0>.
- [141] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature*. 358 (1992) 220–222. <https://doi.org/10.1038/358220a0>.
- [142] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*. 363 (1993) 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>.
- [143] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*. 363 (1993) 605–607. <https://doi.org/10.1038/363605a0>.
- [144] S. Iijima, Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high

- resolution electron microscopy, *J. Cryst. Growth.* 50 (1980) 675–683.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90013-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90013-5).
- [145] H.W. Kroto, Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies, *Nature.* 359 (1992) 670–671. <https://doi.org/10.1038/359670a0>.
- [146] D. Ugarte, Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature.* 359 (1992) 707–709. <https://doi.org/10.1038/359707a0>.
- [147] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Physics of carbon nanotubes*, Carbon N. Y. 33 (1995) 883–891. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00017-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00017-8).
- [148] J.P. CLEUZIOU, Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone : des nanotubes hybrides au nano-SQUID, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00342549>.
- [149] P.M. Ajayan, Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787–1799. <https://doi.org/10.1021/cr970102g>.
- [150] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature.* 388 (1997) 756–758. <https://doi.org/10.1038/41972>.
- [151] Y.L. Li, I.A. Kinloch, M.S.P. Sha.er, J. Geng, B. Johnson, A.H. Windle, *Chemical Physics Letters*, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 98.
- [152] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science* (80). 273 (1996) 483. <https://doi.org/10.1126/science.273.5274.483>.
- [153] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J.G. Santiesteban, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 657–659. <https://doi.org/10.1063/1.108857>.
- [154] S. Farhat, M.L. de la Chapelle, A. Loiseau, C.D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, J. Chem, Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases., *Phys.* 115 (2001) 9606.
- [155] W.K. Maser, J.M. Lambert, P.M. Ajayan, O. Stephan, P. Bernier, Role of Y-Ni-B mixtures in the formation of carbon nanotubes and encapsulation into carbon clusters., *Synth. Met.* 77 (1996). [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80096-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80096-8).
- [156] Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K.T. Yue, S. Zhang, Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method, *Carbon N. Y.* 37 (1999) 1449–1453. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00007-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00007-X).
- [157] M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 351–357. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00817-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00817-4).
- [158] S. Fan, W. Liang, H. Dang, N. Franklin, T. Tomblor, M. Chapline., *Low- Dimensional Syst Nanostructures*, *Phys. E.* 8 (2000) 179.
- [159] Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan, P. Sheng, Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes, *Science* (80). 292 (2001) 2462–2465. <https://doi.org/10.1126/science.1060470>.
- [160] H. Ago, S. Obshima, K. Uchida, M. Yumura, Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, *J Phys. Chem. B.* 105 (2001) 10453.
- [161] C. Journet, P. Bernier, Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 67 (1998) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s003390050731>.
- [162] A.G. Mamalis, L.O.G. Vogtländer, A. Markopoulos, Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, *Precis. Eng.* 28 (2004) 16.
- [163] K. Edgar, L. John, Aerosol-based synthesis of carbon nanotubes, *Spencer Curr. Appl. Phys.* 4 (2004) 121.
- [164] L.A. Montoro, R.C.Z. Lofrano, J.M. Rosolen, (article in press) *Carbon*, (2004).
- [165] J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, W. Li, Production of carbon Nanotubes from coal, *Fuel Process. Technol.* 85 (2004) 1663.
- [166] M. Shao, D. Wang, G. Yu, B. Hu, W. Yu, Y. Qian, The synthesis of carbon nanotubes at

- low temperature via carbon suboxide disproportionation, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 183–185. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.10.010>.
- [167] R. Khare, S. Bose, Carbon Nanotube Based Composites- A Review, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 04 (2005) 31–46. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2005.41004>.
- [168] M. wei Li, Z. Hu, X. zhang Wang, Q. Wu, Y. Chen, Y.L. Tian, Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma at atmospheric pressure, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.09.008>.
- [169] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, G. Gundiah, S.R.C. Vivekchand, Nanotubes and nanowires, in: *Chem. Eng. Sci.*, Pergamon, 2004: pp. 4665–4671. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.067>.
- [170] K.B. Shelimov, R.O. Esenaliev, A.G. Rinzler, C.B. Huffman, R.E. Smalley, Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 429. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01265-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01265-7).
- [171] K. Tohji, T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga, Y. Nishina, Purifying single-walled nanotubes, *Nature.* 383 (1996) 679. <https://doi.org/10.1038/383679a0>.
- [172] M. Monthieux, B.W. Smith, B. Burtiaux, A. Claye, J.E. Fischer, D.E. Luzzi, Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: An electron microscopy investigation, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 1251–1272. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00249-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00249-9).
- [173] O. Zhou, B. Gao, C. Bower, L. Fleming, H. Shimoda, Structure and Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Intercalation Compounds, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 340 (2000) 541–546. <https://doi.org/10.1080/10587250008025522>.
- [174] O. Zhou, H. Shimoda, B. Gao, S. Oh, L. Fleming, G. Yue, Materials science of carbon nanotubes: Fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1045–1053. <https://doi.org/10.1021/ar010162f>.
- [175] W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes, *Science (80-)*. 274 (1996) 1701–1703. <https://doi.org/10.1126/science.274.5293.1701>.
- [176] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, Purification of nanotubes, *Nature.* 367 (1994) 519. <https://doi.org/10.1038/367519a0>.
- [177] W. De Heer, W.S. Bacsa, Chgtelain, T. Gerfin, L. Forro, D. Ugarte, Aligned Carbon Nanotube Films : Production and, 268 (1995).
- [178] A. Hassanien, M. Tokumoto, Y. Kumazawa, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, Atomic structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes probed by scanning tunneling microscope at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3839–3841. <https://doi.org/10.1063/1.122910>.
- [179] J.W.G. Wilder, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Nature.* 391 (1998) 59–62. <https://doi.org/10.1038/34139>.
- [180] G.S. Duesberg, W. Blau, H.J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, Chromatography of carbon nanotubes., *Synth. Met.* 103 (1999) 2484.
- [181] E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4318–4322. <https://doi.org/10.1021/jp9845524>.
- [182] K.H. Choi, J.P. Bourgoin, S. Auvray, D. Esteve, G.S. Duesberg, S. Roth, M. Burghard, Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate, *Surf. Sci.* 462 (2000) 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00609-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00609-9).
- [183] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodríguez-Macías, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley, Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization, *Appl. Phys. A.* 67 (1998) 29–37. <https://doi.org/10.1007/s003390050734>.
- [184] P. Launois, A. Marucci, B. Vigolo, P. Bernier, A. Derré, P. Poulin, Structural

