

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES



FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT MATERIAUX ET DEVELOPPEMENT DURABLE

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Sciences Physiques

Option : Nanomatériaux

Sujet de thèse

*La charge critique de flambement  
d'un nanotube en carbone*

Présenté par : Mme CHEMI Awda

Soutenu le 14 / 03 / 2018 devant le jury composé de :

Président	: TOUNSI Abdelouahed	Professeur	UDL SIDI BEL ABBES
Examineurs	: BENZAIK Abdelnour	Professeur	UDL SIDI BEL ABBES
	: ZIDOUR Mohamed	MCA	U.TIARET
	: BOUSAHLA Abdelmoumen Anis	MCA	C.U.RELIZANE
	: BESSEGHIR Abderrahmane	MCA	C.U.TISSEMSILET
Encadreur	: HEIRECHE Houari	Professeur	UDL SIDI BEL ABBES

*Année universitaire 2017-2018*

# Remerciement

Tout d'abord, je remercie profondément mon encadreur, Mr H.HEIRECHE Professeur auprès de l'université de Djilali liabes de Sidi-Bel-Abbès, pour m'avoir fait confiance et avoir bien voulu se lancer avec moi dans la nanotechnologie. Merci pour ta disponibilité et tes conseils avisés, sans lesquels ce travail ne serait pas arrivé là où il en est aujourd'hui.

Je tiens à remercier particulièrement Mr TOUNSI Abdelouahed Professeur auprès de l'université de Djilali liabes de Sidi-Bel-Abbès, qui a accepté de présider le jury.

Je remercie vivement ZIDOUR Mohamed Maître de conférences de l'université Ibn Khaldoune de TIARET pour son aide et son soutien jusqu'à l'aboutissement de ce travail et m'honorer de faire partie du jury.

De sincères remerciements également à Mr BENZAIER Abdelnour Professeur auprès de l'université de Djilali liabes de Sidi-Bel-Abbès, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je voudrais remercier BOUSAHLA Abdelmoumen Anis Maître de conférence auprès de centre universitaire de RELIZANE pour d'avoir accepté de faire partie du jury.

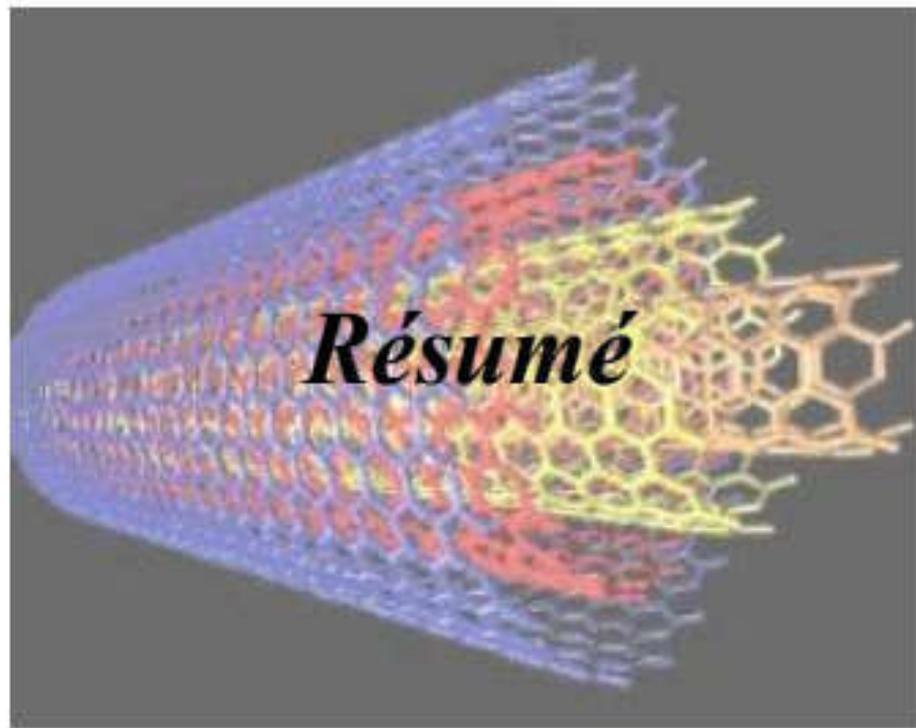
Je remercie monsieur BESSEGHIR Abderrahmane Maître de conférences de centre universitaire de TISSEMSILET pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens en particulier et avant tout à remercier mes parents, sans lesquels je n'aurais pu terminer ce travail et qui m'ont toujours apporté tout leur soutien et leur appui.

Je tiens aussi à remercier mon mari qui m'a aidé pour réaliser ce travail malgré sa lourde tâche que ce soit avec sa thèse de doctorat.

Je tiens aussi remercier mes enfants MOHAMED et FARAH mes chers frères et sœurs, et mes chers amis et en particulier les enseignants et l'équipe administratif de département ST de l'université Hassiba benbouali de CHLEF.

Enfin à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail, à tous encore Merci.



## Résumé :

Le présent travail étudie la charge critique de flambement des nanotubes de carbone à double couche (DWCNT) sous compression axiale. En utilisant la théorie de l'élasticité non locale, le modèle de poutre Timoshenko a été mis en œuvre. Selon les équations de gouvernance de la théorie non locale, la solution analytique est dérivée et la solution pour les charges critiques de flambement non locales est obtenue. Les Valeurs du module de Young utilise dans cette étude de trois types de nanotubes de carbone double couche (DWCNT) armchair, zigzag et chiral sont calculées par la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la charge critique de flambement. D'autre part, le modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko est utilisé aussi pour étudié le flambement d'un nanotube de carbone double couche (DWCNT) situé dans un milieu élastique. L'influence de la chiralité du nanotube de carbone, l'effet nonlocal ( $\epsilon_0 a$ ), le paramètre du module Winkler ( $k_{win}$ ), le rapport ( $L/d$ ) et le nombre de mode ( $k$ ) sur la charge critique de flambements est analysé et discuté.

**Mots-clés:** *nanotubes double couche; Chiralité; Flambement; Elasticité non locale; Timoshenko; nanomatériaux.*

## Abstract:

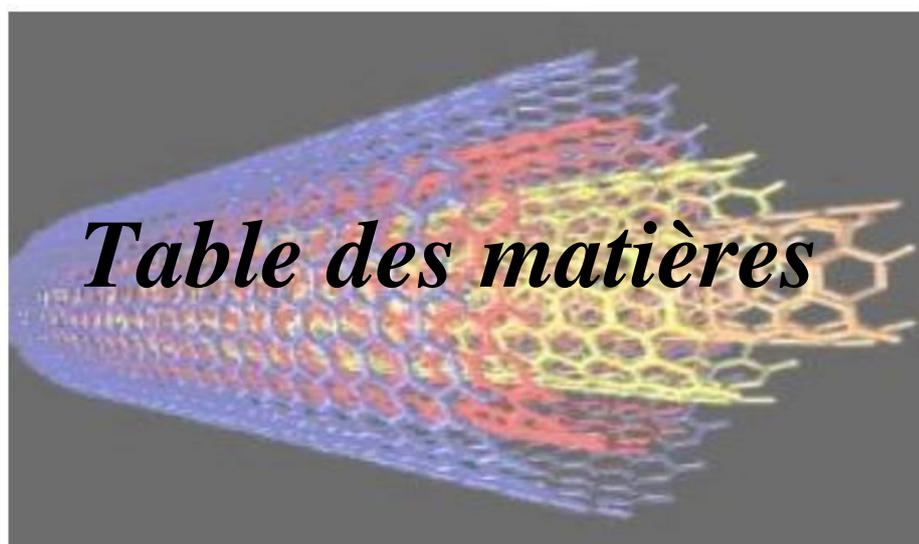
The present study investigates the elastic buckling of chiral double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) under axial compression. Using the non-local elasticity theory, Timoshenko beam model has been implemented. According to the governing equations of non-local theory, the analytical solution is derived and the solution for non-local critical buckling loads is obtained. The Young's modulus used in this study of three types of double-walled carbon nanotubes, armchair, zigzag and chiral tubules, are calculated based on molecular dynamics simulation. The dependence of non-local critical buckling loads on the chirality of double-walled carbon nanotube, the mode number and aspect ratio of length to diameter with and without elastic medium is examined. The numerical results show the influence of non-local small-scale coefficient, the vibrational mode number, the chirality of carbon nanotube and aspect ratio of the (DWCNTs) on non-local critical buckling loads of the (DWCNTs). The results indicate the dependence of non-local critical buckling loads on the chirality of single-walled carbon nanotube with increase the non-local small-scale coefficient, the vibrational mode number and aspect ratio of length to diameter.

**Keywords:** *double-walled carbon nanotubes; chirality; buckling; small-scale; non-local elasticity; nanomaterial.*

## المخلص:

تحقق هذه الدراسة اللاتواء المرن للأنابيب النانوية الكربونية ثنائي الطبقة تحت ضغط محوري باستخدام نظرية المرونة غير المحلية، تم تطبيق نموذج لرافدة تيموشينكو موجود داخل وسط مطاطي، وفقا للمعادلات الموجودة للنظرية غير المحلية، يتم استخلاص الحل التحليلي ويتم الحصول على حل لأحمال التواء الحرجة غير المحلية. النتائج العددية المتحصل عليها تبين وجود معامل صغير الحجم غير محلي، و النبض الذبذبي، و الأنابيب النانوية الكربونية ونسبة العرض إلى الارتفاع على أحمال التواء الحرجة غير المحلية. وتشير النتائج إلى اعتماد أحمال التواء الحرجة غير المحلية على هيكل الأنابيب النانوية الكربونية ثنائية الطبقة مع زيادة معامل الغير المحلي.

**كلمات مفتاحية:** *أنابيب النانو الكربونية، هيكل، التواء، مطاطي غير محلي، نانو مادي.*



*Table des matières*

# Table des matières

Résumé .....	i
Liste des figures .....	v
Liste des tableaux .....	vi
Liste des abréviations .....	viii
Liste des notations .....	01
Introduction générale .....	01
Chapitre I : Généralités sur les nanotubes de carbone	
I. Introduction .....	04
II. Le carbone .....	04
II.1. Hybridation du carbone et liaisons moléculaires .....	04
II.2. Les formes traditionnelles du carbone .....	05
II.2.1 Le graphite .....	05
II.2.2 Le diamant .....	06
II.2.3 Les carbones « mal organisés ».....	07
III. Nouvelles formes du carbone .....	08
III.1. Fullerènes et dérivés .....	08
III.2. Nanotubes de carbone .....	09
III.2.1. Historique des nanotubes de carbone .....	09
III.2.2. Les différentes familles de nanotubes de carbone .....	11
III.2.2. a. Les nanotubes de carbone monoparois (ou monofeuillets) .....	11
III.2.2. b. Les nanotubes de carbone multiparois (ou multifeuillets) .....	12
IV. Synthèse des nanotubes de carbone .....	13
IV.1. Méthode de l'arc électrique .....	14
IV.2. Ablation par laser .....	15
IV.3. Méthode de dépôt chimique en phase vapeur .....	17
IV.4. Décomposition catalytique (HiPCO) .....	18
V. Défauts des nanotubes de carbone .....	19
VI. Propriétés des nanotubes de carbone et application .....	20
VI.1. Propriétés mécaniques .....	21

# Table des matières

---

VI.2. Propriétés thermiques .....	23
VI.3. Propriétés électroniques .....	24
VI.4. Propriétés optiques .....	27
VI.5. Propriétés électriques .....	27
VI.6. Propriétés de capillarité .....	30
VI.7. Intercalation .....	31
VII. Les méthodes de purification des NTC .....	33
VII.1. Les méthodes chimiques de purification .....	33
VII.2. Les méthodes physiques de purification .....	34
VIII. Méthodes de caractérisation .....	35
VIII.1. Microscopies .....	35
VIII.2. Spectroscopies .....	37
VIII.3. Autres méthodes .....	41
IX. Inconvénients : Prix, synthèse et toxicité .....	43
X. Conclusion .....	43
Référence .....	45
Chapitre II : Les nanocomposites (polymère-nanotubes de carbone)	
I. Introduction .....	53
II. Les polymères .....	53
II.1. Synthèse .....	53
II.2. Structure .....	54
II.3. Propriétés thermiques .....	56
II.3.1. Les polymères thermodurcissables .....	56
II.3.2. Les polymères thermoplastiques .....	59
II.3.4. Elastomères.....	59
II.4. Structures moléculaire des polymères solides .....	60
II.4.1. Structure amorphe et cristallin .....	60
II.4.2. Structure semi-cristalline .....	61
III- Les nanocomposites .....	61
III .1 Présentation des matériaux composites .....	61
III.2 Etat de l'art sur les matériaux composites à base de NTCs et leurs applications	62

# Table des matières

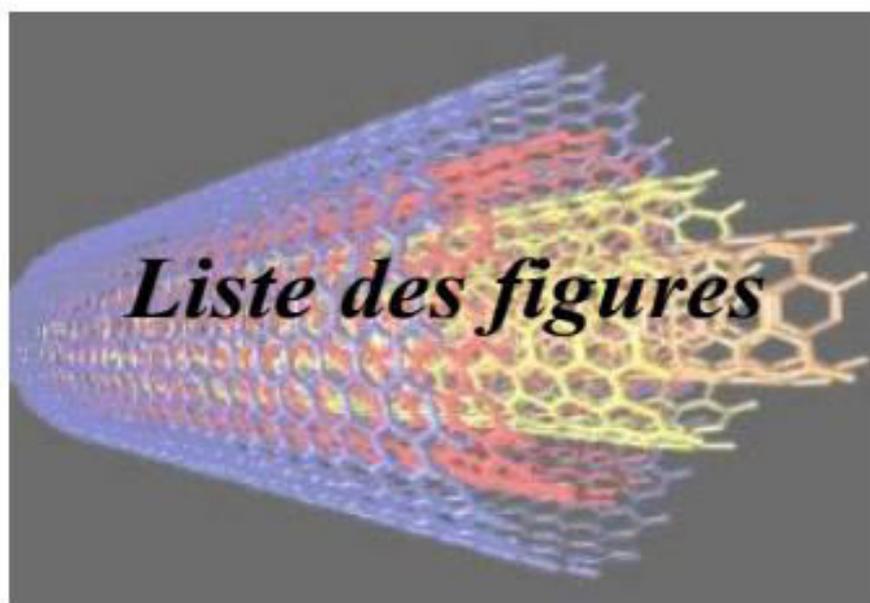
---

III.2.1. Incorporation des NTCs dans des métaux .....	63
III.2.2 Incorporation des NTCs dans des céramiques .....	65
III.2.3. Incorporation des NTCs dans des polymères.....	67
III-3. Propriétés des nanocomposites polymère-CNT .....	70
III-3.1.Propriétés électriques .....	70
III-3.2.Propriétés thermiques .....	71
III-3.3. Propriétés optiques et photovoltaïques .....	71
III.3.4. Propriétés mécaniques .....	72
IV- Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère .....	72
V- Méthodes de préparations .....	73
V.1. Mélange en solution .....	73
V.2. Mélange à l'état fondu .....	73
V.3. Polymérisation in situ .....	74
VI. Dispersion des nanotubes de carbone .....	75
VI.1 Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide d'ultrasons .....	75
VI.2- Dispersion mécanique par tricylindre .....	76
VII-Conclusion .....	78
VIII-Références .....	79
Chapitre III Etude de la charge critique de flambement non locales pour diverses chiralités $\alpha$ nanotubes de carbone double couches (DWCNT)	
I. Introduction .....	82
II-Paramètre géométriques caractéristiques des SWCNTs et des DWCNTs.....	83
III-La mécanique moléculaire.....	86
IV-Analyse de flambement des nanotubes de carbone .....	87
V-Les modèles théoriques du milieu continu non local .....	88
V.1- Modèle Euler-Bernoulli .....	89
V.2- Modèle Timoshenko .....	93