- characterization of nanotube fibers by x-ray scattering, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2001) 125–128.
- [185] M.L. De la Chapelle, Etude des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman, Université de Nantes, 1998.
- [186] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, Optical properties of single-wall carbon nanotubes, *Synth.Met.* 103 (1999) 2555.
- [187] M. L. De La Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, Raman studies on single walled carbon nanotubes produced by the electric arc technique, *Carbon N. Y.* 36 (1998) 705–708. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(98\)00026-8](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(98)00026-8).
- [188] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Commun.* 112 (1999) 35.
- [189] J.L. Bahr, J. Yang, D. V Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6536–6542. <https://doi.org/10.1021/ja010462s>.
- [190] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature.* 393 (1998) 49–52. <https://doi.org/10.1038/29954>.
- [191] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, 2001.
- [192] C.T. White, T.N. Todorov, Carbon nanotubes as long ballistic conductors, *Nature.* 393 (1998) 240–242. <https://doi.org/10.1038/30420>.
- [193] J.C. Charlier, X. Blase, S. Roche, Electronic and transport properties of nanotubes, *Rev. Mod. Phys.* 79 (2007) 677–732. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.677>.
- [194] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, H. Dai, Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts, *Nano Lett.* 3 (2003) 1541–1544. <https://doi.org/10.1021/nl034700o>.
- [195] B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1172–1174. <https://doi.org/10.1063/1.1396632>.
- [196] O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, T. Weng, Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 3373–3382. <https://doi.org/10.1063/1.1659428>.
- [197] J.P. Lu, Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1297–1300. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1297>.
- [198] T. Ozaki, Y. Iwasa, T. Mitani, Stiffness of Single-Walled Carbon Nanotubes under Large Strain, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1712–1715. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1712>.
- [199] A. Gustafsson, M.-E. Pistol, L. Montelius, L. Samuelson, Local probe techniques for luminescence studies of low-dimensional semiconductor structures, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 1715–1775. <https://doi.org/10.1063/1.368613>.
- [200] A. Sears, R.C. Batra, Macroscopic properties of carbon nanotubes from molecular-mechanics simulations, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 235406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.235406>.
- [201] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, Young’s modulus of single-walled nanotubes, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 14013–14019. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14013>.
- [202] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2511–2514. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.2511>.
- [203] J. Hone, Phonons and thermal properties of carbon nanotubes, in: *Carbon Nanotub.*, Springer, 2001: pp. 273–286.
- [204] J.C. Lasjaunias, K. Biljaković, Z. Benes, J.E. Fischer, P. Monceau, Low-temperature specific heat of single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 113409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.113409>.
- [205] A. Mizel, L.X. Benedict, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, N.K. Budraa, W.P. Beyermann, Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon

- nanotubes and carbon nanotube ropes, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 3264–3270. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3264>.
- [206] L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen, Heat capacity of carbon nanotubes, *Solid State Commun.* 100 (1996) 177–180. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00386-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00386-9).
- [207] M. Tian, F. Li, L. Chen, Z. Mao, Thermoelectric power behaviour in carbon nanotubes bundles from 4.2 to 300K, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 1166.
- [208] D.A. Walters, L.M. Ericson, M.J. Casavant, J. Liu, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3803–3805. <https://doi.org/10.1063/1.124185>.
- [209] C. Jiang, L. Li, H. Hao, Carbon nanotube yarns for deep brain stimulation electrode, *IEEE Trans. Neural Syst. Rehabil. Eng.* 19 (2011) 612–616. <https://doi.org/10.1109/tnsre.2011.2165733>.
- [210] A. Khalifa, Z. Gao, A. Bermak, Y. Wang, L.L. Hang Chan, A novel method for the fabrication of a high-density carbon nanotube microelectrode array, *Sens. Bio-Sensing Res.* 5 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2015.04.001>.
- [211] S. Mansouri, A. Jouili, L. El Mir, A.A. Al-Ghamdi, F. Yakuphanoglu, Studies of photosensitivity and photo-induced negative differential resistance (NDR) of TIPS-pentacene-poly(3-hexyl)thiophene blend organic thin film transistor, *Synth. Met.* 207 (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.05.016>.
- [212] X. Li, V.K. Srivastava, A. Pizzi, A. Celzard, J.M. Leban, Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams, *Ind. Crop. Prod.* 43 (2013) 39. [doi:10.1016/j.indcrop.2012.08.008](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.008).
- [213] J. Li, P.H.Q. Pham, W. Zhou, T.D. Pham, P.J. Burke, Carbon-Nanotube-Electrolyte Interface: Quantum and Electric Double Layer Capacitance, *ACS Nano.* 12 (2018) 9763–9774. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01427>.
- [214] V. Shanov, Y.-H. Yun, M. Schulz, Synthesis and characterization of carbon nanotube materials, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 41 (2006) 377–390.
- [215] Y. Chen, X. Lu, B. Gao, Ionic Liquid-Assisted Synthesis of a NiO/CNTs Composite and Its Electrochemical Capacitance, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 597974. <https://doi.org/10.1155/2014/597974>.
- [216] C. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D.N. Futaba, M. Yumura, K. Hata, One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms3202>.
- [217] C.S. Park, C.J. Lee, E.K. Kim, Stable p-type properties of single walled carbon nanotubes by electrochemical doping, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 16243–16245. <https://doi.org/10.1039/C5CP01667C>.
- [218] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gancher, Electrochemical storage of lithium multi-walled carbon nanotubes [J], *Carbon N. Y.* 37 (1999) 61–69.
- [219] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, *Nature.* 384 (1996) 147–150. <https://doi.org/10.1038/384147a0>.
- [220] S.S. Wong, J.D. Harper, J. Lansbury, C.M. Lieber, Carbon nanotube tips: High-resolution probes for imaging biological systems, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 603–604. <https://doi.org/10.1021/ja9737735>.
- [221] P. Kim, C.M. Lieber, Nanotube nanotweezers, *Science (80-.).* 286 (1999) 2148–2150.
- [222] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science (80-.).* 282 (1998) 95–98.
- [223] S.S. Wong, E. Joselevich, A.T. Woolley, C.L. Cheung, C.M. Lieber, Covalently functionalized nanotubes as nanometresized probes in chemistry and biology, *Nature.* 394 (1998) 52–55. <https://doi.org/10.1038/27873>.
- [224] J. Kong, M.G. Chapline, H. Dai, Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1384–1386. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200109\)13:18<1384::AID-ADMA1384>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1384::AID-ADMA1384>3.0.CO;2-8).

- [225] A. Shabaneh, S. Girei, P. Arasu, M. Mahdi, S. Rashid, S. Paiman, M. Yaacob, Dynamic response of tapered optical multimode fiber coated with carbon nanotubes for ethanol sensing application, *Sensors (Basel)*. 15 (2015) 10452–10464. <https://doi.org/10.3390/s150510452>.
- [226] G. Amaral-Labat, E. Gourdon, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams, *Carbon N. Y.* 58 (2013) 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.033>.
- [227] H. Ago, K. Petritsch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1281–1285. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1281::AID-ADMA1281>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1281::AID-ADMA1281>3.0.CO;2-6).
- [228] C.C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, L. Schlapbach, Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 30–32. <https://doi.org/10.1149/1.1390724>.
- [229] K. Soma, T.K. Radhakrishnan, J. Sarat Chandra Babu, Carbon nanotubes: Their role in engineering applications and challenges ahead, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 47 (2017) 188–196. <https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1137071>.
- [230] R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, “All that glisters is not gold”: An analysis of the synthetic complexity of efficient polymer donors for polymer solar cells, *Macromolecules*. 48 (2015) 453–461.
- [231] Y. Jiang, D. Gindre, M. Allain, P. Liu, C. Cabanetos, J. Roncali, A Mechanofluorochromic Push–Pull Small Molecule with Aggregation-Controlled Linear and Nonlinear Optical Properties, *Adv. Mater.* 27 (2015) 4285–4289.
- [232] Z. Liu, D. He, Y. Wang, H. Wu, J. Wang, Solution-processable functionalized graphene in donor/acceptor-type organic photovoltaic cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 1196–1200.
- [233] H. Derbal, C. Bergeret, J. Cousseau, J.-M.M. Nunzi, Improving the current density J_{sc} of organic solar cells P3HT:PCBM by structuring the photoactive layer with functionalized SWCNTs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) S53–S56. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.047>.
- [234] Q. Cao, J.A. Rogers, Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects, *Adv. Mater.* 21 (2009) 29–53.
- [235] A.D. Franklin, M. Luisier, S.-J. Han, G. Tulevski, C.M. Breslin, L. Gignac, M.S. Lundstrom, W. Haensch, Sub-10 nm carbon nanotube transistor, *Nano Lett.* 12 (2012) 758–762.
- [236] D. Sun, M.Y. Timmermans, Y. Tian, A.G. Nasibulin, E.I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, Y. Ohno, Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 156–161. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.1>.
- [237] M.A. Mc Carthy, B. Liu, E.P. Donoghue, I. Kravchenko, D.Y. Kim, F. So, A.G. Rinzler, Low-voltage, low-power, organic light-emitting transistors for active matrix displays, *Science (80-.)*. 332 (2011) 570–573.
- [238] P. Chen, Y. Fu, R. Aminirad, C. Wang, J. Zhang, K. Wang, K. Galatsis, C. Zhou, Fully printed separated carbon nanotube thin film transistor circuits and its application in organic light emitting diode control, *Nano Lett.* 11 (2011) 5301–5308.
- [239] M. Jung, J. Kim, J. Noh, N. Lim, C. Lim, G. Lee, J. Kim, H. Kang, K. Jung, A.D. Leonard, All-printed and roll-to-roll-printable 13.56-MHz-operated 1-bit RF tag on plastic foils, *IEEE Trans. Electron Devices*. 57 (2010) 571–580.
- [240] H. Park, A. Afzali, S.-J. Han, G.S. Tulevski, A.D. Franklin, J. Tersoff, J.B. Hannon, W. Haensch, High-density integration of carbon nanotubes via chemical self-assembly, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 787–791.
- [241] R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij, V. Kadam, Carbon nanotubes and its applications: a review, *Asian J. Pharm. Clin. Res.* 2 (2009) 17–27.
- [242] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, CNTs: Present and Future Commercial Applications, *Science (80)*. 339 (2013) 535–539. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.703.4188&rep=rep1&type=pdf>.

- [243] G. Gao, C.D. Vecitis, Electrochemical carbon nanotube filter oxidative performance as a function of surface chemistry, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9726–9734.
- [244] M.S. Rahaman, C.D. Vecitis, M. Elimelech, Electrochemical carbon-nanotube filter performance toward virus removal and inactivation in the presence of natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 1556–1564.
- [245] J.K. Holt, H.G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A.B. Artyukhin, C.P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes, *Science* (80) 312 (2006) 1034–1037.
- [246] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Emulsion-templated porous carbon monoliths derived from tannins, *Carbon N. Y.* 74 (2014) 352–362.
- [247] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science* (80). 339 (2013) 535–539.
- [248] S. Wijewardane, Potential applicability of CNT and CNT/composites to implement ASEC concept: a review article, *Sol. Energy.* 83 (2009) 1379–1389.
- [249] J.M. Wernik, S.A. Meguid, Recent developments in multifunctional nanocomposites using carbon nanotubes, *Appl. Mech. Rev.* 63 (2010).
- [250] H. Qiu, G. Yang, B. Zhao, J. Yang, Catalyst-free synthesis of multi-walled carbon nanotubes from carbon spheres and its implications for the formation mechanism, *Carbon N. Y.* 53 (2013) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.040>.
- [251] Y. Su, P. Zhou, J. Zhao, Z. Yang, Y. Zhang, Large-scale synthesis of few-walled carbon nanotubes by DC arc discharge in low-pressure flowing air, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3232–3235. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.092>.
- [252] A. Schierz, H. Zänker, Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1088–1094. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.045>.
- [253] V.L. Colvin, The potential environmental impact of engineered nanomaterials, *Nat. Biotechnol.* 21 (2003) 1166–1170. <https://doi.org/10.1038/nbt875>.
- [254] O. Vittorio, V. Raffa, A. Cuschieri, Influence of purity and surface oxidation on cytotoxicity of multiwalled carbon nanotubes with human neuroblastoma cells, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 5 (2009) 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.02.006>.
- [255] M. Bottini, S. Bruckner, K. Nika, N. Bottini, S. Bellucci, A. Magrini, A. Bergamaschi, T. Mustelin, Multi-walled carbon nanotubes induce T lymphocyte apoptosis, *Toxicol. Lett.* 160 (2006) 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2005.06.020>.
- [256] A. Takagi, A. Hirose, T. Nishimura, N. Fukumori, A. Ogata, N. Ohashi, S. Kitajima, J. Kanno, Induction of mesothelioma in p53+/- mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube, *J. Toxicol. Sci.* 33 (2008) 105–116. <https://doi.org/10.2131/jts.33.105>.
- [257] J. Muller, F. Huaux, N. Moreau, P. Misson, J.-F. Heilier, M. Delos, M. Arras, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Lison, Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 207 (2005) 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2005.01.008>.
- [258] C.A. Poland, R. Duffin, I. Kinloch, A. Maynard, W.A.H. Wallace, A. Seaton, V. Stone, S. Brown, W. MacNee, K. Donaldson, Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 423–428. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.111>.
- [259] C. Lam, J.T. James, R. McCluskey, S. Arepalli, R.L. Hunter, A Review of Carbon Nanotube Toxicity and Assessment of Potential Occupational and Environmental Health Risks, *Crit. Rev. Toxicol.* 36 (2006) 189–217. <https://doi.org/10.1080/10408440600570233>.
- [260] M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C.S. Puche, Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material, *Science* (80). 273 (1996) 223 LP – 225. <https://doi.org/10.1126/science.273.5272.223>.
- [261] S. Padovani, C. Sada, P. Mazzoldi, B. Brunetti, I. Borgia, A. Sgamellotti, A. Giulivi, F. D’Acapito, G. Battaglin, Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 10058–10063.

- <https://doi.org/10.1063/1.1571965>.
- [262] N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, C.E. Koning, Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers To Get Conductive Nanocomposites, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1089–1099. <https://doi.org/10.1021/cm051881h>.
- [263] M.J. O'connell, *Carbon nanotubes: properties and applications*, CRC press, 2018.
- [264] J.E. Huang, X.H. Li, J.C. Xu, H.L. Li, Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 2731–2736. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00359-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00359-2).
- [265] E.J. Siochi, D.C. Working, C. Park, P.T. Lillehei, J.H. Rouse, C.C. Topping, A.R. Bhattacharyya, S. Kumar, Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers, *Compos. Part B Eng.* 35 (2004) 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2003.09.007>.
- [266] P. Pötschke, T.D. Fornes, D.R. Paul, Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites, *Polymer (Guildf.)* 43 (2002) 3247–3255. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00151-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00151-9).
- [267] T. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.-D. De Zhang, Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites, *Macromolecules*. 37 (2004) 7214–7222. <https://doi.org/10.1021/ma049132t>.
- [268] Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, G.-H. Hu, Enhanced interactions between multi-walled carbon nanotubes and polystyrene induced by melt mixing, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 692–698. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.09.027>.
- [269] M.L. Shofner, V.N. Khabashesku, E. V Barrera, Processing and Mechanical Properties of Fluorinated Single-Wall Carbon Nanotube–Polyethylene Composites, *Chem. Mater.* 18 (2006) 906–913. <https://doi.org/10.1021/cm051475y>.
- [270] H. Kong, C. Gao, D. Yan, Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by in Situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 412–413. <https://doi.org/10.1021/ja0380493>.
- [271] O. Breuer, U. Sundararaj, Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites, *Polym. Compos.* 25 (2004) 630–645. <https://doi.org/10.1002/pc.20058>.
- [272] L. Peponi, D. Puglia, L. Torre, L. Valentini, J.M. Kenny, Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 85 (2014) 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.08.002>.
- [273] L. Jin, C. Bower, O. Zhou, Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1197–1199. <https://doi.org/10.1063/1.122125>.
- [274] M. Cadek, J.N. Coleman, K.P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J.B. Nagy, K. Szostak, F. Béguin, W.J. Blau, Reinforcement of Polymers with Carbon Nanotubes: The Role of Nanotube Surface Area, *Nano Lett.* 4 (2004) 353–356. <https://doi.org/10.1021/nl035009o>.
- [275] J.N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, V. Nicolosi, K.P. Ryan, C. Belton, A. Fonseca, J.B. Nagy, Y.K. Gun'ko, W.J. Blau, High Performance Nanotube-Reinforced Plastics: Understanding the Mechanism of Strength Increase, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 791–798. <https://doi.org/10.1002/adfm.200305200>.
- [276] M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W.J. Blau, Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 5123–5125. <https://doi.org/10.1063/1.1533118>.
- [277] W. Tang, M.H. Santare, S.G. Advani, Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 2779–2785. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00387-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00387-7).
- [278] Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zhu, Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites, *Mater. Sci. Eng. A*. 271 (1999) 395–400.