# Table des matières

---

V.2.a- Le modèle non local de la poutre Timoshenko de (SWCNTs) .....	93
V.2.b- Modèles de poutres Timochenko non locaux de (DWCNTs) .....	96
VI- Analyse de flambement des nanotubes de carbone dans un milieu élastique.....	98
V-Conclusion .....	100
Référence .....	101
Chapitre IV : Résultat et discussions	
I. Introduction .....	104
II. Conclusion .....	111
Référence .....	113
Conclusion générale .....	114



## Liste des figures

---

### CHAPITRE I

<b>Figure I.1 :</b>	<i>les différentes hybridations du carbone</i>	<b>5</b>
<b>Figure I.2 :</b>	<i>Structure du graphite hexagonal.</i>	<b>6</b>
<b>Figure I.3 :</b>	<i>Structure du diamant</i>	<b>7</b>
<b>Figure I.4 :</b>	<i>Structure du C60. Les liaisons C-C communes à un hexagone et un pentagone sont représentées en rouge.</i>	<b>8</b>
<b>Figure I.5 :</b>	<i>Du C60 au C80: les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge.</i>	<b>9</b>
<b>Figure I.6 :</b>	<i>Nanotube de carbone monocouche.</i>	<b>9</b>
<b>Figure I.7 :</b>	<i>Représentation graphique d'un SWNT (gauche) et image de microscope électronique à transmission de plusieurs SWNT (droite).</i>	<b>12</b>
<b>Figure I.8 :</b>	<i>à gauche: Représentation graphique d'un MWNT et à droite: image de microscope électronique à transmission de plusieurs MWNT.</i>	<b>13</b>
<b>Figure I.9 :</b>	<i>Structures possibles des MWNT. Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin</i>	<b>13</b>
<b>Figure I.10 :</b>	<i>Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes monocouches par arc électrique.</i>	<b>15</b>
<b>Figure I.11 :</b>	<i>Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite.</i>	<b>16</b>
<b>Figure I.12 :</b>	<i>Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC).</i>	<b>17</b>
<b>Figure I.13 :</b>	<i>Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés -b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel</i>	<b>17</b>
<b>Figure I.14 :</b>	<i>A gauche : Schéma de Production de nanotubes par méthode HiPCo. A droite: Image TEM de nanotubes (HiPCO).</i>	<b>19</b>
<b>Figure I.15 :</b>	<i>Fermeture des nanotubes de carbone</i>	<b>19</b>
<b>Figure I.16 :</b>	<i>Courbure induite dans un réseau graphitique par un : a. heptagone b. pentagone</i>	<b>20</b>
<b>Figure I.17 :</b>	<i>Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par : a. un coude, b. des jonctions Y, c. un changement de diamètre</i>	<b>20</b>
<b>Figure I.18 :</b>	<i>Utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM. (a) : une pointe classique (en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), de forme pyramidale. (b): on y distingue l'extrémité effilée du fagot, qui se termine par un seul MWNT.</i>	<b>22</b>
<b>Figure I.19 :</b>	<i>Images AFM en mode tapping d'une tranchée. (a) représente l'image obtenue avec une pointe nue de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La figure (b) indique l'image prise avec un MWNT attaché à ce même type de pointe.</i>	<b>23</b>
<b>Figure I.20 :</b>	<i>Jonction intramoléculaire de type métal-semiconducteur. (a) Image AFM en mode tapping d'un SWNT. (b) Illustration de la structure du coude.</i>	<b>25</b>
<b>Figure I.21 :</b>	<i>Schéma du dispositif de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique</i>	<b>26</b>

## Liste des figures

---

	<i>décrit par Baughman et coll.</i>	
<b>Figure I.22:</b>	<i>Conductivité électrique des MWNT de différents diamètres et des SWNT en fonction de leur longueur</i>	<b>28</b>
<b>Figure I.23:</b>	<i>Courbe <math>I=f(U)</math> (a) pour le test 2-pointes et (b) pour le test à 4-pointes</i>	<b>29</b>
<b>Figure I.24:</b>	<i>(a) Image MET d'un cristal de KI au sein d'un SWNT de 1,4 nm de diamètre. (b) Modélisation du cristal observé en MET.</i>	<b>31</b>
<b>Figure I.25:</b>	<i>(A) Schéma d'une jonction p-n intratube : le SWNT est contacté par deux électrodes en Ni/Au. (B) Image AFM du SWNT, avant recouvrement par le PMMA d'une moitié du tube.</i>	<b>32</b>
<b>Figure I.26:</b>	<i>Image MEB d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (GDPC).</i>	<b>36</b>
<b>Figure I.27:</b>	<i>Images MEB de films de nanotubes multicouches alignés. (A) Les tubes ont leurs axes perpendiculaires à la surface observée. (B) les nanotubes sont couchés parallèlement à la surface.</i>	<b>36</b>
<b>Figure I.28:</b>	<i>Images STM à résolution atomique de nanotubes monocouches individuels. Le réseau graphène observé en surface des nanotubes permet une identification de la chiralité.</i>	<b>37</b>
<b>Figure I.29 :</b>	<i>Densités d'états électroniques (DOS) calculées pour différents nanotubes armchair (8,8), (9,9), (10,10) et (11,11).</i>	<b>40</b>
<b>Figure I.30:</b>	<i>Spectres UV-visible-proche IR de nanotubes monocouches issus de deux méthodes de synthèse différentes : (a) correspond à des SWNTs produits par le procédé HiPco, le spectre (b) par ablation laser.</i>	<b>40</b>
<b>Figure I.31:</b>	<i>Représentation d'un réseau triangulaire de nanotubes armchair (10,10).</i>	<b>41</b>
<b>Figure I.32:</b>	<i>Analyse thermogravimétrique d'un échantillon brut de nanotubes produits par arc électrique. Le signal ATG est représenté en trait continu.</i>	<b>42</b>
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>Figure II.1:</b>	<i>Les liaisons entre les atomes dans les polymères.</i>	<b>55</b>
<b>Figure II.2:</b>	<i>Eprouvette d'époxy fabriqué au laboratoire</i>	<b>58</b>
<b>Figure II.3:</b>	<i>Structure du DGEBA.</i>	<b>58</b>
<b>Figure II.4:</b>	<i>Structure du triéthylène tétramine.</i>	<b>58</b>
<b>Figure II.5:</b>	<i>a) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.</i>	<b>61</b>
<b>Figure II.6:</b>	<i>Structure d'un polymère semi-cristallin.</i>	<b>61</b>
<b>Figure II.7:</b>	<i>a) Images MEB de l'homogénéité du mélange poudre Al-Si et nanotubes de carbone, b) et d) montrent la présence de NTCs sur la surface de la poudre Al-Si, c) NTCs entremêlés.</i>	<b>63</b>
<b>Figure II.8:</b>	<i>a) Schéma de la pulvérisation plasma sur une structure, b) image des structures cylindriques en composite NTCs/Al-Si.</i>	<b>64</b>

## Liste des figures

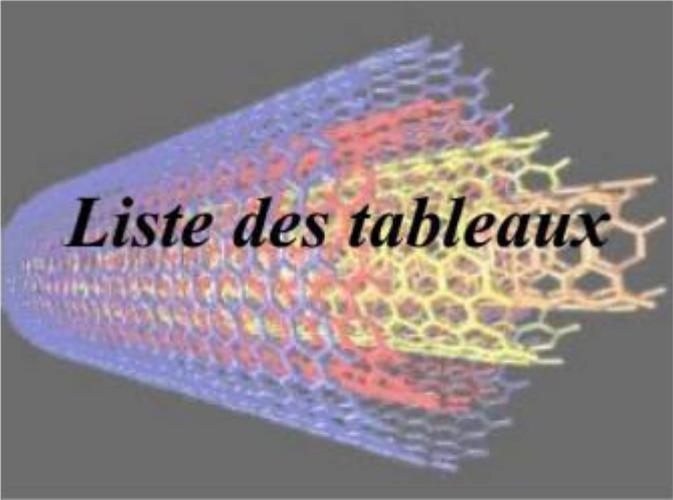
<b>Figure II.9:</b>	<i>a) image MEB de la surface du composite NTC/2024 Al, b) variation du CTE en fonction de (T) pour le composite 1%.m NTC/2024 Al, l'aluminium pur et le 2024 Al.</i>	<b>64</b>
<b>Figure II.10:</b>	<i>a) Images MEB du nano-composite NTC/FeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) zoom du nano-composite.</i>	<b>65</b>
<b>Figure II.11:</b>	<i>a) Images MEB du composite NTC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 7,39%.m, b) variation de la conductivité thermique en fonction de (T) pour les Nanocomposites NTC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</i>	<b>66</b>
<b>Figure II.12:</b>	<i>a) Images MEB du composite NTC/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, b) variation de la conductivité électrique (<math>\sigma</math>) en fonction de la concentration du composite NTC/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<b>67</b>
<b>Figure II.13:</b>	<i>Courbe typique de stress du PBO et du NTC/PBO.</i>	<b>68</b>
<b>Figure II.14:</b>	<i>Conductivité thermique effective en fonction de l'orientation des NTCs dans le polymère, a) organisation axiale, b) organisation parallèle, c) et aléatoire des NTCs.</i>	<b>68</b>
<b>Figure II.15:</b>	<i>Conductivité électrique du composite NTC/époxy en fonction de la quantité de NTCs pour deux méthodes de traitement de purification des NTCs (avec et sans acide).</i>	<b>69</b>
<b>Figure II.16:</b>	<i>Image TEM d'une fracture interne du composite époxy après avoir subi une coupe parallèle au sens de traction. L'épaisseur de l'échantillon est de 90 nm.</i>	<b>70</b>
<b>Figure II.17:</b>	<i>Evolution de la conductivité thermique dans un nanocomposite à matrice polyuréthane, avec des MWNTs modifiés par deux voies chimiques différentes.</i>	<b>71</b>
<b>Figure II.18:</b>	<i>Deux manières de représenter la formation et la cavitation des bulles.</i>	<b>76</b>
<b>Figure II.19:</b>	<i>Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne).</i>	<b>76</b>
<b>Figure II.20:</b>	<i>Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne).</i>	<b>77</b>
<b>Figure II.21:</b>	<i>Actions mécaniques exercées sur le fluide (Source : IPAT TU-Braunschweig, Allemagne).</i>	<b>77</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>Figure III.1:</b>	<i>Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube (a) zigzag, (b) chaise (armchair), (c) chiral.</i>	<b>84</b>
<b>Figure III.2:</b>	<i>Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base <math>a_1</math> et <math>a_2</math></i>	<b>85</b>
<b>Figure III.3:</b>	<i>L'énergie due à des interactions liées (c-c) et non-liées (van der Walls).</i>	<b>87</b>
<b>Figure III.4:</b>	<i>Flambement d'une poutre.</i>	<b>88</b>
<b>Figure III.5:</b>	<i>Notation et géométrie d'un élément de la barre Euler –Bernoulli.</i>	<b>89</b>
<b>Figure III.6:</b>	<i>Une poutre repose sur une fondation élastique (Winkler-Pasternak).</i>	<b>99</b>
<b>CHAPITRE IV</b>		
<b>Figure IV.1:</b>	<i>Les valeurs des rapports (PE / PT) de nanotubes de carbone, avec rapport de respect en utilisant le modèle de poutre non local de Timoshenko (PT) et le</i>	<b>105</b>

## Liste des figures

---

*modèle de poutre d'Euler non local (PE).*

- Figure IV.2:** *Relation entre la charge critique de flambement et les coefficients d'échelle ( $e_0a$ ) du nanotube de carbone double couche; La valeur de ( $L/d$ ) est 10* **105**
- Figure IV.3:** *Relation entre la charge critique non locale de flambement et le nombre de mode ( $N$ ) du nanotube de carbone double; La valeur de ( $L/d$ ) est 10.* **106**
- Figure IV.4:** *Effet du rapport d'aspect et de la chiralité du nanotube de carbone double sur la charge critique non locale de flambement en mode fondamental et coefficient d'échelle ( $e_0a = 2nm$ ).* **107**
- Figure IV.5:** *Relation entre les valeurs des charges critiques de flambement des nanotubes de carbone double couches (DWCNT) pour ces chiralités et les valeurs du paramètre de milieu élastique en mode fondamental où ( $e_0a = 2 nm$  et  $L / d = 10$ ).* **109**
- Figure IV.6:** *Effet du milieu élastique et du nombre de mode sur les charges critiques de flambement des nanotubes de carbone double couches type armchair (20,20) (25,25) où ( $e_0a = 2 nm$  et  $L / d = 10$ ).* **109**



## Liste des tableaux

---

### CHAPITRE I

<b>Tableau I.1 :</b>	<i>Propriétés mesurées et calculées des SWNTs et des MWNTs.</i>	<b>21</b>
----------------------	---	-----------

### CHAPITRE II

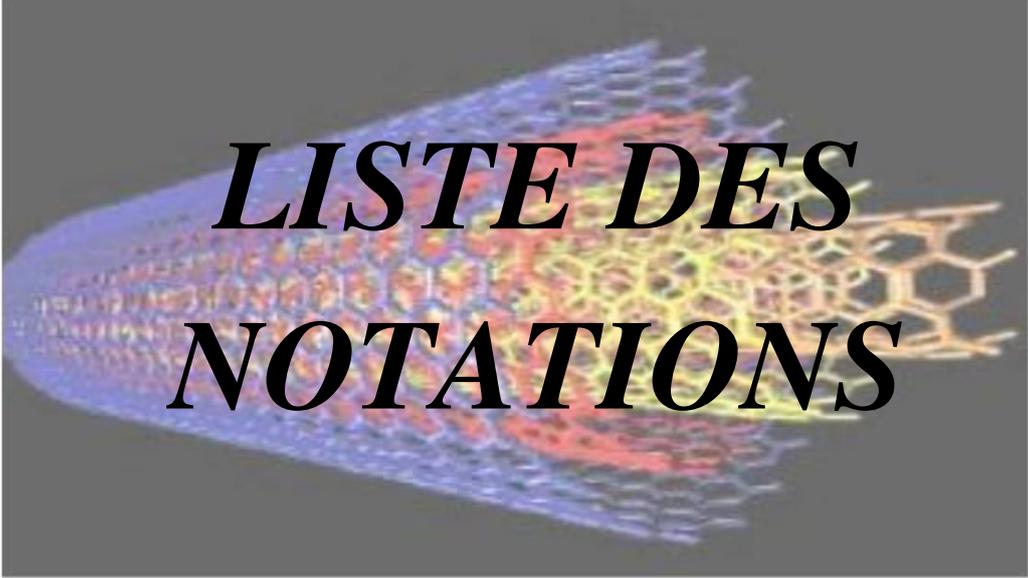
<b>Tableau II.1:</b>	<i>Structures chimiques de quelques polymères.</i>	<b>55</b>
<b>Tableau II.2:</b>	<i>Comparaison des différentes méthodes d'élaboration des composites polymères/NTC.</i>	<b>74</b>

### CHAPITRE III

<b>Tableau III.1:</b>	<i>Caractéristiques structurales d'un nanotube de carbone mono- couche en fonction de sa symétrie.</i>	<b>86</b>
-----------------------	--	-----------