- [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00263-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00263-4).
- [279] D. Bonduel, M. Mainil, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois, Supported coordination polymerization: a unique way to potent polyolefin carbon nanotube nanocomposites, *Chem. Commun.* (2005) 781–783. <https://doi.org/10.1039/B414164D>.
- [280] M. Moniruzzaman, F. Du, N. Romero, K.I. Winey, Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.011>.
- [281] J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, E. V Barrera, Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization, *Nano Lett.* 3 (2003) 1107–1113. <https://doi.org/10.1021/nl0342489>.
- [282] N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling, *Chem. Phys. Lett.* 335 (2001) 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00004-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00004-5).
- [283] H. Xia, Q. Wang, K. Li, G.-H. Hu, Preparation of polypropylene/carbon nanotube composite powder with a solid-state mechanochemical pulverization process, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 378–386. <https://doi.org/10.1002/app.20435>.
- [284] S. Ghose, K.A. Watson, K.J. Sun, J.M. Criss, E.J. Siochi, J.W. Connell, High temperature resin/carbon nanotube composite fabrication, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1995–2002. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.01.008>.
- [285] A. Ikeda, K. Hayashi, T. Konishi, J. Kikuchi, Solubilization and debundling of purified single-walled carbon nanotubes using solubilizing agents in an aqueous solution by high-speed vibration milling technique, *Chem. Commun.* (2004) 1334–1335. <https://doi.org/10.1039/B402042A>.
- [286] O. Regev, P.N.B. ElKati, J. Loos, C.E. Koning, Preparation of Conductive Nanotube–Polymer Composites Using Latex Technology, *Adv. Mater.* 16 (2004) 248–251. <https://doi.org/10.1002/adma.200305728>.
- [287] T. Mcandrew, C. Roger, E. Bressand, P.W. Laurent, PROCESS AND PERFORMANCE AID FOR CARBON NANOTUBES, WO/2008/106572, 2008. <https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=WO2008106572>.
- [288] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes, *Science* (80). 290 (2000) 1331 LP – 1334. <https://doi.org/10.1126/science.290.5495.1331>.
- [289] A.A. Mamedov, N.A. Kotov, M. Prato, D.M. Guldi, J.P. Wicksted, A. Hirsch, Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites, *Nat. Mater.* 1 (2002) 190–194. <https://doi.org/10.1038/nmat747>.
- [290] L. Valentini, I. Armentano, J. Biagiotti, E. Frulloni, J.M. Kenny, S. Santucci, Frequency dependent electrical transport between conjugated polymer and single-walled carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 1601–1609. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00249-8).
- [291] Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, M. Matsuo, Development of Highly Oriented Polyethylene Filled with Aligned Carbon Nanotubes by Gelation/Crystallization from Solutions, *Macromolecules*. 36 (2003) 6213–6219. <https://doi.org/10.1021/ma0301956>.
- [292] A.R. Bhattacharyya, P. Pötschke, M. Abdel-Goad, D Fischer, Effect of encapsulated SWNT on the mechanical properties of melt mixed PA12/SWNT composites, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.05.045>.
- [293] B.F. Jogi, M. Sawant, M. Kulkarni, P.K. Brahmanekar, Dispersion and Performance Properties of Carbon Nanotubes (CNTs) Based Polymer Composites: A Review, *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* 02 (2012) 69–78. <https://doi.org/10.4236/jeas.2012.24010>.
- [294] P. Pötschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 8061–8069. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.003>.
- [295] P. Pötschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.08.008>.

- [296] M. Abdel-Goad, P. Pötschke, Rheological characterization of melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 128 (2005) 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2005.01.008>.
- [297] J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, Superplastic carbon nanotubes, *Nature*. 439 (2006) 281.
- [298] A. Peigney, E. Flahaut, C. Laurent, F. Chastel, A. Rousset, Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion, *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002) 20–25. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01441-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01441-5).
- [299] G. Zhan, J.D. Kuntz, A.K. Mukherjee, Anisotropic thermal applications of composites of ceramics and carbon nanotubes, (2005).
- [300] J. Makar, J. Margeson, J. Luh, Carbon nanotube/cement composites - early results and potential applications, *NRC Publ. Rec.* (2005) 1–10. <https://doi.org/10.1039/B910216G>.
- [301] D. Galusek, D. Galusková, Alumina Matrix Composites with Non-Oxide Nanoparticle Addition and Enhanced Functionalities, *Nanomater.* (Basel, Switzerland). 5 (2015) 115–143. <https://doi.org/10.3390/nano5010115>.
- [302] S. Sarkar, P.K. Das, Effect of sintering temperature and nanotube concentration on microstructure and properties of carbon nanotube/alumina nanocomposites, *Ceram. Int.* 40 (2014) 7449–7458. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.092>.
- [303] M. Estili, Y. Sakka, A. Kawasaki, Unprecedented simultaneous enhancement in strain tolerance, toughness and strength of Al₂O₃ ceramic by multiwall-type failure of a high loading of carbon nanotubes, *Nanotechnology*. 24 (2013) 155702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/155702>.
- [304] R.Z. Ma, J. Wu, B.Q. Wei, J. Liang, D.H. Wu, Processing and properties of carbon nanotubes–nano-SiC ceramic, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 5243–5246. <https://doi.org/10.1023/A:1004492106337>.
- [305] C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset, Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part II: Microstructure and mechanical properties of the hot-Pressed composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 2005–2013. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00142-3).
- [306] C. Balázs, F. Wéber, Z. Kövér, Z. Shen, Z. Konya, Z. Kasztovszky, Z. Vértesy, L.P. Biro, I. Kiricsi, P. Arato, Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 124–130.
- [307] J.Q. Liu, T. Xiao, K. Liao, P. Wu, Interfacial design of carbon nanotube polymer composites: a hybrid system of noncovalent and covalent functionalizations, *Nanotechnology*. 18 (2007) 165701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/16/165701>.
- [308] Y. Morisada, Y. Miyamoto, SiC-coated carbon nanotubes and their application as reinforcements for cemented carbides, *Mater. Sci. Eng. A.* 381 (2004) 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.055>.
- [309] S.I. Cha, K.T. Kim, K.H. Lee, C.B. Mo, S.H. Hong, Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process, *Scr. Mater.* 53 (2005) 793–797.
- [310] R. Poyato, A.L. Vasiliev, N.P. Padture, H. Tanaka, T. Nishimura, Aqueous colloidal processing of single-wall carbon nanotubes and their composites with ceramics, *Nanotechnology*. 17 (2006) 1770.
- [311] L. Bharadwaj, Y. Fan, L. Zhang, D. Jiang, L. An, Oxidation Behavior of a Fully Dense Polymer-Derived Amorphous Silicon Carbonitride Ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 483–486. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00483.x>.
- [312] J.P. Fan, D.M. Zhuang, D.Q. Zhao, G. Zhang, M.S. Wu, F. Wei, Z.J. Fan, Toughening and reinforcing alumina matrix composite with single-wall carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 121910.
- [313] P.C. Aïtcin, *High-performance concrete*, Taylor & Francis, London, 2007.
- [314] A. Brandt, *Cement-Based Composites: Materials, Mechanical Properties and Performance*, 2nd ed, Routledge, Abingdon, UK, 2009.
- [315] D.D. Chung, *Composite Materials. Science and Applications*, 2nd ed, Springer, London, UK, 2010.