### CHAPITRE IV

<b>Tableau IV.1 :</b>	<i>liste les valeurs du module de Young des nanotubes de carbone mono et doubles couches pour différentes chiralités.</i>	<b>104</b>
<b>Tableau IV.2 :</b>	<i>Liste des valeurs de la charge critique non locale de flambement de nanotubes de carbone pour différentes chiralités d'armchair, nombre de modes (N) et rapports d'aspect (L / d), où <math>e_0a = 2</math> nm.</i>	<b>108</b>
<b>Tableau IV.3 :</b>	<i>Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale de nanotubes de carbone pour différentes chiralités chirales, nombre de modes (N) et rapports (L/d), où <math>e_0a = 2</math> nm.</i>	<b>108</b>
<b>Tableau IV.4 :</b>	<i>Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale pour différentes chiralités de Zigzag, nombre de modes (N) et rapports (L/d) de nanotubes de carbone, où <math>e_0a = 2</math> nm.</i>	<b>108</b>
<b>Tableau IV.5:</b>	<i>Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale de nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique pour différentes de chiralités d'Armchair et rapport (L / d) où <math>k_{win} = 0,8</math>.</i>	<b>110</b>
<b>Tableau IV.6:</b>	<i>Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale de nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique pour différentes de chiralités Chiral et rapport (L / d) où <math>k_{win} = 0,8</math>.</i>	<b>111</b>
<b>Tableau IV.7:</b>	<i>Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale pour différentes de chiralités de Zigzag et rapport (L / d) de nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique où <math>k_{win} = 0,8</math>.</i>	<b>111</b>



***LISTE DES  
NOTATIONS***

# LISTE DES NOTATIONS

---

## Liste des notations :

$A$	<i>La surface de la section d'un nanotube.</i>
$a_1, a_2$	<i>Les vecteurs de base du graphène.</i>
$ch$	<i>Le vecteur chiral.</i>
$C_{ijkl}$	<i>Le coefficient d'interaction par unité de longueur.</i>
$d_{in}$	<i>Le diamètre du nanotube interne.</i>
$E_a$	<i>Le module de Young du nanotube type armchair.</i>
$E_{SWNT}$	<i>Le module de Young du nanotube monocouche.</i>
$e_0$	<i>Une constante appropriée à chaque matériel.</i>
$e_0a$	<i>Le rapport de petite échelle.</i>
$F$	<i>Force de traction.</i>
$f(x)$	<i>Une charge répartie appliquée par le milieu élastique.</i>
$G$	<i>Le module de cisaillement.</i>
$h$	<i>L'espacement entre les couches d'un nanotube de carbone.</i>
$k_{win}$	<i>Le module d'élasticité du ressort.</i>
$k$	<i>Le nombre de mode.</i>
$l_0$	<i>La longueur de la liaison carbone-carbone.</i>
$L$	<i>La longueur du nanotube de carbone.</i>
$L/d$	<i>Le rapport longueur/diamètre.</i>
$M$	<i>Le moment de flexion.</i>
$(n, m)$	<i>Un couple de nombres entiers qui définit la structure du nanotube.</i>

# LISTE DES NOTATIONS

---

$N$	<i>Le nombre de couche.</i>
$N'$	<i>Le nombre des hexagonales le long de la direction axiale du nanotube.</i>
$P(x)$	<i>L'interaction d'intertube de Van der Waals.</i>
$R$	<i>Le rayon du nanotube.</i>
$t$	<i>L'épaisseur de la couche d'un nanotube.</i>
$T$	<i>Le moment de torsion.</i>
$U_{\rho}$	<i>Energies associées aux liaisons allongées.</i>
$U_{\theta}$	<i>Energies associées à la variation des angles.</i>
$U_{\tau}$	<i>Energies associées aux torsions.</i>
$U_w$	<i>Energies associées aux inversions.</i>
$U_{vdw}$	<i>L'énergie due à l'interaction non-liée de van der Waals.</i>
$u_i$	<i>Le vecteur de déplacement.</i>
$V$	<i>La force de cisaillement.</i>
$W_1$	<i>L'amplitude de déflexions des tubes intérieurs.</i>
$W_2$	<i>L'amplitude de déflexions des tubes externes.</i>
$\theta$	<i>L'angle chiral.</i>
$\sigma_{ij}$ et $\epsilon_{ij}$	<i>Les tenseurs des contraintes et déformations.</i>
$\tau$	<i>Contrainte tangentielle.</i>
$\psi$	<i>L'angle de rotation de la section d'une poutre.</i>



***LISTE DES  
ABREVIATIONS***

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

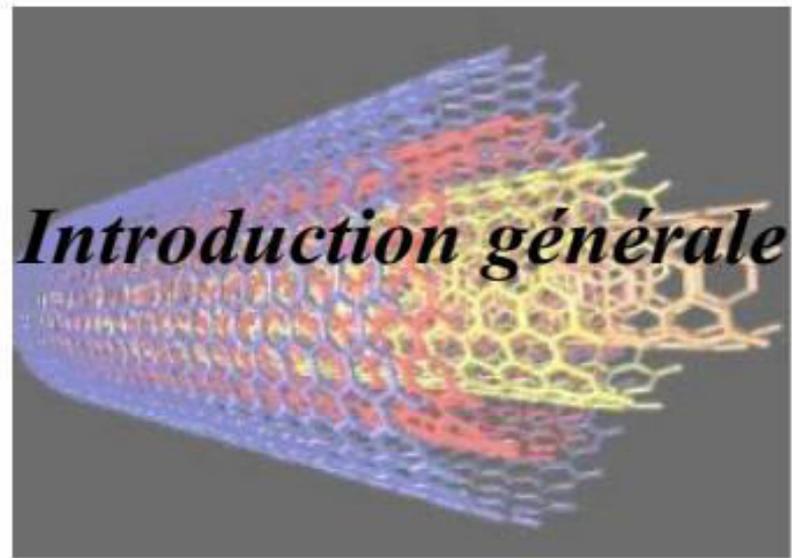
### Liste des abréviations

<i>AFM:</i>	<i>Microscopie à force atomique.</i>
<i>C-C:</i>	<i>La liaison carbone-carbone.</i>
<i>CMAI:</i>	<i>Composite à matrice aluminium.</i>
<i>CMM :</i>	<i>Composite à matrice métallique.</i>
<i>CMMg:</i>	<i>Composite à matrice magnésium.</i>
<i>CMTi :</i>	<i>Composite à matrice titane.</i>
<i>CVD:</i>	<i>Chemical Vapor Deposition.</i>
<i>C60:</i>	<i>Fullerène C60.</i>
<i>C70:</i>	<i>Fullerène C70.</i>
<i>C80:</i>	<i>Fullerène C80.</i>
<i>DQM</i>	<i>la méthode différentielle quadratique.</i>
<i>DWCNT</i>	<i>Dable Wall Carbone NanoTube.</i>
<i>HiPCo:</i>	<i>High Pressure dismutation of CO.</i>
<i>HFCVD:</i>	<i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition.</i>
<i>HP:</i>	<i>Haute performance.</i>
<i>MD:</i>	<i>La dynamique moléculaire.</i>
<i>MMCs:</i>	<i>Metal-matrix composites.</i>
<i>MWCNT:</i>	<i>Multi Wall Carbone NanoTube.</i>
<i>Nd-YAG:</i>	<i>Un laser employé dans la méthode de l'ablation laser.</i>
<i>NTC:</i>	<i>Carbone NanoTube.</i>
<i>OLEDs:</i>	<i>D'éclairage à diodes électroluminescentes organiques.</i>
<i>ONERA:</i>	<i>Laboratoire d'Etudes des Microstructures, Châtillon.</i>
<i>PA:</i>	<i>Polyamide.</i>
<i>PAI:</i>	<i>Polyamide-imide.</i>
<i>PAN :</i>	<i>Polyacrylonitrile.</i>
<i>PBT:</i>	<i>Butylénique.</i>
<i>PC:</i>	<i>Polycarbonate.</i>
<i>PCS :</i>	<i>Polycarbosilane.</i>
<i>PE :</i>	<i>Polyéthylène.</i>
<i>PEI:</i>	<i>Polyéther-imide.</i>
<i>PEEK:</i>	<i>Polyéther-éther-cétone.</i>

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

<i>PES:</i>	<i>Polyéther-sulfone.</i>
<i>PET:</i>	<i>Polytéraphthalate éthylénique.</i>
<i>PMMA:</i>	<i>Le polyméthacrylate de méthyle.</i>
<i>POE:</i>	<i>Le polyoxyde d'éthylène.</i>
<i>POM:</i>	<i>Polyoxyméthylène.</i>
<i>PP:</i>	<i>Polypropylène.</i>
<i>PP/PP-g-AM</i>	<i>(polypropylène greffé anhydride maléique) /argile.</i>
<i>PPS:</i>	<i>Phénylène.</i>
<i>PS:</i>	<i>Le polystyrene.</i>
<i>PSU:</i>	<i>Polysulfurés.</i>
<i>PTCS:</i>	<i>Polytitanocarbosilane.</i>
<i>PTFE:</i>	<i>Le polytétrafluoroéthylène.</i>
<i>PUR:</i>	<i>Polyuréthane.</i>
<i>PVC:</i>	<i>Le polychlorure de vinyle.</i>
<i>SEB:</i>	<i>Single Euler Bernoulli beam.</i>
<i>STB:</i>	<i>Single Timoshenko beam.</i>
<i>STM:</i>	<i>Microscopie à effet tunnel.</i>
<i>SWCNT:</i>	<i>SingleWall Carbone NanoTube.</i>
<i>TD:</i>	<i>Thermodurcissable.</i>
<i>TEM</i>	<i>Microscopie électronique de transmission.</i>
<i>TP:</i>	<i>Thermoplastique.</i>



# ***Introduction Générale***

---

## **Introduction générale:**

Un monde nouveau est en train de naître, un monde qui nous promet des produits plus petits, plus légers, moins onéreux, un monde qui nous propose des ordinateurs plus performants, des moyens de communication plus rapides, des traitements médicaux plus efficaces, un environnement plus propre, un cadre de vie plus agréable. Ce monde, c'est le nanomonde, c'est-à-dire le monde des nanosciences et des nanotechnologies. Ce monde fascinant vise à élaborer de nouveaux matériaux et des composants toujours plus petits, à construire « atome par atome » de nouvelles molécules puis à les assembler pour réaliser de nouvelles fonctions, et à exploiter des phénomènes nouveaux qui n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Cette émergence des nanotechnologies et des nanosciences nécessite le développement de nouvelles techniques d'observation capables de s'adapter à cette miniaturisation des objets, afin d'étudier les propriétés physiques à l'échelle nanométrique. La mesure et la compréhension des propriétés mécaniques d'objets nanométriques peuvent en effet apporter des informations très utiles concernant leur structure, leurs applications pratiques et aussi, dans le cas de nanostructures biologiques, d'approfondir notre connaissance du fonctionnement du monde du vivant.

La découverte des nanotubes de carbone (NTCs) par S.Iijima en 1991[1] a permis d'explorer un nouveau monde à l'échelle nanométrique. Durant cette décennie, les études sur la synthèse des NTCs ont apporté une reproductibilité de ces formes allotropiques. Pour leurs propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles, ils ont éveillé l'esprit des scientifiques afin de concevoir des systèmes touchant le domaine de la nanotechnologie.

Découverts en 1991[2], les nanotubes de carbone sont le fer de lance des nanotechnologies. Un nanotube est un feuillet de graphite formé d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal, comme un nid d'abeilles, et enroulé sur lui-même comme un cigare. Son diamètre est de l'ordre du nanomètre, sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres. À chacune de ses deux extrémités se trouve une demi-molécule de fullerène. Cette molécule est constituée de 60 atomes de carbone [1],[3] son diamètre est d'environ un nanomètre et elle est formée d'hexagones et de pentagones qui lui donnent une forme presque sphérique, semblable à un ballon de football. 100 000 fois plus fin qu'un cheveu, un nanotube de carbone est 100

# *Introduction Générale*

---

fois plus résistantes et 6 fois plus légères que l'acier. Ses avantages ne s'arrêtent pas là : il est aussi flexible et conducteur, possède d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électroniques. Ses propriétés mécaniques, telles que résistance et flexibilité, en font un matériau de choix dans le domaine sportif. On en trouve déjà dans les raquettes de tennis, les clubs de golf, les cadres de vélo ou les carrosseries de Formule 1. Il représente ainsi la « fibre de carbone ultime », qui lui permet de conserver tous les avantages sans en avoir les inconvénients. En effet, alors que la fibre de carbone est fragile, le nanotube de carbone, constitué d'une seule molécule, jouit d'une cohésion atomique parfaite. Et alors que la fibre de carbone se casse dès qu'on la courbe, le nanotube peut s'enrouler et même se tisser!

Même lorsqu'il est en mélange, il est encore possible de profiter de tous ses avantages : ajouter 3 % de nanotubes à un caoutchouc synthétique multiplie par 10 sa rigidité [4]. Les nanotubes sont également utilisés en poudre. Comme la surface de contact avec l'air est très grande (plusieurs centaines de mètres carrés par gramme), il est envisagé de l'utiliser pour le stockage de gaz (batteries de voitures à hydrogène), la catalyse chimique ou le filtrage de polluants. Les nanotubes ont également des applications en électronique. Selon l'angle d'enroulement du feuillet de graphite, ils peuvent se comporter soit en conducteurs d'électricité, soit en semi-conducteurs. Un câblage de nanotubes supporte ainsi des densités de courant 1000 fois supérieures à celles du cuivre.

Depuis une trentaine d'années est apparue une nouvelle famille de matériaux à base de nanoparticules, appelée nanocomposites. L'utilisation de ces matériaux qui intéresse tout particulièrement les chercheurs et les industriels apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de différents matériaux afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications.

Les propriétés des nanocomposites dépendent de la concentration et de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice. Par exemple la mesure de l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice polymère est un autre enjeu majeur pour l'avenir des nanocomposites.

Il n'existe aujourd'hui aucune méthode directe permettant de déterminer l'état de dispersion des nanotubes dans la matrice. Certes, les microscopes électroniques actuels

# *Introduction Générale*

---

permettent d'avoir des vues très précises des nanocomposites. Du fait de leur légèreté, propriétés élastiques, thermiques ou encore la facilité de mise en œuvre, les polymères ont été utilisés dans les nanocomposites comme matrice.

Le travail réalisé durant cette thèse, on étudie la charge critique de flambement des nanotubes de carbone double couches (DWCNT) sous compression axiale. En utilisant la théorie de l'élasticité non locale, le modèle de poutre Timoshenko a été mis en œuvre.

Le but de ce travail est d'analyser la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone double couche pour différentes chiralités, pour cela on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko sur la base de la théorie élastique nonlocal. De plus, on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli pour analyser le flambement d'un nanotube double couche pour différentes chiralités (DWCNT) entourer par une matrice polymère (fondation de type Winkler). Dans le présent travail, le module de Young et le module de cisaillement du nanotube sont développés par l'utilisation de l'énergie équivalente. Différents paramètres qui influent sur les charges critiques de flambement on été utilisés comme le rapport de petite échelle ( $e_0a$ ), le rapport ( $L/d$ ), le nombre de mode ( $k$ ), le coefficient de Winkler et la chiralité du nanotube ( $n$ ).

Dans le premier chapitre, nous décrivons la structure des nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés mécaniques, électroniques et chimiques, les différentes techniques de synthèse et finalement de nombreuses applications envisagées à partir des ces matériaux seront présentées. Le second chapitre présentera les différents types de matrices existants ainsi leur classification et propriétés. Plus particulièrement on s'intéressera aux nanocomposite à matrice polymère et à renforts de (NTC). Ensuite, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nanocomposites à base (*polymère / NTC*).

Dans le troisième chapitre, nous présenterons un développement mathématique pour une analyse de flambement d'un nanotube de carbone double couches pour différences chiralités basée sur la théorie des poutres de Timochenko non local.

Le dernier chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats obtenus.

# *Chapitre I*



Généralités sur les nanotubes de carbone

## I- Introduction :

Elément fondamental de la vie, le carbone est un atome surprenant, capable de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes différents, ce qui lui permet d'offrir des possibilités de synthèse fascinantes. Il doit cette versatilité à sa structure électronique particulière  $[1s^2 2s^2 2p^2]$ . Ses orbitales atomiques sont capables de s'hybrider avec d'autres atomes, de carbone ou des hétéroatomes, pour former des orbitales moléculaires de type  $sp^1$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ , ce qui confère au carbone un caractère bi-, tri- ou tétra- valent. Il est donc possible de rencontrer des structures carbonées monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. La seule forme thermodynamiquement stable du carbone est le graphite hexagonal. Les autres formes allotropiques du carbone sont métastables dans les conditions normales de température et de pression.

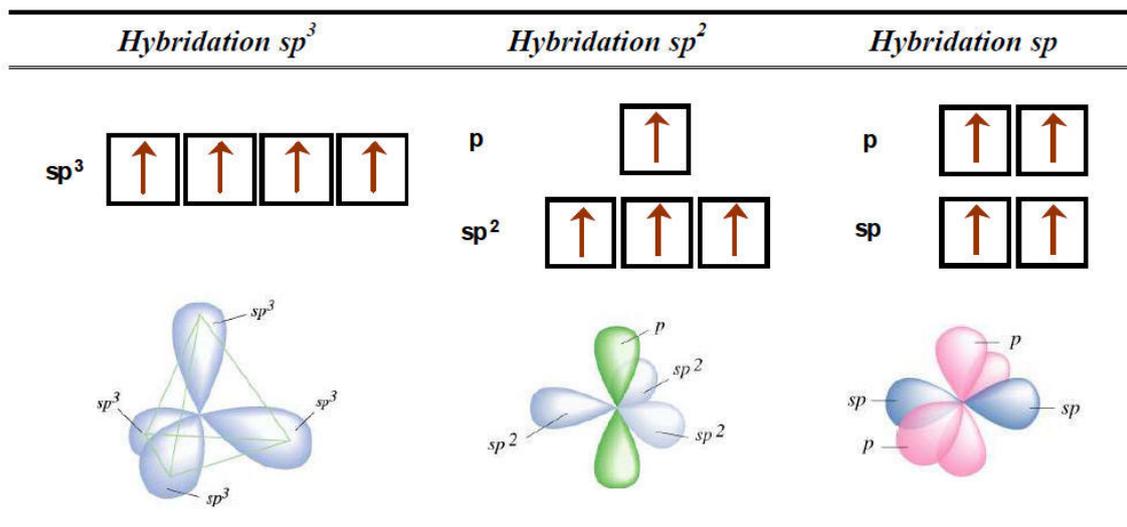
Ce bestiaire s'ouvre par la présentation des formes traditionnelles du carbone, [5] telles que les graphites, diamants, carbonés mal organisés et les carbynes. Il continue par la présentation des nouvelles formes du carbone, récemment découvertes. Nous rencontrerons la famille des fullerènes, les nanotubes multifeuillets, les nanotubes monofeuillets.

## II- Le carbone :

### II.1- Hybridation du carbone et liaisons moléculaires :

Le carbone est un des éléments chimiques les plus fréquemment rencontré dans la nature. Capable de former des squelettes moléculaires stables, il est à la base des molécules essentielles à la vie, telles que l'ADN, les protéines et les huiles. Comme corps pur, il est l'élément constitutif du charbon et du diamant. La modularité du carbone provient notamment de sa capacité à former des liaisons covalentes simples, doubles ou triples avec lui-même ou d'autres éléments (hétéroatomes). Cette disposition s'explique par les différentes géométries que peuvent prendre ses orbitales atomiques.

La configuration électronique du carbone s'écrit  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ . Le carbone peut se lier de manière stable avec deux, trois ou quatre atomes voisins en hybridant les orbitales de valence  $2s$  et  $2p$  et former soit quatre orbitales  $sp^3$ , trois orbitales  $sp^2$  ou bien deux orbitales  $sp$  (Figure I.1). [6]



**Figure I.1 :** les différentes hibrudations du carbone [7]

- L'hybridation  $sp^3$  est à l'origine de quatre liaisons  $\sigma$  dirigées vers le sommet d'un tétraèdre régulier, l'angle entre chacune d'elles étant de  $109,5^\circ$ . Le carbone possède alors quatre voisins (exemple :  $CH_4$ ).
- L'hybridation  $sp^2$  conduit à trois liaisons (orbitales  $sp^2$ ) coplanaires  $\sigma$  séparées d'un angle de  $120^\circ$ . Une quatrième liaison, perpendiculaire au plan formé par les trois liaisons  $\sigma$ , est formée à partir de l'orbitale  $\pi$  restante. Le carbone hybridé  $sp^2$  possède alors trois atomes voisins, dont un est lié par une double liaison ( $\sigma+\pi$ ) et les deux autres par des liaisons simples ( $\sigma$ ) (exemple :  $C_2H_4$ ).
- L'hybridation  $sp$  conduit à deux liaisons  $\sigma$  situées sur un même axe et deux liaisons faibles  $\pi$  perpendiculaires entre elles. L'atome de carbone peut être lié à deux voisins via une liaison triple ( $\sigma+2.\pi$ ) et une liaison simple ( $\sigma$ ) (exemple :  $C_2H_2$ ) ou bien par deux doubles liaisons ( $\sigma+\pi$ ).

## II.2- Les formes traditionnelles du carbone :

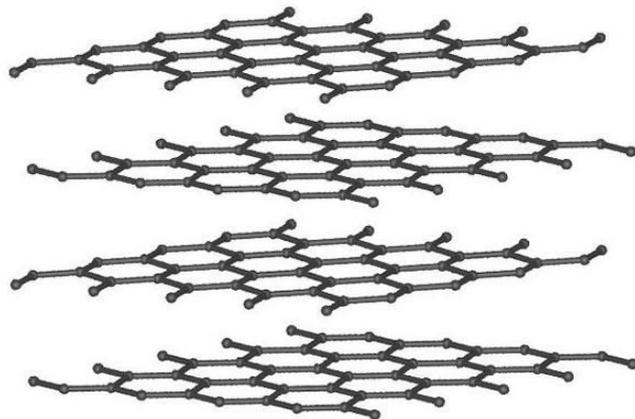
### II.2.1- Le graphite :

Le graphite présente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet, ou plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation  $sp^2$ , formant un réseau hexagonal de paramètre de maille 0,243 nm, la longueur de la liaison C-C étant de 0,142 nm. Il existe deux façons d'empiler les plans de graphène sur eux-mêmes, résultant en deux formes cristallines différentes de graphite.

La forme cristalline stable est le graphite hexagonal [8]. Les plans de graphène sont empilés, comme sur la Figure I.2 la distance inter-feuillets est de 0,335 nm.

L'autre forme cristalline possible est le graphite rhomboédrique, phase métastable du graphite hexagonal. Les plans de graphène sont ici aussi empilés, mais chaque plan est décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent.

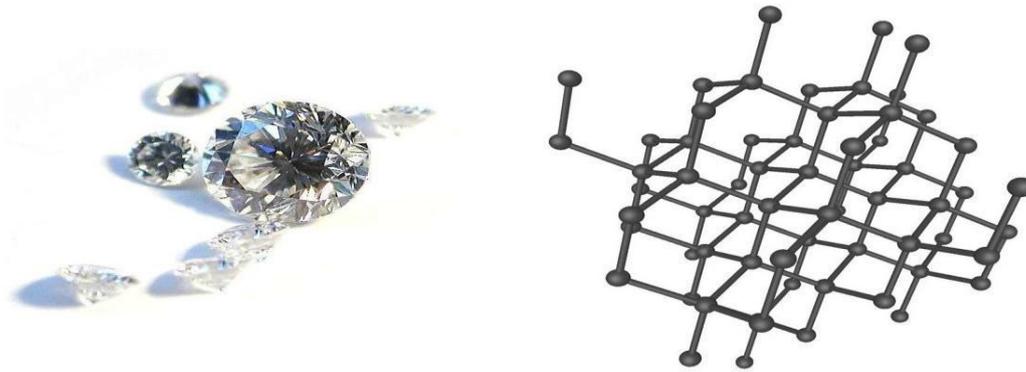
Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite courant, celui des mines de crayon, est un polycristal, constitué de cristallites de graphite hexagonal orienté aléatoirement.



*Figure I.2 : Structure du graphite hexagonal.*

## II.2.2- Le diamant :

Le diamant est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Dans le diamant, les atomes de carbone sont en état d'hybridation  $sp^3$ , et donc tétravalents. Il existe plusieurs structures cristallines du diamant [9], comme le diamant hexagonal ou la lonsdaléite, mais la structure la plus courante est de loin le diamant cubique (Figure I.3). La maille de cette structure est de type cubique faces centrées, avec un paramètre de maille de 0,356 nm, et une distance interatomique de 0,154 nm.



*Figure I. 3 : Structure du diamant.*

### II.2.3- Les carbones « mal organisés »:

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone mal organisées peuvent exister. C'est notamment le cas du carbone amorphe. Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone présentant des états d'hybridation  $sp^2$  et  $sp^3$ . A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il est présent dans les particules des couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Et encore, le carbone amorphe n'est présent que dans les poussières d'étoiles carbonées, qui sont des étoiles particulières à la composition chimique anormale, où le carbone est en quantité supérieure à l'oxygène. Plus proche de nous, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement, apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. De plus, son caractère hydrophobe lui permet d'être utilisé en tant que couche de protection.

Le graphite peut également se rencontrer sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, en perdant l'ordre orientationnel et en augmentant la distance inter-feuillets. Pour le différencier des graphites hexagonal et rhomboédrique, on parle de graphite turbostratique.

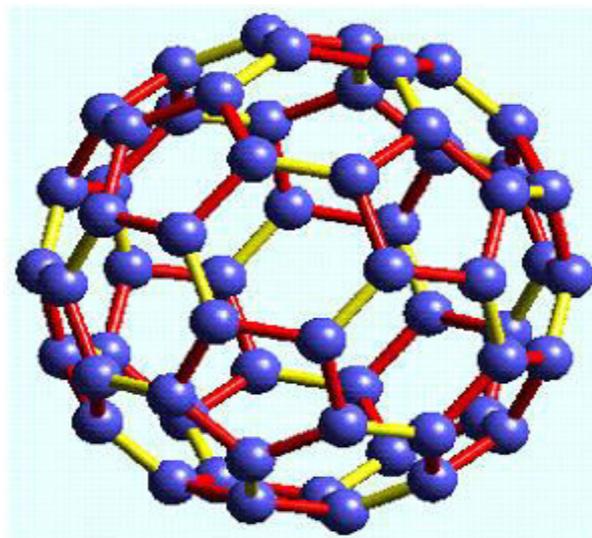
Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine, est une autre forme de carbone mal organisé. Il est constitué de nanoparticules sphériques carbonées. Ces particules sont constituées de cristallites, de deux à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et formant une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire [10].

### III- Nouvelles formes du carbone :

#### III.1- Fullerènes et dérivés :

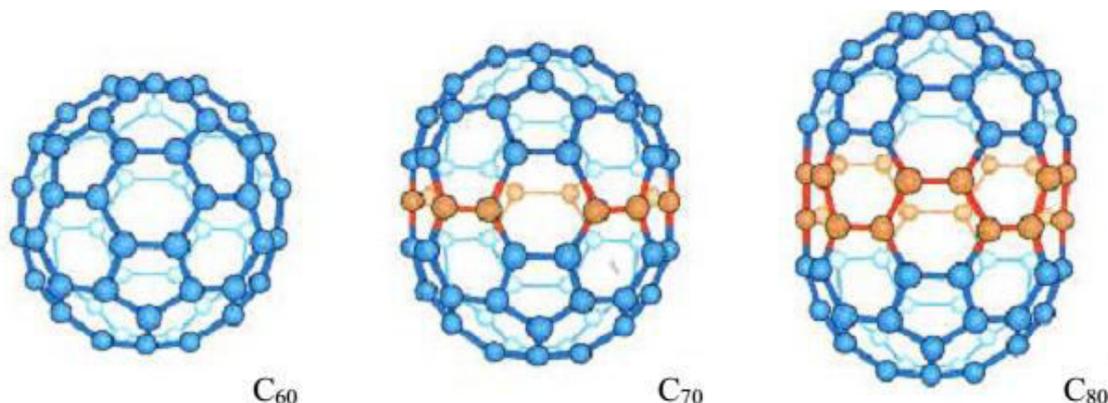
Considérons le graphite, phase thermodynamiquement stable du carbone : chacun de ses plans graphène possède un très grand nombre, disons une infinité, d'atomes de carbone. Si l'on réduit beaucoup ce nombre d'atomes, le nombre de liaisons pendantes sur les bords d'un plan graphène devient élevé : la structure 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 [11].

Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux  $C_{60}$ , ou *buckminster fullerène*, 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). Ce fullerène est représenté sur la Figure I.4 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  $\pi$ , les carbones sont tous chimiquement équivalents : un spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du  $C_{60}$  en solution ne comporte qu'un seul pic [12].



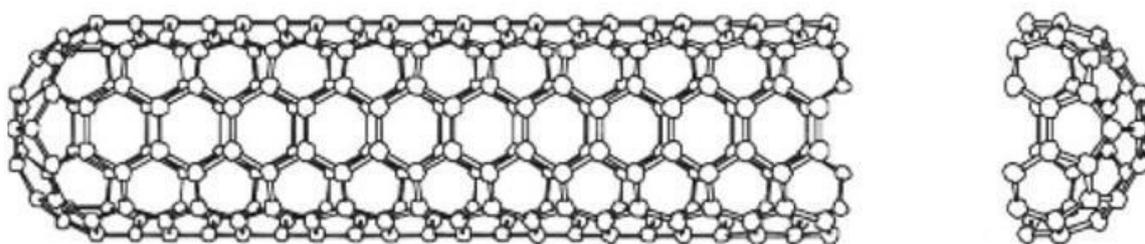
**Figure I.4 :** Structure du  $C_{60}$ . Les liaisons C-C communes à un hexagone et un pentagone sont représentées en rouge, les liaisons communes à deux hexagones sont représentées en jaune [13].

En coupant en deux parties égales le  $C_{60}$  et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure (Figure I.5), on peut construire le  $C_{70}$  (25 hexagones, 12 pentagones) et le  $C_{80}$  (30 hexagones, 12 pentagones).



**Figure I.5 :** 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 [14].

En ajoutant encore des carbones, on arrive à un fullerène allongé avec plusieurs centaines à plusieurs millions d'hexagones et 12 pentagones : on obtient un nanotube de carbone monocouche (Figure I.6).