- [316] A. Yilmaz, S.S. P, A. Bruce, Effect of Fiber Dispersion on Multiple Cracking of Cement Composites, *J. Eng. Mech.* 127 (2001) 311–316. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(2001\)127:4\(311\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(2001)127:4(311)).
- [317] J.M. Makar, J.J. Beaudoin, Carbon nanotubes and their applications in the construction industry. In: *Proceedings of the first international symposium on nanotechnology in construction*, Paisley, Scotl. (2003) 23–25.
- [318] W. Li, W. Ji, F. Torabian Isfahani, Y. Wang, G. Li, Y. Liu, F. Xing, Nano-Silica Sol-Gel and Carbon Nanotube Coupling Effect on the Performance of Cement-Based Materials, *Nanomater.* (Basel, Switzerland). 7 (2017) 185. <https://doi.org/10.3390/nano7070185>.
- [319] M. Szeląg, Mechano-physical properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement paste after thermal load, *Nanomaterials.* 7 (2017) 267. <https://doi.org/10.3390/nano7090267>.
- [320] B. Zou, S.J. Chen, A.H. Korayem, F. Collins, C.M. Wang, W.H. Duan, Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes, *Carbon N. Y.* 85 (2015) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.094>.
- [321] H.M. Jennings, J.W. Bullard, J.J. Thomas, J.E. Andrade, J.J. Chen, G.W. Scherer, Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: Correlations to processing and properties, *J. Adv. Concr. Technol.* 6 (2008) 5–29. <https://doi.org/10.3151/jact.6.5>.
- [322] F. Sanchez, A. Borwankar, Multi-scale performance of carbon microfiber reinforced cement-based composites exposed to a decalcifying environment, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 3151–3158. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.084>.
- [323] H. Manzano, J.S. Dolado, A. Guerrero, A. Ayuela, Mechanical properties of crystalline calcium-silicate-hydrates: Comparison with cementitious C-S-H gels, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 204 (2007) 1775–1780. <https://doi.org/10.1002/pssa.200675359>.
- [324] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete – A review, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>.
- [325] M. Bouleklab, Y. Djarri, A. Djarri, Y. Naoui, M. Sahli, S. Revo, S. Hamamda, XLVI International Conference “Advanced Problems in Mechanics,” in: *MULTIWALL CARBON Nanotub. Introd. Cem.*, St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia, 2018: p. 12.
- [326] Q. Liu, W. Sun, H. Jiang, C. Wang, Effects of carbon nanotubes on mechanical and 2D-3D microstructure properties of cement mortar, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 29 (2014) 513–517. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-0950-3>.
- [327] R.K. Abu Al-Rub, A.I. Ashour, B.M. Tyson, On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites, *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.086>.
- [328] M.O. Mohsen, M.S. Al Ansari, R. Taha, N. Al Nuaimi, A.A. Taqa, Carbon Nanotube Effect on the Ductility, Flexural Strength, and Permeability of Concrete, *J. Nanomater.* 2019 (2019) 6490984. <https://doi.org/10.1155/2019/6490984>.
- [329] A. Chaipanich, T. Nochaiya, W. Wongkeo, P. Torkittikul, Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 1063–1067. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.039>.
- [330] X. L. Xie, Y. W. Mai, X.-P. Zhou, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 49 (2005) 89–112.
- [331] S. Xu, J. Liu, Q. Li, Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste, *Constr. Build. Mater.* 76 (2015) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.049>.
- [332] B. Wang, Y. Han, S. Liu, Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites, *Constr. Build. Mater.* 46 (2013) 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.014>.
- [333] M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah, Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement

- nanocomposites, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.007>.
- [334] M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah, Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1052–1059. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.015>.
- [335] A. Eitan, K. Jiang, D. Dukes, R. Andrews, L.S. Schadler, Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3198–3201. <https://doi.org/10.1021/cm020975d>.
- [336] G.Y. Li, P.M. Wang, X. Zhao, Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1239–1245. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.017>.
- [337] A. Cwirzen, K. Habermehl-Cwirzen, V. Penttala, Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites, *Adv. Cem. Res.* 20 (2008) 65–73. <https://doi.org/10.1680/adcr.2008.20.2.65>.
- [338] S. Musso, J.-M. Tulliani, G. Ferro, A. Tagliaferro, Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1985–1990. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.05.002>.
- [339] R. Siddique, A. Mehta, Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars, *Constr. Build. Mater.* 50 (2014) 116–129. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019>.
- [340] S. Chuah, Z. Pan, J.G. Sanjayan, C.M. Wang, W.H. Duan, Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040>.
- [341] T. Nochaiya, A. Chaipanich, Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 1941–1945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.030>.
- [342] F. Inam, H. Yan, T. Peijs, M.J. Reece, The sintering and grain growth behaviour of ceramic–carbon nanotube nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 947–952. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.02.010>.
- [343] Z. Xia, L. Riester, W.A. Curtin, H. Li, B.W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J.M. Xu, Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites, *Acta Mater.* 52 (2004) 931–944.
- [344] J.M. Makar, G.W. Chan, Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1303–1310. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03055.x>.
- [345] J. Luo, Z. Duan, H. Li, The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites, *Phys. Status Solidi.* 206 (2009) 2783–2790. <https://doi.org/10.1002/pssa.200824310>.
- [346] A. Yazdanbakhsh, Z. Grasley, B. Tyson, R.K.A. Al-Rub, Distribution of Carbon Nanofibers and Nanotubes in Cementitious Composites, *Transp. Res. Rec.* 2142 (2010) 89–95. <https://doi.org/10.3141/2142-13>.
- [347] M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno, T. Tsukada, The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in α -alumina ceramics for structural reinforcement, *Acta Mater.* 56 (2008) 4070–4079. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.04.029>.
- [348] F. Pavia, W.A. Curtin, Interfacial sliding in carbon nanotube/diamond matrix composites, *Acta Mater.* 59 (2011) 6700–6709. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.027>.
- [349] M. Estili, A. Kawasaki, Engineering Strong Intergraphene Shear Resistance in Multi-walled Carbon Nanotubes and Dramatic Tensile Improvements, *Adv. Mater.* 22 (2010) 607–610. <https://doi.org/10.1002/adma.200902140>.
- [350] B. Han, Z. Yang, X. Shi, X. Yu, Transport Properties of Carbon-Nanotube/Cement Composites, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 184–189. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0228-x>.
- [351] V.S. Melo, J.M.F. Calixto, L.O. Ladeira, A.P. Silva, Macro-and micro-characterization of

- mortars produced with carbon nanotubes, *ACI Mater. J.* 108 (2011) 327.
- [352] S. Nuriel, L. Liu, A.H. Barber, H.D. Wagner, Direct measurement of multiwall nanotube surface tension, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 263–266.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.072>.
- [353] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito, Processing of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composite, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2445–2449.
[https://doi.org/DOI: 10.1557/JMR.1998.0340](https://doi.org/DOI:10.1557/JMR.1998.0340).
- [354] S.K. Singhal, R. Pasricha, S. Teotia, G. Kumar, R.B. Mathur, Fabrication and characterization of Al-matrix composites reinforced with amino-functionalized carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2011) 103–111.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.10.007>.
- [355] H. Izadi, A.P. Gerlich, Distribution and stability of carbon nanotubes during multi-pass friction stir processing of carbon nanotube/aluminum composites, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 4744–4749. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.012>.
- [356] E. Neubauer, M. Kitzmantel, M. Hulman, P. Angerer, Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 2228–2236. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.09.003>.
- [357] S. Il Oh, J.Y. Lim, Y.C. Kim, J. Yoon, G.H. Kim, J. Lee, Y.M. Sung, J.H. Han, Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum alloy nanocomposites by a liquid process, *J. Alloys Compd.* 542 (2012) 111–117.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.029>.
- [358] H. Uozumi, K. Kobayashi, K. Nakanishi, T. Matsunaga, K. Shinozaki, H. Sakamoto, T. Tsukada, C. Masuda, M. Yoshida, Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composites by squeeze casting, *Mater. Sci. Eng. A.* 495 (2008) 282–287.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.088>.
- [359] L. Ci, Z. Ryu, N.Y. Jin-Phillipp, M. Rühle, Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum, *Acta Mater.* 54 (2006) 5367–5375.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.031>.
- [360] K.T. Lau, D. Hui, Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1605.
- [361] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, Challenges and advances in nanocomposite processing techniques, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 54 (2006) 121–285.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.11.002>.
- [362] Y. Jang, S. Kim, Y. Jung, S. Lee, Tensile behavior of carbon nano-fiber-reinforced Cu composite using the liquid infiltration process, *Metall. Mater. Trans. A.* 36 (2005) 217–223. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0153-9>.
- [363] K.T. Kim, S.I. Cha, S.H. Hong, S.H. Hong, Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A.* 430 (2006) 27–33.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.085>.
- [364] J.L. Li, G.Z. Bai, J.W. Feng, W. Jiang, Microstructure and mechanical properties of hot-pressed carbon nanotubes compacted by spark plasma sintering, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 2649–2653. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.035>.
- [365] L. Jiang, Z. Li, G. Fan, L. Cao, D. Zhang, The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 1993–1998.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.057>.
- [366] Y.P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1096–1104. <https://doi.org/10.1021/ar010160v>.
- [367] S.I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo, S.H. Hong, Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1377–1381. <https://doi.org/10.1002/adma.200401933>.
- [368] S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 45 (2004) 1–88. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.07.001>.
- [369] A. Goyal, D.A. Wiegand, F.J. Owens, Z. Iqbal, Synthesis of carbide-free, high strength iron-carbon nanotube composite by in situ nanotube growth, *Chem. Phys. Lett.* 442 (2007)