**Figure I.6 :** Nanotube de carbone monocouche.

## III.2- Nanotubes de carbone :

### III.2.1- Historique de nanotubes de carbone:

On peut jalonner la courte, mais déjà foisonnante, histoire des nanotubes de quelques publications, dont le choix bien entendu dépend du point de vue de chacun. Il s'agit ici des publications retenues par David Tománek sur sa page personnelle, [15] auxquelles j'ai ajouté le Science du groupe de Rice en 1998 sur *les fullerènes pipes* [12], [16]

**1991** Découverte des nanotubes multicouches. [13]

**1992** Conductivité électrique des nanotubes multicouches. [17-19]

**1993** Synthèse des nanotubes monocouches. [2], [3]

**1995** Propriétés d'émission de champ. [20]

**1996** Synthèse de fagots de nanotubes monocouches par ablation laser. [21]

- 1997 Conduction quantique dans les nanotubes de carbone. [22]
- 1998 Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de films de nanotubes multicouches alignés. [23]
- 1998 Insertion de (C60) dans des nanotubes monocouches (peapods). [24]
- 1998 Coupure et fonctionnalisation de nanotubes. [25]
- 1999 Stockage de l'hydrogène dans des nanotubes monocouches. [26]
- 2000 Les nanotubes en tant que conducteurs thermiques idéaux. [27]
- 2000 Alignement macroscopique de nanotubes monocouches. [28]
- 2001 Circuits logiques et nanotubes monocouches. [29]
- 2001 Supraconductivité intrinsèque de nanotubes de carbones monocouches. [30]
- 2008 Dynamique des fullerènes (C60) dans les nanotubes de carbone. [31]
- 2008 Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity. [32]
- 2008 The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory. [33]
- 2011 Thermal buckling analysis of double-walled carbon nanotubes considering the small-scale length effect. [34]
- 2011 A nonlocal Levinson beam model for free vibration analysis of zigzag single-walled carbon nanotubes including thermal effects. [35]
- 2011 The thermal effect on vibration of zigzag single walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory. [36]
- 2011 Sound wave propagation in armchair single walled carbon nanotubes under thermal environment. [37]
- 2014 Buckling analysis of chiral single-walled carbon nanotubes by using the nonlocal Timoshenko beam theory. [38]
- 2015 The mechanical properties of Zigzag carbon nanotube using the energy-equivalent model. [39]
- 2015 Critical buckling load of chiral double-walled carbon nanotube using non-local theory elasticity. [40]
- 2016 Free vibration analysis of chiral double-walled carbon nanotube using non-local elasticity theory. [41]

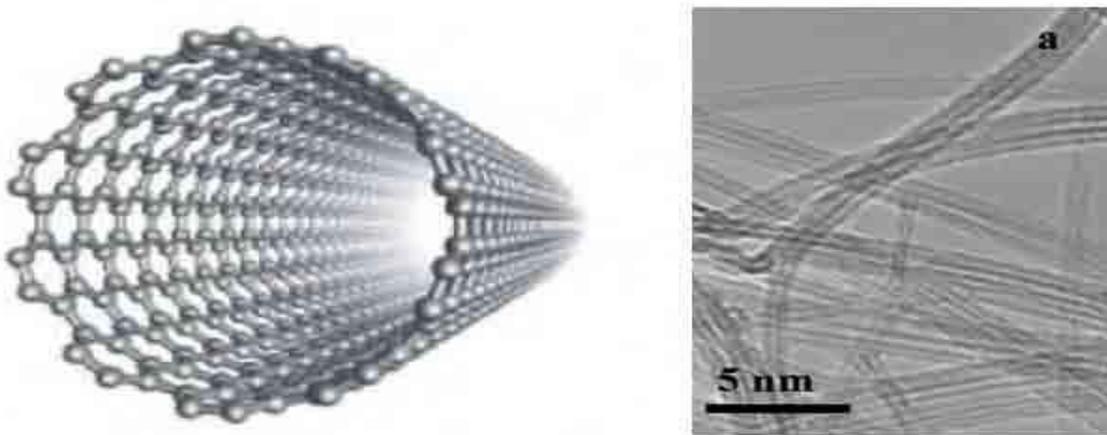
### III.2.2- Les différentes familles de nanotubes de carbone:

Parmi les nanotubes de carbone on distingue les nanotubes de carbone monoparoi et le nanotube multi-parois qui diffèrent de part leur structure, leur taille et a fortiori leurs propriétés physico-chimiques. Dans l'ordre chronologique se sont les nanotubes multiparois (ou MWNT pour MultiWall NanoTubes) qui ont été identifiés en premier en 1991 par Sumio Iijima [1], les nanotubes monoparois (ou SWNT pour SingleWall NanoTubes) ont été découvert parallèlement par Béthune [3] et Iijima [2] deux ans plus tard.

#### III.2.2. a- Les nanotubes de carbone monoparois (ou monofeuillets) :

Les (SWNT) sont structurellement les nanotubes de carbone les plus simples puisqu'ils ne possèdent qu'un plan de graphène enroulé sur lui même pour former un cylindre unique. Les extrémités sont généralement fermées par deux dômes semblables à des demi-fullerènes bien que la question de la terminaison des (SWNT) reste ouverte. Le diamètre d'un nanotube monoparoi peut varier mais est en général compris entre 1 et 2nm, la longueur est encore plus variable (100nm → quelques millimètres) et toujours bien supérieur au diamètre ce qui fait des nanotubes de carbone des objets quasi unidimensionnel. Les nanotubes monoparois se différencient par ce qu'on appelle la chiralité, qui est la façon dont le feuillet de graphène est enroulé autour de son axe (Figure I.7 gauche). La chiralité est très importante, en particulier pour les électroniciens, car elle définit les propriétés physico-chimique du nanotube et tout particulièrement les propriétés électriques. C'est ainsi qu'on peut classer par chiralité des nanotubes conducteurs et d'autres semi-conducteurs.

Cette définition du nanotube monoparoi s'applique évidemment à un nanotube isolé or les techniques de synthèse actuelles ne permettent généralement pas d'obtenir des nanotubes isolés, ils se présentent plutôt sous la forme de faisceaux (ou fagots) de nanotubes monoparois (Figure I.7 droite).

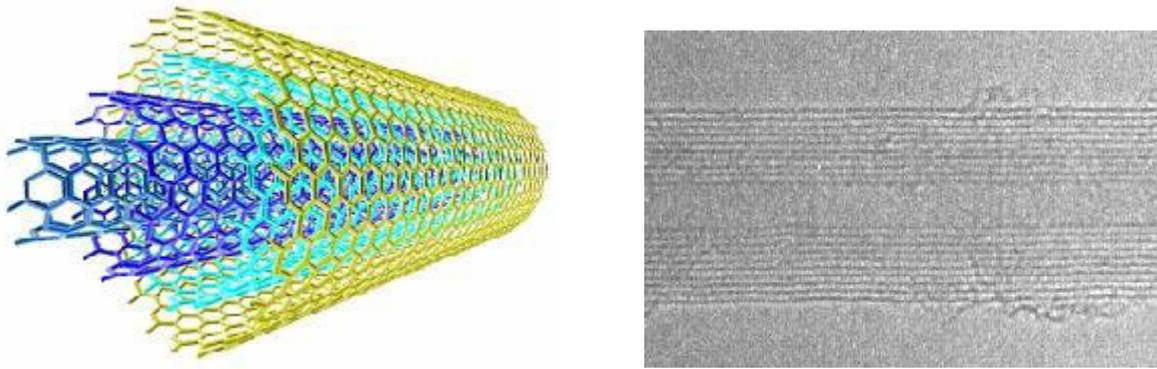


*Figure 1.7: Représentation graphique d'un (SWNT) (gauche) et image de microscope électronique à transmission de plusieurs (SWNT) (droite).*

### **II.2.2. b- Les nanotubes de carbone multiparois (ou multifeuillets) :**

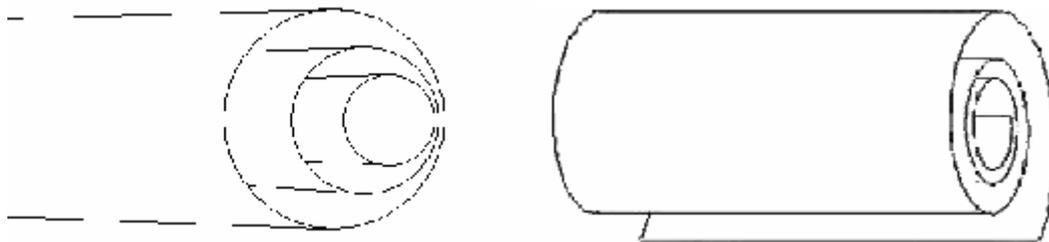
La découverte des fullerènes en 1985 créa un véritable engouement pour la recherche et la caractérisation de nouvelles nanostructures carbonées. C'est ainsi que l'attention du monde scientifique s'est (re)ournée vers les fibres graphitiques, synthétisées depuis plusieurs dizaines d'années [42]. Entretemps, les techniques de caractérisation, et notamment la microscopie électronique, avaient beaucoup progressé. Ces nouvelles techniques permirent à Sumio Iijima de mettre en évidence en 1991 [1], dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique, des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, baptisées nanotubes multifeuillets (Multi Wall NanoTube, MWNT).

Ces nanotubes multi-feuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (figure I.8). Cette structure est appelée communément poupée russe, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre interne d'un nanotube multifeuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multifeuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.



**Figure I. 8 :** à gauche: Représentation graphique d'un (MWNT) et à droite: image de microscope électronique à transmission de plusieurs(MWNT) [43].

La structure des nanotubes multifeuillets décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [43] laissent envisager que les nanotubes multifeuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin (Figure I.9) [12].



**Figure I. 9:** Structures possibles des (MWNT). Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin [43].

#### IV- Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone :

La différence majeure entre la production de nanotubes multi-couche et de nanotubes mono-couche est la nécessité d'utiliser un ou plusieurs catalyseurs pour obtenir la forme mono-couche des nanotubes de carbone. Les recherches sur la synthèse conditionnent toutes les études et les éventuelles applications des nanotubes de carbone, il est donc important de pouvoir comparer les résultats des différentes méthodes de synthèse. Il existe plusieurs enjeux dans la production des nanotubes de carbone mono couche. Tout d'abord, il faut avoir un contrôle de la distribution en diamètre et de la chiralité des échantillons. La chiralité, comme nous le verrons plus loin, représente la façon dont la feuille de graphite est enroulée. De plus, il est nécessaire d'avoir un contrôle sur la "pureté" des échantillons. Enfin, pour ce qui est d'éventuelles applications industrielles, la production de nanotubes en grandes quantités (kg/jour) est la première étape à réaliser. Nous présentons dans cette partie les procédés de

synthèse les plus répandus en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Nous présentons successivement la méthode d'ablation laser, de l'arc électrique, de dépôt chimique en phase vapeur et enfin la méthode dite HiPCo.

#### IV.1- Méthode de l'arc électrique :

La technique de l'arc électrique est un procédé de synthèse haute température. Cette technique a permis de synthétiser les fullerènes en grande quantité, et de produire les premiers nanotubes multifeuillets identifiés par S. Iijima[13].

Cette technique est basée sur l'évaporation du graphite par un arc électrique, amorcé entre deux électrodes en graphite (Figure I.10). Un plasma chaud (environ 6000 K) est formé et maintenu entre ces deux électrodes, l'anode étant progressivement sublimée. Les espèces carbonées sublimées dans le plasma vont se recombiner à l'extérieur, et les produits formés vont se déposer sur les parois du réacteur. Les conditions de température à l'intérieur de l'enceinte sont très importantes pour la qualité et la quantité des nanotubes formés. La température est contrôlée en utilisant un gaz inerte (He, Ar...) à une certaine pression. Un collecteur refroidi par eau peut également être utilisé, suivant la géométrie du réacteur employé [12].

La synthèse de nanotubes de carbones monofeuillets nécessite l'emploi d'une anode en graphite contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et vont permettre aux fagots de nanotubes de croître. Les catalyseurs les plus employés sont Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu... À l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes monofeuillets se retrouve dans une zone appelée collerette, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux [5].

Notons qu'en 1997, C. Journet et al. ont amélioré la technique de l'arc électrique en employant un mélange de catalyseur Ni/Y [44]. Ce mélange a permis d'obtenir des rendements de synthèse élevés, ce qui a ouvert la voie à la production de masse des nanotubes monofeuillets.

Aujourd'hui, un certain nombre de sociétés (Nanoledge [45] et Mer Inc. [46] entre autres) commercialisent des nanotubes produits par cette technique.

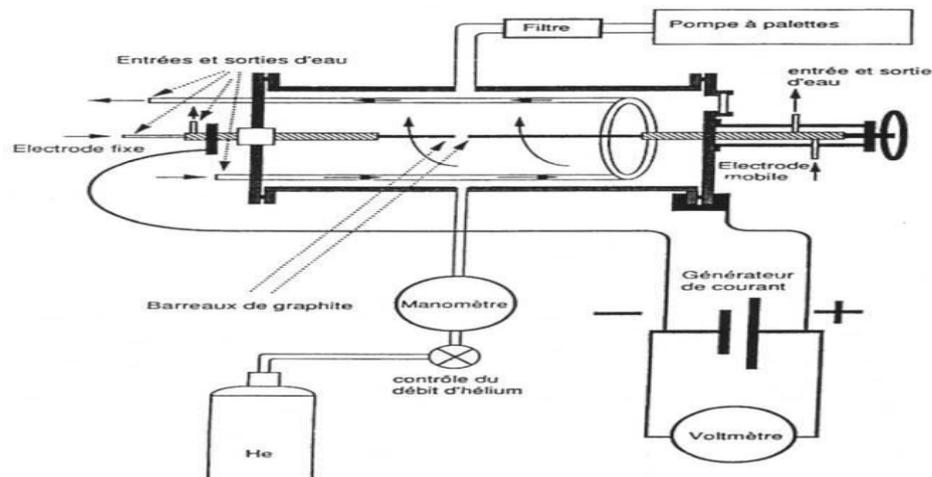


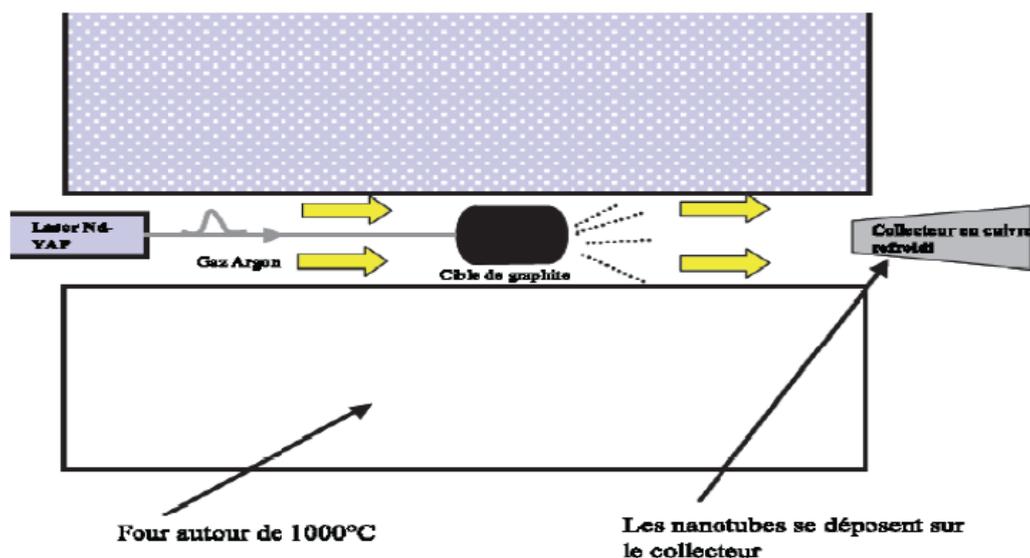
Figure I.10 : Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes monocouches par arc électrique [12].

#### IV.2- Ablation par laser :

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode d'ablation laser a été décrite pour la première fois en 1996[21]. Les nanotubes de carbone sont produits lors de la vaporisation d'une cible, composée de graphite et de catalyseurs métalliques, sous l'effet d'une forte irradiation laser (Figure I.11). La cible de graphite dopée est placée dans un four (autour de 1200°C). Sous l'effet du laser (un laser Nd-YAP à 1,08  $\mu\text{m}$  avec une fréquence de répétition de 15 Hz, des impulsions de 20 ns et une énergie par impulsion de 300 mJ par exemple [47]), la cible de graphite est vaporisée et les nanotubes se forment. A l'aide d'un flux de gaz inerte (flux d'argon à 1,6  $\text{Lh}^{-1}$  par exemple [47]) la suie produite est transportée jusqu'à un collecteur en cuivre sur lequel elle se condense. C'est ce condensat qui constitue le produit de la synthèse. Les catalyseurs additionnés à la cible de graphite sont le plus souvent le nickel et le cobalt. Le travail "titanesque" qu'effectuent les producteurs de nanotubes de

carbone est de faire varier de façon systématique les différents paramètres de synthèse afin d'améliorer le rendement, le contrôle de la chiralité, la pureté etc...

Ils font notamment varier la nature des catalyseurs, leur proportion, la puissance du laser, son taux de répétition, la température du four, le flux de gaz inerte, sa nature etc.... [47] Cette méthode produit des nanotubes de carbone mono-paroi qui sont organisés en corde comme sur la Figure I.11 Au sein d'une corde, les nanotubes sont liés les uns aux autres par des liaisons de Van-der-Waals de l'ordre de 500 eV par micron de contact inter-tubes[48] et la distance entre nanotubes est de l'ordre de 0,315 nm.



*Figure I.11: Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite.*

Un des avantages de la méthode de synthèse par ablation laser est qu'elle permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes mono-paroi (g / Jour). Les rendements sont très élevés, 70% à 90% de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes.

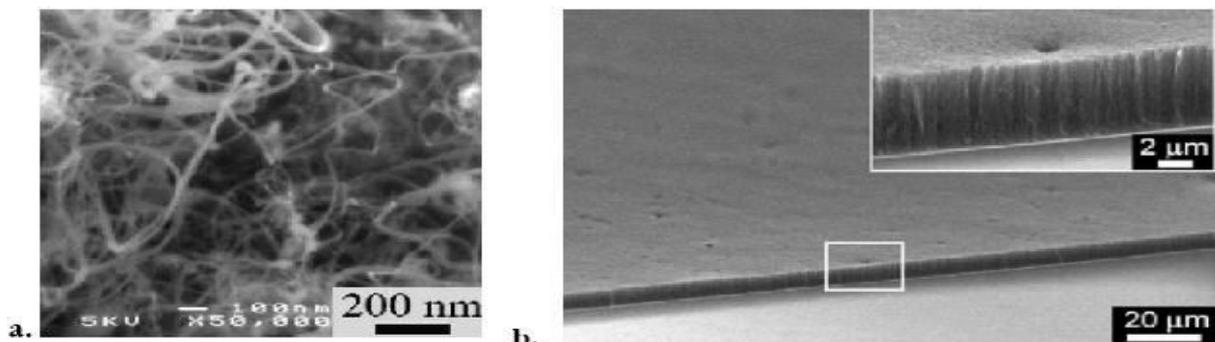
Un autre avantage est qu'elle permet aujourd'hui un contrôle de la distribution en diamètre avec une précision de l'ordre de  $\sim 5\%$ . [21], [47] En revanche, un des gros inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite, pour l'instant, une purification du produit brut afin de disposer d'échantillons ne contenant que des nanotubes de carbone. En effet, la suie issue de la synthèse contient de nanotubes de carbone mono-paroi, mais aussi du carbone amorphe, des restes de catalyseurs et éventuellement des fullerènes. Les méthodes de purification les plus utilisées sont toutes à base de traitements acides et engendrent des défauts dans les nanotubes. Le travail actuel est encore et toujours d'améliorer le contrôle de la distribution en diamètre et d'obtenir un produit brut plus "propre"[49].

### IV.3- Méthode de dépôt chimique en phase vapeur :

Par la méthode CVD, décomposition chimique en phase vapeur, la source de carbone est un gaz de type hydrocarbure (comme le méthane ou l'éthylène) décomposé à haute température (500-1100 °C) en présence d'un catalyseur, le plus souvent des particules métalliques de Fer, Cobalt ou Nickel. Le support catalytique peut être fixe, on parle alors de croissance supportée, ou être sous forme d'un aérosol injecté dans le four, on parle alors de croissance flottante. La croissance supportée se fait en déposant le catalyseur sur un support de type silice ou carbone déposé dans le four. Cette méthode permet un meilleur contrôle de la taille du catalyseur et ainsi de la longueur et de la structure des CNTs. Elle permet aussi la croissance de CNTs alignés. L'inconvénient est que le catalyseur se recouvre d'une couche d'hydrocarbure pyrolysé et se désactive. La synthèse par croissance flottante permet de palier à ce problème. Cette synthèse par CVD permet une production à plus grande échelle grâce à son utilisation possible en continu. Elle permet d'obtenir des CNTs avec un taux d'impuretés plus faible, inférieur à 25 wt%. C'est la méthode utilisée par Hyperion Catalysis International Inc. et par Arkema. Carbon Nanotechnology Inc. propose des mono-parois obtenues par la méthode HiPco, High pressure catalytic decomposition of carbon monoxide [50].



*Figure I.12: Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [6].*



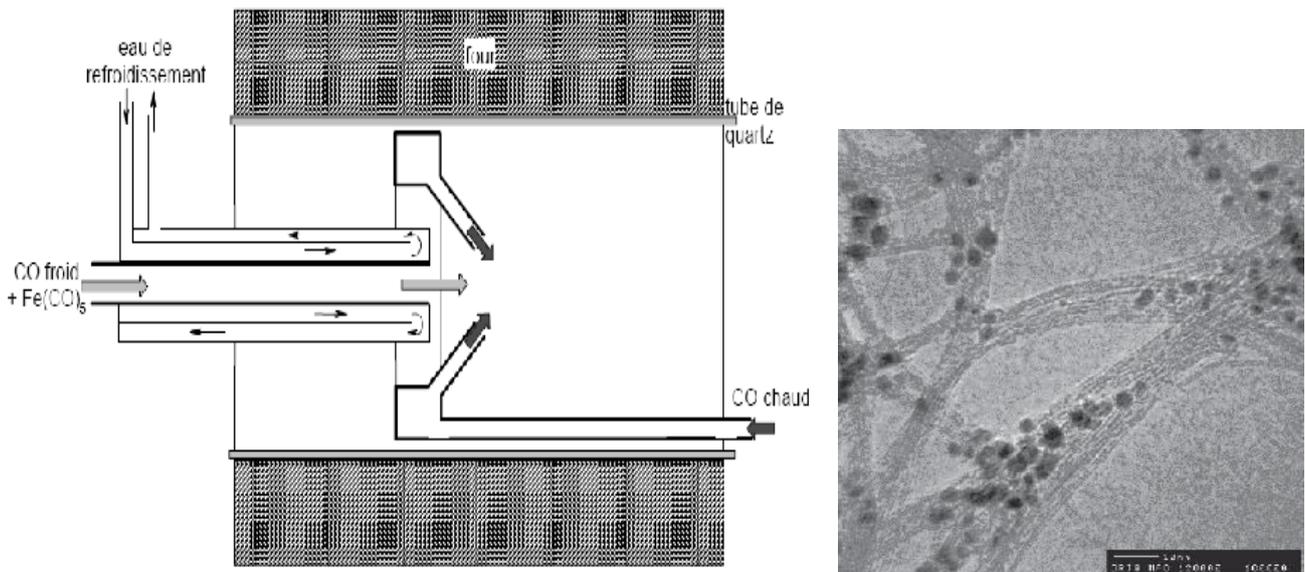
*Figure I.13: Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés [51] b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel [52].*

#### IV.4- Décomposition catalytique (HiPCO) :

Le procédé (HiPCO) (High Pressure dismutation of CO) a été développé par le groupe de R. Smalley. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température. Un flux continu de penta carbonyle de fer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de (10 atm) dans une enceinte chauffée à ( $1200^\circ\text{C}$ ). L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est formé in situ par la décomposition du gaz précurseur [16]. De surcroît, le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à ( $1200^\circ\text{C}$ ), ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillets [5].

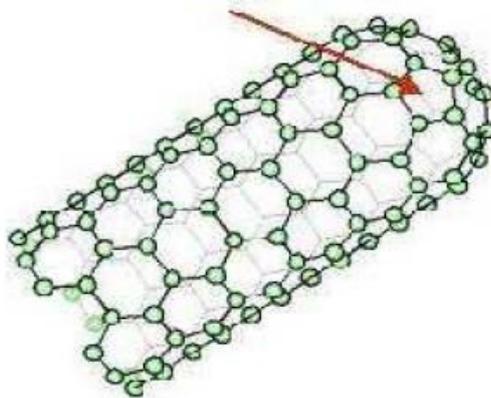
L'avantage de cette méthode est de permettre la production d'échantillons de nanotubes, a priori sans carbone amorphe. Les seules "impuretés" dans le produit de synthèse sont les particules de catalyseurs métalliques (Figure I.14). D'autre part, cette méthode permet de produire des nanotubes dans des quantités comparables à celles obtenues par la méthode d'ablation laser.

D'après les auteurs elle permettra certainement de pouvoir produire des nanotubes par kilogramme [53]. De plus, cette méthode permet d'obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen plus petit de l'ordre de (0,7 nm). D'ailleurs, une société commerciale (Carbon Nanotech Inc [54]) propose des nanotubes synthétisés par cette technique [5].



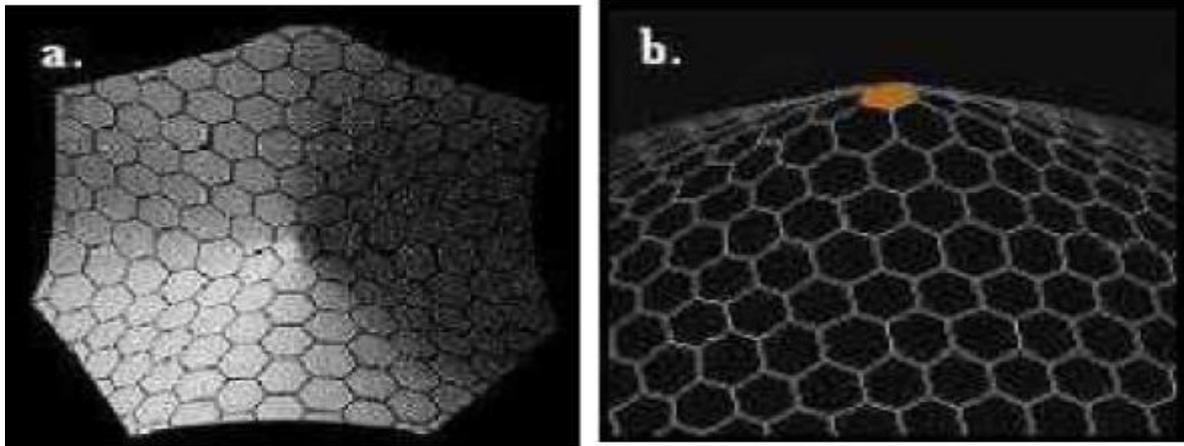
**Figure I.14:** à gauche : Schéma du Production de nanotubes par méthode HiPCo[12]. Adroite: Image TEM de nanotubes (HiPCO) [55].

## V- Défauts des nanotubes de carbone :



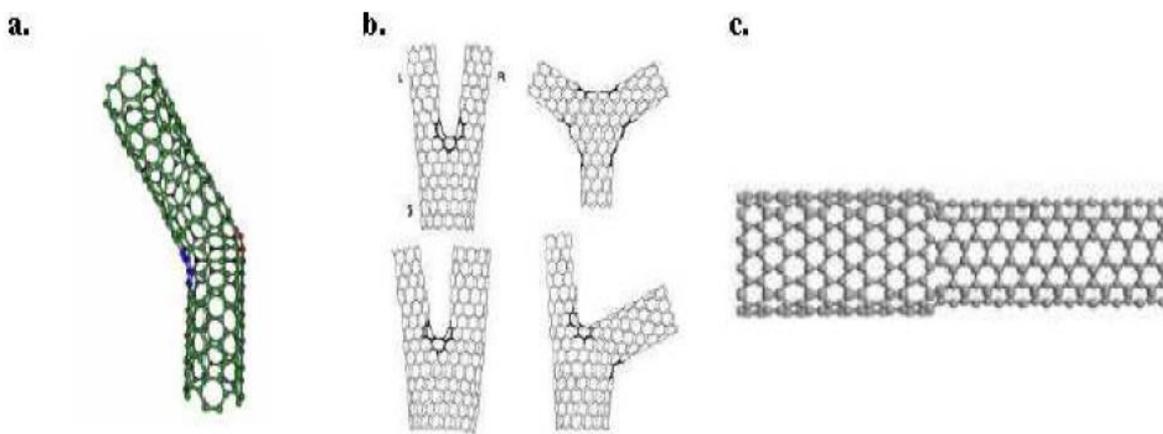
**Figure I.15:** Fermeture des nanotubes de carbone [55]

La courbure positive est obtenue par la présence de pentagones (flèche Figure I.15). Il faut ainsi six pentagones à chaque extrémité, soit douze au total, pour satisfaire la condition de fermeture (condition bien connue des mathématiciens sous le nom de théorème d'Euler) [55].



**Figure I.16** : Courbure induite dans un réseau graphitique par un : a. heptagone b. pentagone [55].

Si la courbure provoquée par l'introduction d'un pentagone dans un réseau graphitique est positive, la présence d'un heptagone provoque elle une courbure négative (Figure I.16.a). Il est alors possible, en combinant ces défauts, de faire varier le diamètre du tube ou créer des coudes. Des connexions entre les nanotubes de carbone peuvent aussi être envisagées sous la forme de jonction en Y, T ou en X (Figure I.17).



**Figure I.17** : Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par : a. un coude [56]  
b. des jonctions Y [57], c. un changement de diamètre [58].

## VI- Propriétés des nanotubes de carbone et application:

Les principales caractéristiques des CNTs sont leur conductivité thermique comparable à celle du diamant, leur conductivité électrique supérieure à celle du cuivre et leur surface spécifique. Certaines propriétés des CNTs théoriques et mesurées issues de la littérature sont reportées dans le Tableau I.1 [12]. Mais en réalité les propriétés des nanotubes de carbone vont dépendre de leur pureté, leur diamètre, leur longueur, leurs défauts.

**Tableau I.1** : Propriétés mesurées et calculées des (SWNTs) et des (MWNTs) [12].

Propriétés	SWNTs	MWNTs
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.3 <sup>8</sup>	1.75 <sup>9</sup>
Module Elastique (TPa)	1 <sup>10,11</sup>	0.01-1 <sup>12,13</sup>
Contrainte à la rupture (GPa)	10-60 <sup>13,14</sup>	
Résistivité (μΩ.cm)	500-5000 <sup>15</sup>	
Conductivité Thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	3000 <sup>16</sup>	
Stabilité thermique	700 °C <sup>17</sup> (air) 2800 °C (vide)	
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	40 <sup>18</sup> -300 <sup>19</sup>	

### VI.1- Propriétés mécaniques :

De par leur structure, avec des liaisons C-C sp<sup>2</sup>, on s'attend à ce que les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles, notamment pour le module d'Young. Vu les dimensions des nanotubes, les mesures sur les nanotubes individuels ne sont pas faciles à réaliser. La première estimation du module Young a été réalisée par Treacy et al. [59] par une mesure indirecte. Sous microscope électronique à transmission, les auteurs ont mesuré l'amplitude des vibrations thermiques intrinsèque des SWNTs, et en ont déduit un module moyen de 1.8 TPa. L'inconvénient de cette méthode indirecte est que les SWNTs n'étant pas mis sous tension, on ne dispose pas de mesure de la contrainte. La première mesure directe a été effectuée par Wong et al. [60] sous microscope à force atomique (AFM) avec un SWNT piégé dans une surface à une extrémité.

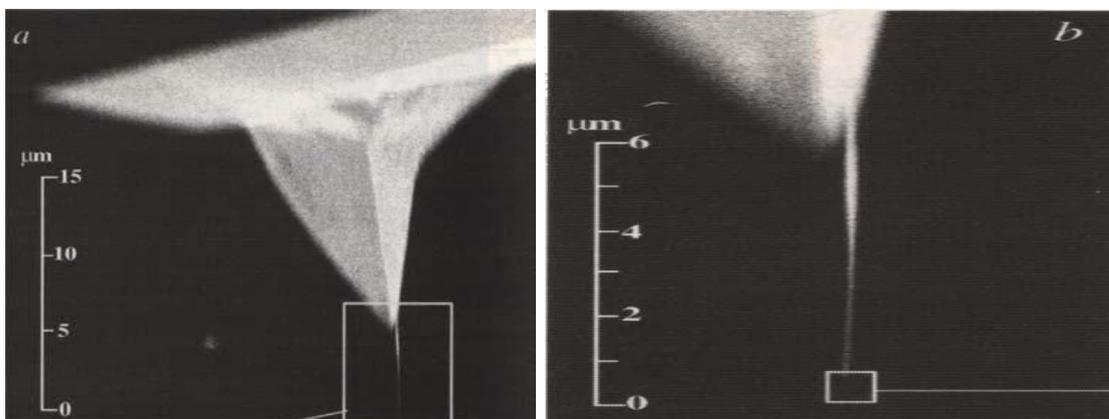
La pointe de l'AFM sollicite alors perpendiculairement le SWNT, la force latérale nécessaire au déglacement est alors mesurée. (Figure 18-a) Le module mesuré sur SWNTs est de 1.26 TPa, la contrainte à la rupture de 14.2 GPa. Avec cette même méthode, un module de 1.28 (±0.59) TPa est mesuré sur des MWNTs de diamètre variant de 26 à 76 nm, montrant ainsi que le module ne dépend pas du diamètre des nanotubes. On trouve dans la littérature, des mesures réalisées sur des MWNTs avec différentes méthodes, flexion[61] ou tension[62] avec extrémités fixes sous AFM (Figure 18-b), ces mesures montrent une large distribution de

modules allant de 12 GPa[61] à 950 GPa[62] indiquant que le module est très dépendant des défauts de structure et que la méthode de croissance par arc conduit aux modules les plus hauts, prévus par les modèles, [61] et de l'ordre du TPa.