- 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.05.099>.
- [370] C. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li, H. Li, Q. Cui, An Approach to Obtaining Homogeneously Dispersed Carbon Nanotubes in Al Powders for Preparing Reinforced Al-Matrix Composites, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1128–1132. <https://doi.org/10.1002/adma.200601381>.
- [371] M.K. Mani, G. Viola, M.J. Reece, J.P. Hall, S.L. Evans, Fabrication of carbon nanotube reinforced iron based magnetic alloy composites by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* 601 (2014) 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.169>.
- [372] M.C. Bouleklab, S. Hamamda, Y. Naoui, S. Nedilko, T. Avramenko, K. Ivanenko, S. Revo, P. Teselko, V. Strelchuk, A. Nikolenko, Influence of the multiwall carbon nanotubes on the thermal properties of the Fe–Cu nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 816 (2020) 152525. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152525>.
- [373] K.T. Kim, S. Il Cha, S.H. Hong, Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A.* 449–451 (2007) 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.310>.
- [374] P. Rossi, S. Suarez, F. Soldera, F. Mücklich, Quantitative Assessment of the Reinforcement Distribution Homogeneity in CNT/Metal Composites, *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015) 1017–1021. <https://doi.org/10.1002/adem.201400352>.
- [375] J. Cheng, Y.F. Zheng, In vitro study on newly designed biodegradable Fe-X composites (X = W, CNT) prepared by spark plasma sintering, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 101B (2013) 485–497. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32783>.
- [376] Y.Y. Chuang, R. Schmid, Y.A. Chang, Thermodynamic analysis of the iron-copper system I: The stable and metastable phase equilibria, *Metall. Trans. A.* 15 (1984) 1921–1930. <https://doi.org/10.1007/BF02664905>.
- [377] S.L. Revo, O.I. Boshko, M.M. Dashevskiy, K.O. Ivanenko, Structural relaxation of the iron-copper-carbon nanotubes materials after mechanochemical activation, *Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii.* 14 (2016) 169–180.
- [378] A.H. Alami, J. Abed, M. Almheiri, A. Alketbi, C. Aokal, Fe-Cu metastable material as a mesoporous layer for dye-sensitized solar cells, *Energy Sci. Eng.* 4 (2016) 166–179. <https://doi.org/10.1002/ese3.114>.
- [379] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 381 (2004) 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.008>.
- [380] H.J. Choi, J.H. Shin, D.H. Bae, The effect of milling conditions on microstructures and mechanical properties of Al/MWCNT composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1061–1072. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.008>.
- [381] K.S. Munir, Y. Zheng, D. Zhang, J. Lin, Y. Li, C. Wen, Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced titanium matrix composites fabricated via spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 688 (2017) 505–523. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.019>.
- [382] W. Zhou, S. Bang, H. Kurita, T. Miyazaki, Y. Fan, A. Kawasaki, Interface and interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites, *Carbon N. Y.* 96 (2016) 919–928. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.016>.
- [383] S. Suárez, L. Reinert, F. Mücklich, Carbon Nanotube (CNT)-reinforced metal matrix bulk composites: Manufacturing and evaluation, *Diam. Carbon Compos. Nanocomposites.* (2016) 180. <https://doi.org/10.5772/63886>.
- [384] V.A. Barbash, Y.M. Nagorna, Technology of the microcrystalline cellulose production from non-wood vegetable raw materials, *Nauk. Visti NTU “KPI.* 2 (2015) 119–124.
- [385] S.L. Revo, M.M. Melnichenko, M.M. Dashevskiy, N.N. Belyavina, O.I. Nakonechna, K.O. Ivanenko, O.I. Boshko, T.G. Avramenko, Structure Features, Strength, and Microhardness of Nanocomposites Obtained from Fe, Cu, and Carbon Nanotubes, in: O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds.), Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 799–812.
- [386] Y.I. Sementsov, E.O. Kovalska, N.T. Kartel, O.Y. Chunihin, Деагломерація вуглецевих нанотрубок у водних розчинах меламіноформальдегідного,

- нафталіноформальдегідного, лігносульфонатного пластифікаторів., Хімія, Фізика Та Технологія Поверхні. 7 (2016) 202–213.
- [387] J.W. Jeffery, *Methods in X-ray Crystallography*, (1971).
- [388] M.W. Buerger, In *X-R Crystallography*, J. Wilen and Sons, New York , INC, 1958.
- [389] B. Makhoukhi, M.A. Didi, *Modification de la bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles*, (2008).
- [390] N. Benchiheb, *Étude et réalisation de thermistances à base de céramique*, université de Constantine, 2001.
- [391] C. Gobinet, *Application de techniques de séparation de sources à la spectroscopie Raman et à la spectroscopie de fluorescence*, univercité de Reims Champagne-Ardenne, 2006. <http://www.theses.fr/2006REIMS003/document>.
- [392] S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985. <https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9780511564994>.
- [393] G.F.J. Garlick, *Luminescent materials*, Clarendon Press, 1949.
- [394] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- [395] S. Shionoya, W.M. Yen, P. research society (Japon), *Phosphor handbook*, CRC Press, Boca Raton; Boston; London, 1999.
- [396] A.H. Kitai, *Solid state luminescence : theory, materials and devices*, 1st ed., London : Chapman and Hall, 1993. <http://lib.ugent.be/catalog/rug01:000399544>.
- [397] G. Burgot, P. Le Parlouër, G. Durand, P. Mauchien, P. Quevauviller, *Méthodes thermiques d'analyse*, Tech. l'ingénieur. (2012). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/analyse-calorimetrique-differentielle-a-balayage-dsc-p1205/>.
- [398] E. Wirth, F. Guitteny, C. Mathonat, *Thermogravimétrie*, Mes. Anal. (2014).
- [399] Y. Jeschke, *The New "NanoEye" Measuring Cell: Revolutionizing Dilatometry*, Selb, Germany, 2015. www.netzsch.com/n69980.
- [400] NETZSCH Group, *Dilatometer Series DIL 402 Expedis Select and Supreme Method*, Instruments, Applications, Selb, Germany, n.d.
- [401] S.G. Nedilko, O.M. Alekseev, Y.E. Grabovskiy, E.O. Reznichenko, V.P. Scherbatskiy, V. V Boyko, V.P. Chornii, V.A. Barabash, O. V Yaschenko, S. Hamamda, M.S. Nediello, *Luminescent Composites on the Base of Microcrystalline Cellulose: Synthesis, Fabrication and Properties*, in: 2018 IEEE 8th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop., 2018: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8914750>.
- [402] M. Nediello, S. Hamamda, O. Alekseev, V. Chornii, M. Dashevskii, M. Lazarenko, K. Kovalov, S.G. Nedilko, S. Tkachov, S. Revo, V. Scherbatskiy, *Mechanical, Dielectric, and Spectroscopic Characteristics of "Micro/Nanocellulose + Oxide" Composites*, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 98. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1862-x>.
- [403] N.C. Collier, *Transition and decomposition temperatures of Cement phases – A collection of thermal analysis data*, 60 (2016) 338–343. <https://doi.org/10.13168/cs.2016.0050>.
- [404] F. Benali, M. Hamidouche, H. Belhouchet, *Cinétique de deshydratation d'un couli réfractaire*, *Verres, Céramiques Compos.* 5 (2016) 1–6.
- [405] S.M.A. El-Gamal, F.S. Hashem, M.S. Amin, *Influence of carbon nanotubes, nanosilica and nanometakaolin on some morphological-mechanical properties of oil well cement pastes subjected to elevated water curing temperature and regular room air curing temperature*, *Constr. Build. Mater.* 146 (2017) 531–546. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.124>.
- [406] O. Boshko, M. Dashevskiy, O. Mykhaliuk, K. Ivanenko, S. Hamamda, S. Revo, *Structure and Strength of Iron-Copper-Carbon Nanotube Nanocomposites*, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 78. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1298-8>.
- [407] H. Guérault, *Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées MF3 (M= Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique*, (2000).
- [408] A. Kumar, U. Banerjee, M.K. Chowrasia, H. Shekhar, M.K. Banerjee, *Effect of MWCNT Content on the Structure and Properties of Spark Plasma-Sintered Iron-MWCNT*

- Composites Synthesized by High-Energy Ball Milling, *J. Mater. Eng. Perform.* 28 (2019) 2983–3000. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04056-5>.
- [409] O. Boshko, O. Nakonechna, M. Dashevskiy, K. Ivanenko, N. Belyavina, S. Revo, Effect of the carbon nanotubes on structure and magnetic properties of the Fe–Cu (4:1) composites, *Adv. Powder Technol.* 27 (2016) 1101–1108. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.03.019>.
- [410] A.M. Keszler, L. Nemes, S.R. Ahmad, X. Fang, Characterization of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy - A case study of multiwalled and singlewalled samples, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 6 (2004) 1269–1274.
- [411] J.M. Marulanda, *Carbon Nanotubes: Applications on Electron Devices*, BoD–Books on Demand, 2011.
- [412] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquécoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 3005–3013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.021>.
- [413] L. Bokobza, Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers, *Vib. Spectrosc.* 51 (2009) 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.10.001>.
- [414] Y.C. Kim, S. Goto, The effect of Cu addition method on dimensional change of Fe-Cu sintered compacts, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 52 (2005) 89–96.
- [415] S. Lemieux, S. Elomari, J.A. Nemes, M.D. Skibo, Thermal expansion of isotropic Duralcan metal–matrix composites, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4381–4387. <https://doi.org/10.1023/A:1004437032224>.
- [416] M. Sharma, H. Pal, V. Sharma, Electrical conductivity and thermal expansion measurement of nanocrystalline aluminum reinforced with functionalized multiwall carbon nanotubes, *Int. J. ChemTech Res.* 6 (2014) 2057.
- [417] S. Saadallah, A. Cablé, S. Hamamda, K. Chetehouna, M. Sahli, A. Boubertakh, S. Revo, N. Gascoin, Structural and thermal characterization of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) / aluminum (Al) nanocomposites, *Compos. Part B Eng.* 151 (2018) 232–236. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.06.019>.
- [418] Alamusi, N. Hu, B. Jia, M. Arai, C. Yan, J. Li, Y. Liu, S. Atobe, H. Fukunaga, Prediction of thermal expansion properties of carbon nanotubes using molecular dynamics simulations, *Comput. Mater. Sci.* 54 (2012) 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.10.015>.
- [419] C. Bittencourt, M. Hecq, A. Felten, J.J. Pireaux, J. Ghijsen, M.P. Felicissimo, P. Rudolf, W. Drube, X. Ke, G. Van Tendeloo, Platinum–carbon nanotube interaction, *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.07.082>.
- [420] A. Felten, J. Ghijsen, J.J. Pireaux, W. Drube, R.L. Johnson, D. Liang, M. Hecq, G. Van Tendeloo, C. Bittencourt, Electronic structure of Pd nanoparticles on carbon nanotubes, *Micron.* 40 (2009) 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2008.01.013>.
- [421] O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskiy, S. Revo, Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 964–972. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.12.026>.
- [422] M.F. Ashby, Materials selection in mechanical design, *Metall. Ital.* 86 (1994) 475.
- [423] S.I. Novikova, *Thermal expansion of solids*, Moscow Izd. Nauk. (1974).
- [424] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 2581–2602. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>.

تأثير الإضافات النانومترية على الخصائص الترموديناميكية والبنوية للمواد

ملخص:

الهدف من العمل المنجز في إطار هذه الأطروحة هو دراسة الخصائص الترموديناميكية والبنوية لفئة من المركبات النانوية. تمت دراسة خصائص المواد المضيئة المعتمدة على السليلوز ذي التبلور الميكرومترية (MCC) والتي تحتوي على أكاسيد وعناصر أرضية نادرة. ولإبراز دور أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNT) في تحسين الخصائص الفيزيائية للمواد (الإسمنت البورتلاندي، FeCu)، تم تنفيذ العديد من التقنيات الترموديناميكية والبنوية.

• بالنسبة للمركبات المضيئة المعتمدة على السليلوز ذي التبلور الميكرومترية (MCC):

تم دراسة عدة سلاسل (A، B، C، D) من العينات.

تم استخدام مجموعة متنوعة من طرق توصيف الحالة الصلبة غير المدمرة.

النتائج التي تم الحصول عليها تعتبر أساساً لمزيد من التطوير لمركبات أكسيد السليلوز التي تمت دراستها كمحولات مضيئة للضوء البنفسجي والأزرق وكذلك نوع جديد من الصمامات الثنائية للضوء الأبيض.

• المركبات النانوية إسمنت البورتلاندي + ملدن/MWCNT:

خضعت عينتان لعدة توصيفات لدراسة تأثير إضافة الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWCNT) على الخصائص الترموديناميكية والبنوية للعينات المنتجة.

إن نتائج المسعر التفاضلي (DSC) للعينتين متشابهة، بحيث يحتوي المنحنيان على نفس عدد الحالات الشاذة ويظهران في نفس درجات الحرارة. هذا يمكن أن يعني أن آلية واحدة فقط تعمل. يلعب تأثير تشتت MWCNT دوراً مهماً.

أظهرت قياسات التغير في الوزن حرارياً (TG) أن أنابيب الكربون النانوية تعمل على استقرار المصفوفة بشكل أفضل.

تجمع تكتلات أنابيب الكربون النانوية MWCNT يحد من تمدد المصفوفة مما قد يؤدي إلى تقليل أنواع مختلفة من العيوب وشغلها.

أظهرت أطياف انعراج الأشعة السينية (XRD) زيادة ملحوظة في الشدة لذروات طيف العينة المحتوية على أنابيب الكربون النانومترية (MWCNT)؛ يمكن أن يكون هذا مرتبطاً بالزيادة في درجة تبلور CH المتكون أصلاً و/أو زيادة معدل تكوينه.

• المركبات النانوية FeCu/MWCNT:

تم تصنيع أربعة مركبات نانوية قائمة على FeCu تحتوي على تراكيز مختلفة من الأنابيب الكربونية (0.25%، 0.75% و 1% من MWCNT) عن طريق الطحن الكروي عالي الطاقة، ثم خضعت للتوصيف باستخدام تقنيات مختلفة.

أظهرت تحاليل انعراج الأشعة السينية XRD أن أحجام البلورات تتراوح ما بين 26 و 84 نانومتر وأن الإجهادات مهمة. وقد كان لعينة (FeCu/1%MWCNT) الصقل الأفضل.

كشف توصيف مطيافية رامان بالنتشت الإلكترونية (SERS) أن تركيز 1% من MWCNT مسؤول عن التوزيع المتجانس للأنابيب الكربونية. بالإضافة إلى ذلك، انخفضت النسبة I_D/I_G مع زيادة تركيز MWCNT.

لوحظ انخفاض محسوس في التمدد الحراري للمركبات النانوية الثلاث مقارنة بالمواد التقليدية. وبالتالي فإن إضافة 1% من MWCNT هو سبب الانخفاض الأكبر للتمدد.

في درجات الحرارة المنخفضة، تكون منحنيات TG عبارة عن قطع مستقيمة تقريباً، ومع ارتفاع درجة الحرارة، يزيد TG قليلاً. وعلى العكس من ذلك، عند درجات الحرارة المرتفعة، يعتمد تأثير الأكسدة على تركيز MWCNT، وهذا التأثير على المركب النانوي FeCu/1%MWCNT هو الأضعف. تحتوي نفس المادة النانوية على أدنى TG على مدى درجات الحرارة بأكملها، مما يؤكد استقرارها.

أظهرت نتائج DSC نفس الملاحظة مثل تحليل TG.

الكلمات المفتاحية: السليلوز، أنابيب الكربون النانوية، الإسمنت البورتلاندي، الحديد-نحاس، المسعر التفاضلي، قياس التمدد الحراري، التغير في الوزن حرارياً، انعراج الأشعة السينية، مطيافية رامان، التلألؤ الضوئي.

INFLUENCE OF NANOMETRIC ADDITIONS ON THE THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF MATERIALS

Abstract:

The objective of the work undertaken within the framework of this thesis is the study of the thermodynamic and structural characteristics of a class of nanocomposites. The characteristics of luminescent materials based on microcrystalline cellulose (MCC) containing oxides and rare earth elements were investigated. In order to highlight the role of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in the improvement of physical properties of materials (portland cement, FeCu), several thermodynamic and structural techniques have been carried out.

• For luminescent materials:

Several series (A, B, C and D) of samples were studied.

Several non-destructive testing methods have been used.

The results obtained are a contribution to the development of cellulose/oxide composites studied as luminescent transformers of violet and blue light and of a new type of electroluminescent diodes of white light.

• For Portland cement + plasticizer nanocomposites / MWCNT:

Two samples underwent several characterizations to study the effect of the addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) on the thermodynamic and structural properties of the samples produced.

The DSCs of the two samples are similar. The two curves contain the same number of anomalies and they appear at the same temperatures. This can mean that only one mechanism is operational. The effect of MWCNT dispersion plays a significant role.

TG has shown that MWCNTs well stabilize the matrix.

The agglomeration of MWCNTs blocks the expansion of the matrix which can lead to contraction and occupation of different types of defects.

The XRD showed a remarkable increase in the intensity of the peaks of the spectrum of the sample containing the MWCNTs. This may be related to the increase in the degree of crystallinity of the CH formed and/or to the increase in the rate of its formation.

• For FeCu / MWCNT nanocomposites:

Four FeCu-based nanocomposites containing different concentrations of MWCNT (0%, 0.25%, 0.75% and 1% MWCNT) were synthesized by high energy ball milling, then underwent characterizations using different techniques.

XRD has shown that crystallite sizes vary from 26 to 84 nm and the stresses are negligible. The FeCu + 1% MWCNT sample has the best refinement.

SERS characterization revealed that the 1% concentration of MWCNT is responsible for the homogeneous distribution of MWCNT. In addition, the I_D/I_G ratio decreased with the increasing of MWCNT concentration.

A decrease in the expansion of the three nanomaterials was observed compared to conventional materials. The introduction of 1% MWCNT is the cause of the lower expansion.

At low temperatures, the TG curves are line segments. As the temperature rises, TG increases slightly. At high temperatures, the effect of oxidation depends on the concentration of MWCNT. The FeCu/1% MWCNT nanomaterial has the lowest TG.

The DSC results showed the same observation as that of the TG analysis.

Keywords: Cellulose, MWCNT, Portland cement, Fe-Cu, DSC, Dilatometry, TG, DRX, SERS, Photoluminescence.

Résumé :

L'objectif du travail entrepris dans le cadre de cette thèse est l'étude des caractéristiques thermodynamiques et structurales d'une classe de nanocomposites. Les caractéristiques des matériaux luminescents à base de cellulose microcristalline (MCC) contenant des oxydes et des terres rares ont été étudiées. Afin de mettre en évidence le rôle des nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) dans l'amélioration des propriétés physiques des matériaux (ciment portland, FeCu), plusieurs techniques thermodynamiques et structurales ont été faites.

- Pour les matériaux luminescents :

Plusieurs séries (A, B, C et D) d'échantillons ont été étudiées.

Plusieurs méthodes de contrôle non destructives ont été utilisées.

Les résultats obtenus sont d'un apport pour le développement des composites de cellulose/oxydes étudiés en tant que transformateurs luminescents de lumière violette et bleue et d'un nouveau type de diodes électroluminescentes de lumière blanche.

- Pour les nanocomposites ciment portland+plastifiant/MWCNT :

Deux échantillons ont subi plusieurs caractérisations pour étudier l'effet de l'addition de nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) sur les propriétés thermodynamiques et structurales des échantillons élaborés.

Les DSC des deux échantillons sont similaires. Les deux courbes contiennent le même nombre d'anomalies et elles apparaissent aux mêmes températures. Cela peut signifier qu'un seul mécanisme est opérationnel. L'effet de la dispersion des MWCNT joue un rôle non négligeable.

La TG a montré que les MWCNT stabilisent mieux la matrice.

L'agglomération des MWCNT bloque la dilatation de la matrice ce qui peut conduire à une contraction et une occupation des différents types de défauts.

La DRX a montré une augmentation remarquable de l'intensité des pics du spectre de l'échantillon contenant les MWCNT. Cela peut être lié à l'augmentation du degré de cristallinité du CH formé et/ou à l'augmentation du taux de sa formation.

- Pour les nanocomposites FeCu/MWCNT :

Quatre nanocomposites à base de FeCu contenant différentes concentrations de MWCNT (0%, 0.25%, 0.75% et 1% MWCNT) ont été synthétisés par le broyage à boulets à haute énergie, puis ont subis des caractérisations en utilisant différentes techniques.

La DRX a montré que les tailles des cristallites varient de 26 à 84 nm et les contraintes sont négligeables. L'échantillon FeCu+1% MWCNT a le meilleur raffinement.

La caractérisation SERS a révélé que la concentration de 1% de MWCNT est à l'origine de la distribution homogène de MWCNT. De plus, le rapport I_D/I_G a diminué avec l'augmentation de la concentration en MWCNT.

Une diminution de la dilatation des trois nanomatériaux a été observée par rapport aux matériaux conventionnels. L'introduction de 1% MWCNT est la cause de la plus faible expansion.

Aux basses températures, les courbes TG sont des segments de droite. Lorsque la température augmente, la TG augmente légèrement. Aux hautes températures, l'effet de l'oxydation dépend de la concentration de MWCNT. Le nanomatériau FeCu+1% MWCNT a la plus faible TG.

Les résultats de la DSC ont montré la même observation que celle de l'analyse de la TG.

Mots clé: Cellulose, MWCNT, Ciment portland, Fe-Cu, DSC, Dilatométrie, TG, DRX, SERS, Photoluminescence.