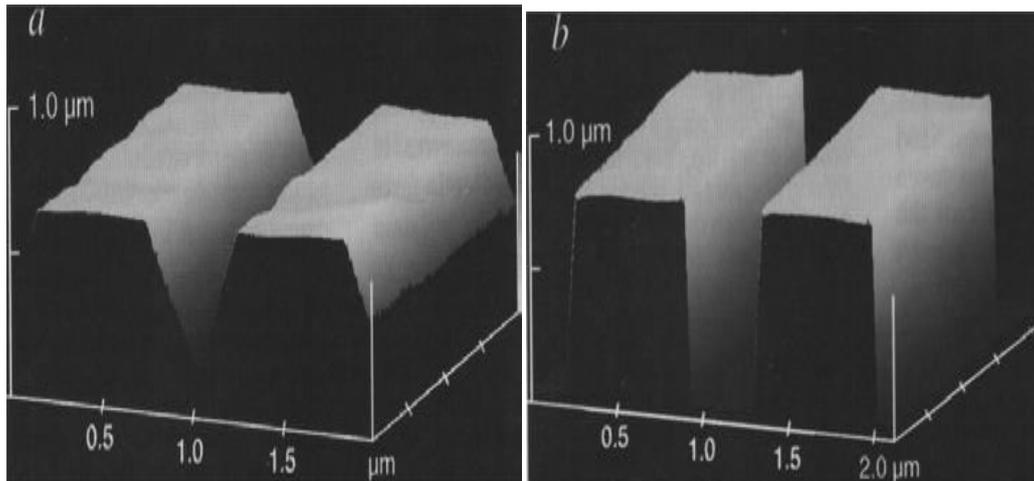
Les mesures mécaniques sur les MWNTs montrent que la rupture des CNTs se produit sur le tube extérieur, les tubes intérieurs sont alors télescopés, ils restent intacts et se déboitent les uns des autres. [62] En effet la force inter-tube due aux interactions de Van Der Waals, est faible [55].

Les nanotubes de carbone devraient constituer des fibres de renfort idéales pour les matériaux composites. Ils présentent en effet une forte résistance à la traction. En outre, ils ont un rapport longueur/diamètre très élevé (typiquement quelques milliers), tout en étant suffisamment courts pour être coulés à travers les équipements classiques de mise en forme des polymères, autorisant ainsi des formes complexes.

La grande élasticité et la forme effilée des nanotubes en ont fait de bonnes pointes pour la microscopie à champ proche. Idéalement, une pointe devrait être aussi précisément définie que l'objet sondé et devrait conserver son intégrité malgré un usage répété, que ce soit sous vide, dans l'eau ou l'air. L'utilisation de nanotubes en tant que pointe de microscope à force atomique permet : i) d'accroître la résolution latérale ; ii) d'augmenter la durée de vie de la pointe (elle résistera mieux aux incidents tels qu'un crash sur la surface sondé). La Figure I.18, ainsi que la Figure I.19, sont consacrées à un exemple d'utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM [63].



**Figure I.18** : Utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM [63]. La figure (a) représente l'image MEB d'une pointe classique (en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), de forme pyramidale, à l'extrémité de laquelle a été collé un fagot de 5-10 nanotubes multicouches. La figure (b) est un agrandissement de l'encadré de la figure (a) : on y distingue l'extrémité effilée du fagot, qui se termine par un seul MWNT. C'est ce dernier qui constitue la pointe.



**Figure I.19 :** Images AFM en mode tapping d'une tranchée de 400 nm de large et de 800 nm de profondeur. [63] La figure (a) représente l'image obtenue avec une pointe nue de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La forme triangulaire apparente de la tranchée est un artefact dû à la forme pyramidale de la pointe (cf. Annexe C). La figure (b) indique l'image prise avec un MWNT attaché à ce même type de pointe. Ce fin et long nanotube est capable d'atteindre le fond de la tranchée [12].

## VI.2- Propriétés thermiques :

Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour (environ  $103 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 300 K). Le plan de graphène possède une conductivité comparable. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube [64].

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme le nanotube est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multifeuillets. Leur conductivité est grande (de 600 à  $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), mais significativement plus faible que celle du graphite. Ces résultats sont a priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations permettent d'estimer la magnitude de la conduction d'un tube monofeuillet au même ordre de grandeur que celle du graphite [5].

Les nanotubes pourraient accroître fortement la conductivité thermique de composites à fibres discontinues. Ces derniers pourraient bénéficier en outre des propriétés mécaniques des tubes.

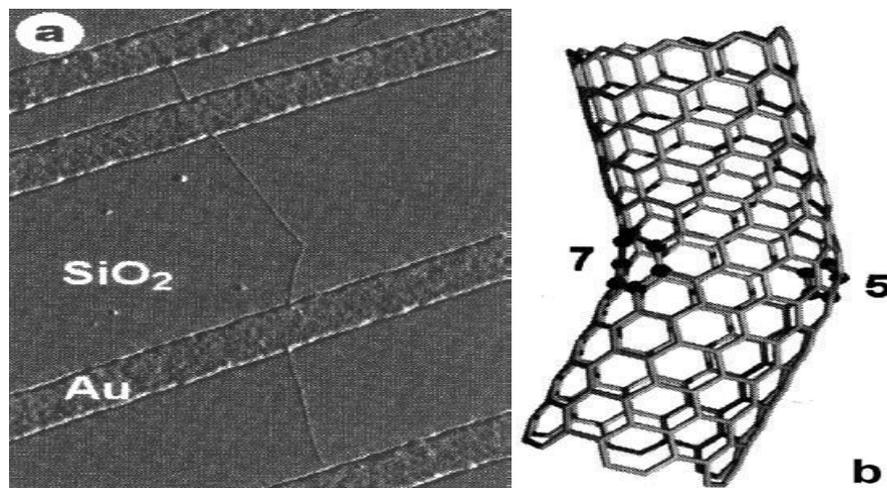
### VI.3- Propriétés électroniques :

L'une des caractéristiques importantes des nanotubes de carbone est le lien étroit existant entre leur structure spatiale (la nature du repliement) et leurs propriétés électroniques. Ainsi, en fonction de leur chiralité, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semiconducteurs.

Un nanotube est métallique si  $2n+m$  est un multiple de 3 [65], ou de manière équivalente, si  $n - m$  est un multiple de 3. Les nanotubes de type chaise, définis par le couple  $(n, n)$ , sont donc métalliques ; les autres tubes sont semi-conducteurs en raison des effets de courbure. D'un point de vue technologique, les nanotubes de carbone présentent des propriétés très attrayantes. Métalliques, les nanotubes peuvent porter des densités de courant très grandes,  $10^9 \text{ A.cm}^{-2}$  [18], valeur extrêmement élevée quand nous la comparons à celle d'un métal usuel,  $10^6 \text{ A.cm}^{-2}$ . Semi-conducteurs, une application centrale vise à les intégrer dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ constituant ainsi des portes logiques laissant, ou non, passé le courant [12]. Pour ce qui nous concerne, le cadre de ce travail cherche plus à exploiter les propriétés mécaniques et les caractéristiques géométriques des nanotubes. Cependant, que cela soit pour exploiter ces propriétés électroniques ou ces propriétés mécaniques, il n'existe pas de méthode fiable permettant de produire des nanotubes aux propriétés ciblées. Cette absence de contrôle des propriétés du matériau au niveau de la production est perçue comme un blocage fondamental pour l'exploitation des nanotubes de carbone pour la nano- électronique. Comme nous le verrons, cela constitue également une difficulté majeure pour leur exploitation comme nanosondes. Au-delà des différentes méthodes de synthèse et de manipulation, une façon d'aborder ce problème est d'intervenir après synthèse en développant des méthodes aptes à modifier les nanotubes de carbone. Si cette dernière approche n'est peut-être pas la plus satisfaisante à terme pour ce qui concerne une éventuelle production industrielle, tant du point de vue des coûts que de la mise en œuvre, elle présente l'énorme avantage de proposer des solutions dans le cadre de la production à l'unité, qui est elle tout à fait adaptée pour des travaux de recherche. En outre, cette capacité à modifier les nanotubes de carbone, les cordes ou faisceaux pour les monoparois ou la capacité à éplucher des multiparois, peut s'avérer une source d'information utile pour modéliser les propriétés des nanotubes de carbone [66].

Au vu de leurs propriétés électroniques, la première idée fut de les utiliser dans des composants électroniques, la recherche de la miniaturisation étant dans ce domaine un souci primordial. Ainsi les nanotubes monofeuillets paraissent aujourd'hui de bons candidats en tant

que conducteurs unidimensionnels intégrés à de futurs composants électroniques de taille nanométrique. Comme en outre les propriétés des SWNTs varient suivant la chiralité, on peut envisager, en assemblant des tubes d'indices  $(n, m)$  différents, réaliser des composants électroniques à base de nanotubes. Il a été montré que l'introduction d'une paire pentagone-heptagone dans le réseau graphène pouvait changer l'hélicité du tube et avoir ainsi une forte influence sur la structure électronique [67]. Ainsi, l'introduction de tels défauts peut induire une jonction métal-métal, semiconducteur-métal ou semiconducteur-semiconducteur de taille nanométrique [68], [69]. Récemment, Yao et coll. ont effectué des mesures de transport électrique sur ce type de jonctions intramoléculaires (Figure I. 21) [66]. Ils ont montré qu'une jonction métal-semiconducteur avait des caractéristiques fortement asymétriques et se comportait ainsi comme une diode rectificatrice. Une telle diode fut aussi créée peu de temps après par superposition de deux SWNTs se croisant perpendiculairement [70]. Assemblés en réseau bi ou tridimensionnel, les nanotubes monocouches pourraient être utilisés à la fois comme connexions et comme composants [12].

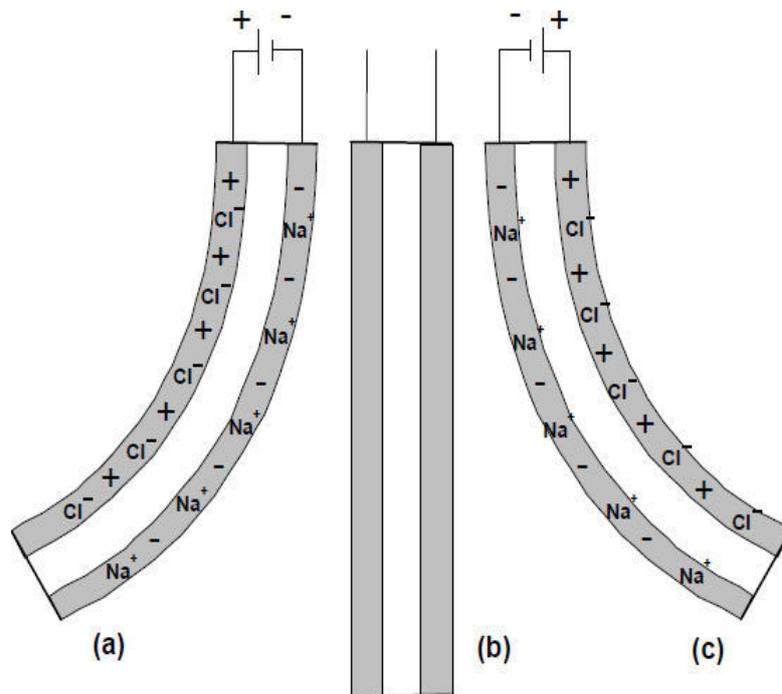


**Figure I. 20 :** Exemple d'une jonction intramoléculaire de type métal-semiconducteur [66].  
 (a) Image AFM en mode tapping d'un SWNT présentant un coude de  $36^\circ$ . (b) Illustration de la structure du coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type armchair (métallique) à une section de type zigzag (semiconductrice).

Les nanotubes utilisés comme émetteurs d'électrons semblent être les candidats idéaux pour la nouvelle génération d'écrans plats à effet de champ [71]. En effet les nanotubes peuvent avoir des qualités émissives exceptionnelles (jusqu'à  $1 \text{ A.cm}^{-2}$ ) à bas champ d'extraction ( $3\text{-}5 \mu\text{V.cm}^{-1}$ ). La Figure I.20 représente un des dispositifs mis au point pour réaliser un écran avec des nanotubes, il s'agit de celui décrit par Kim et coll [72].

Des **détecteurs chimiques** basés sur des nanotubes monocouches individuels sont à l'étude. En effet, il a été montré que la résistance de SWNTs semiconducteurs variait fortement après exposition à des gaz, tels que  $\text{NO}_2$  ou  $\text{NH}_3$  [73]. Ces nanotubes « détecteurs » font preuve à température ambiante d'une rapidité de réponse et d'une sensibilité plus élevée que les détecteurs actuels existants. Dans cette même optique, Collins et coll. ont décrit les variations de la résistance électrique de SWNTs exposés à  $\text{O}_2$  [74].

Les nanotubes font preuve de propriétés intéressantes dans la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique (Figure I.21) [75].



**Figure I.21** : Schéma du dispositif de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique décrit par Baughman et coll [75].

Ce dispositif (voir figure I.21) consiste en deux films de (SWNTs) (en grisé) collés de part et d'autre d'une bande adhésive double-face isolante (en blanc). L'ensemble est plongé dans une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$  1 M. (a) Une différence de potentiel est appliquée entre les deux faces conductrices en nanotubes. Des charges sont ainsi injectées dans ces couches (représentées par les + et - dans les couches grisées) Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  représentent les ions de la double couche qui sont présents à la surface des fagots et compensent ainsi les charges injectées dans les nanotubes. Les deux faces n'adoptant pas la même longueur, l'ensemble du dispositif se courbe vers la gauche. (b) Si le voltage est ramené à 0 V, la déviation redevient nulle. (c) Si la différence de potentiel est de signe opposée, la déviation sera inversée.

#### VI.4- Propriétés optiques :

Les nanotubes possèdent des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde, depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Des seuils faibles de non linéarité et de grandes densités optiques ont été obtenues lors de l'étude de dispersions aqueuses de nanotubes monocouches [76]. Ces performances égalent ou surpassent celles d'autres bons limiteurs optiques, comme le C60 ou le noir de carbone, que ce soit dans le visible ou le proche infrarouge. Les dispersions liquides de nanotubes monocouches apparaissent donc comme des systèmes prometteurs pour une limitation optique à bande large. D'autres solvants ont été essayés, comme l'éthylène glycol [77] ou le chloroforme. Plusieurs phénomènes optiques non linéaires peuvent être à l'origine d'une limitation optique : réfraction, absorption, diffusion. L'origine de la limitation dans le cas des nanotubes est essentiellement une forte diffusion non linéaire engendrée par la formation de bulles de solvant à la surface des nanotubes et par une sublimation des tubes à plus forte fluence [78]. Il est à noter que des MWNTs dispersés dans un film de polymère, en l'occurrence du PMMA, ont montré également des propriétés de limitation optique large bande [79].

Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'œil et les détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission, de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur.

Des études commencent à porter également sur l'utilisation de nanotubes comme détecteur infrarouge [80], [12].

#### VI. 5- Propriétés électriques :

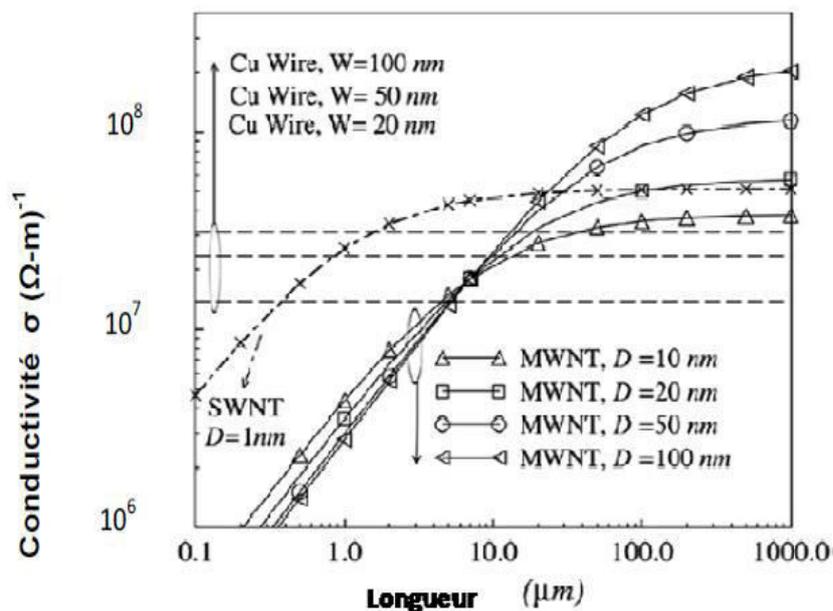
L'orientation des motifs hexagonaux de carbone par rapport à l'axe du tube détermine le comportement métallique ou semi-conducteur théorique des SWNT [5]. Les nanotubes de configuration dite « Armchair » ont des propriétés électroniques comparables à celles des conducteurs métalliques, alors qu'une configuration « Zigzag » ou « Chiral » engendre un comportement semiconducteur.

De ces règles de construction, lors de la synthèse des NTC mono-feuillets et en tenant compte de toutes les chiralités possibles, 1/3 des NTC auront un comportement métallique et 2/3 un comportement semi-métallique ou semi-conducteur [5].

Du fait de leur structure électronique unidimensionnelle, le transport électronique est dit balistique sur de longues distances dans les NTC [81], [82]. D'après ces auteurs, l'électron traverse le NTC (selon l'axe) sans subir de collisions et sans dissiper d'énergie.

Théoriquement, en tenant compte du transport balistique, un nanotube aurait une résistance minimale de  $h/4e^2$  soit 6,5 k $\Omega$  ( $h$  : constante de Planck,  $e$  : charge d'un électron), indépendamment de sa longueur [83].

Le cuivre est généralement utilisé dans les applications où une conductivité élevée est nécessaire, cependant il ne conserve pas sa conductivité apparente à l'échelle de dimensions nanométriques [84]. La Figure I.4.2 montre effectivement que la conductivité électrique des nanotubes de carbone augmente avec la longueur du nanotube, alors que la conductivité d'un fil de cuivre n'augmente pas avec la longueur, mais avec son diamètre. Ce diagramme montre aussi que la conductivité électrique des NTC devient supérieure à celle du cuivre (à diamètre équivalent), pour des longueurs supérieures à 10  $\mu\text{m}$  [85].

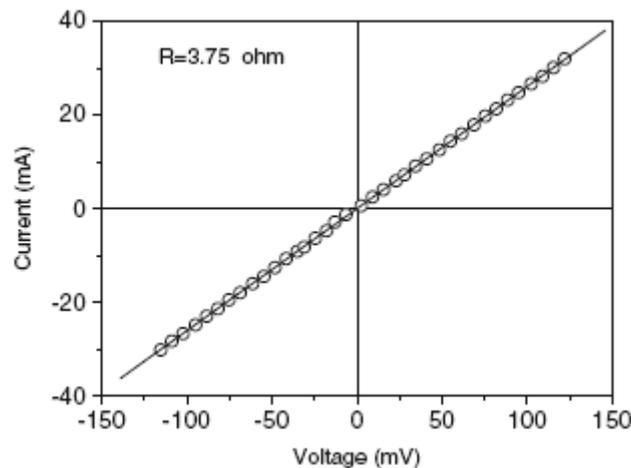


**Figure I. 22:** Conductivité électrique des MWNT de différents diamètres et des SWNT en fonction de leur longueur [86].

Les mesures de résistivité électrique réalisées sur des tubes multi-feuillets isolés montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques électriques conduisant à un comportement métallique ou non avec des valeurs comprises entre  $8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$  et  $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$  [86]. Thomas Ebbesen et al. trouvent des résistances de  $10^8 \Omega$  pour un nanotube de diamètre

10 nm et  $2.10^2 \Omega$  pour un diamètre 18,2 nm; en termes de résistivité électrique, ils trouvent respectivement  $8.10^{-3} \Omega\text{m}$  et  $5.1.10^{-8} \Omega\text{m}$  [87].

Du fait du manque de reproductibilité des mesures sur des tubes isolés, des tests électriques 2-pointes et 4-pointes ont été réalisés sur des faisceaux de NTC [88] de 12 nm de diamètre moyen et de 180  $\mu\text{m}$  de long. Les résistances électriques mesurées dans l'axe des NTC sont respectivement pour le test 2-pointes et 4-pointes de 3,75  $\Omega$  et 0,0056  $\Omega$  (Figure I.23). Ces auteurs ont par la suite déterminé la résistivité d'un seul tube évalué à  $2,44.10^{-6} \Omega\text{m}$ . Sur ces graphes, on remarque que les NTC présentent bien un comportement ohmique, cependant la gamme de variation en tension pour les tests 4-pointes reste faible ( $\pm 2\text{mV}$ ).



**Figure I.23 :** Courbe  $I=f(U)$  (a) pour le test 2-pointes et (b) pour le test à 4-pointes [88].

D'autres auteurs se sont aussi intéressés à la résistivité électrique transversale (conduction d'un NTC à l'autre, de proche en proche, vu la proximité des NTC entre eux) de nanotubes multiparois à température ambiante. Ils font mention de valeurs de résistivité électrique dans l'axe du faisceau de NTC de l'ordre de  $\rho_{\text{long}} = (\text{de } 2,5 \text{ à } 10) .10^{-5} \Omega\text{m}$  [89] et  $\rho_{\text{long}} = 10^{-3} \Omega\text{m}$ [90]. Les valeurs de résistivité transversale sont de l'ordre de  $\rho_{\text{trans}} = (\text{de } 4 \text{ à } 20) .10^{-4} \Omega\text{m}$  [89] et  $6,66.10^{-3} \Omega\text{m}$  [90]. Ils ont également démontré une forte anisotropie du transport électrique dans les faisceaux de MWNT postulant ainsi un transport diffusif des électrons.

On remarque ainsi une dispersion de résultats de conductivité et de résistivité électrique des NTC sur au moins deux ordres de grandeurs. Cependant, beaucoup d'interrogations interviennent à la lecture de ces résultats puisque toutes les données nécessaires à l'appréciation ne sont pas systématiquement données (densité de NTC, longueur, diamètre....).

## VI.6- Propriétés de capillarité :

Nous avons souligné précédemment, parmi les propriétés de forme remarquables des nanotubes, la présence en leur centre d'un canal lisse, droit et unidimensionnel, lequel est accessible après une étape de coupure des tubes. Ce canal peut être vu comme un réservoir nanométrique, ce qui fut l'objet du paragraphe précédent, ou encore comme un moule ou un réacteur, c'est l'objet de ce paragraphe.

De 1992 à 2001, plus de 100 articles ont été publiés sur le thème du remplissage des nanotubes de carbone par des éléments solides pour constituer des nanofils encapsulés. La liste des compositions des nanofils synthétisés est longue : éléments purs (Pb, Bi, Sn, Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Pd, Cu, etc.), oxydes ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ , etc.), carbures ( $\text{LaC}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ , etc.), sulfures ( $\text{CrS}_x$ ,  $\text{NiS}_x$ ,  $\text{CrS}_x$ , etc.), chlorures, nitrures, alliages. Le concept de base pour le remplissage est l'écoulement d'une phase liquide par capillarité à une température donnée, suivi d'une solidification lors du refroidissement. Ce concept est mis en œuvre dans deux types d'approches différentes : celle où un liquide est inséré dans un nanotube existant, et celle où le nanotube et son contenu croissent simultanément. Dans ce dernier cas, il n'y a pas bien entendu d'étape de coupure des tubes.

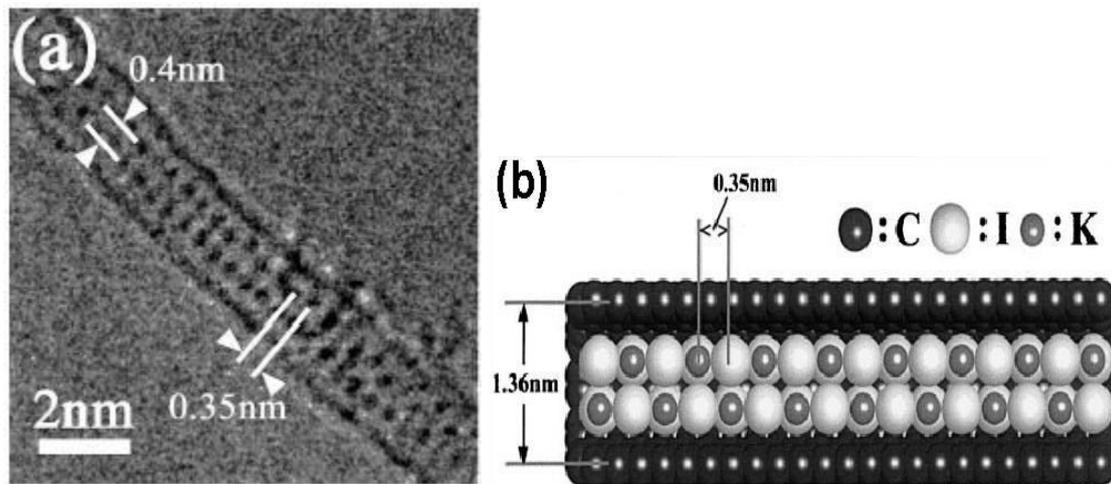
1. Les méthodes de type « insertion d'un liquide » sont basées :

- Soit sur l'emploi direct de la capillarité sans transformation chimique;
- Soit sur l'utilisation de la capillarité avec des solutions contenant des réactifs, suivie d'une réaction chimique confinée.

2. Les méthodes de type « croissance simultanée » sont basées sur le principe de la formation simultanée des nanotubes enveloppes et du matériau encapsulé par un mécanisme de type catalytique. Dans cette catégorie peuvent être classées les méthodes suivantes : croissances par arc électrique, par ablation laser, par décomposition catalytique à partir de particules métalliques ou de métallocènes.

Le remplissage des nanotubes monocouches par des cristaux quasi-unidimensionnels, de composition, taille et structure contrôlées constitue un domaine nouveau et encore peu exploré. Il peut être intéressant d'étudier les effets du confinement sur les paramètres cristallins. Par exemple, les paramètres de réseau de KI cristallisé à l'intérieur d'un SWNT sont sensiblement différents de ceux observés pour un cristal classique de KI. [91] Ceci est dû à une réduction de coordinence des ions de surface et à la proximité immédiate de la paroi

interne du nanotube. La Figure I.24 représente le cristal de KI obtenu à l'intérieur d'un nanotube monocouche de 1,4 nm de diamètre [92].



**Figure I.24 :** (a) Image MET d'un cristal de KI au sein d'un SWNT de 1,4 nm de diamètre [92]. Ce cristal ne comporte que deux rangées d'ions à peine. Chaque point noir sur l'image correspond à une paire K-I. Le trait continu délimitant le cristal correspond à la paroi du nanotube. (b) Modélisation du cristal observé en MET.

La fabrication de fils conducteurs de taille nanométrique est un domaine de recherche important dans le secteur des nanotechnologies. Il existe encore peu de méthodes pour fabriquer des fils nanométriques qui soient longs, uniformes, stables et conducteurs [12].

### VI.7- Intercalation :

Par analogie à des réactions sur le graphite déjà existantes, il est possible de doper les nanotubes par intercalation de donneurs ou d'accepteurs. Dans le cas des nanotubes multicouches, l'intercalation se produit entre les différents feuillets constituant les tubes lorsque ceux-ci comportent un nombre important de défauts. En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les composés intercalés sont introduits dans les espaces interstitiels entre tubes au sein des fagots. La majorité des travaux sur l'intercalation traitent des SWNTs. Le dopage peut être réalisé par voie électrochimique, [93] chimique [94] ou en phase vapeur [95].

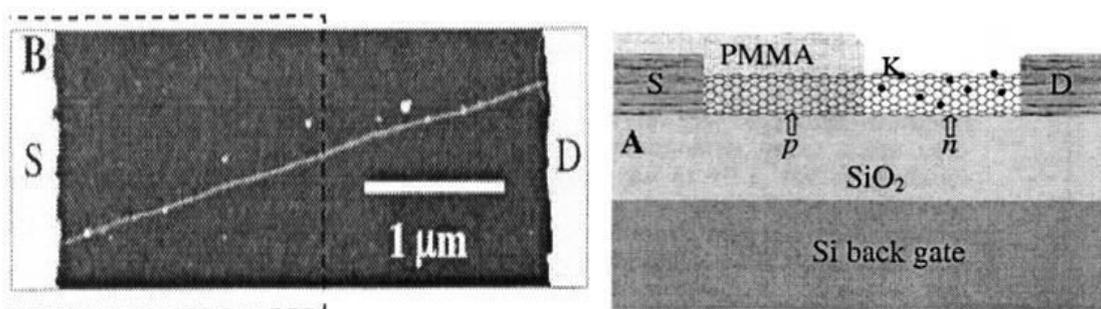
Il a été montré que le dopage par voie électrochimique de nanotubes monocouches purifiés conduit à une composition de saturation réversible de  $\text{Li}_{1,7}\text{C}_6$ , [93] soit une teneur en Li bien plus élevée que celle obtenue idéalement pour le graphite ( $\text{LiC}_6$ ) et observée expérimentalement pour les (MWNTs) [96]. Cette teneur peut encore être accrue ( $\text{Li}_{2,7}\text{C}_6$ ) si les nanotubes sont préalablement broyés : [97] l'ouverture des extrémités des tubes et la déstructuration du réseau cristallin des fagots favoriseraient l'intercalation.

Le dopage par voie chimique est en fait une réaction redox réversible entre des (SWNTs) et une solution d'un radical-anion organique (benzophénone, benzoquinone, naphthalène) ayant  $\text{Li}^+$  pour contre-cation [94]. Une composition très voisine de celle obtenue par voie électrochimique a été observée sur un échantillon analogue de (SWNTs) purifiés :  $\text{Li}_1, 2\text{C}_6$ . La structure électronique est modifiée par le dopage. Le niveau de Fermi peut ainsi être contrôlé par exposition à des molécules choisies en fonction de leur potentiel redox.

Dans le cas de l'intercalation en phase vapeur, les dopants utilisés sont essentiellement des alcalins (K, Rb, Cs) et des halogènes ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), [98] les premiers étant donneurs d'électrons et les seconds accepteurs. Par exemple, des travaux sur des (SWNTs) ont montré que le potassium agit comme un donneur d'électrons pour les tubes [99] et que leur conductance électrique s'accroît significativement après traitement par des vapeurs de cet alcalin [100], [101].

Le dopage permet de contrôler les propriétés électroniques de nanotubes semi-conducteurs : un dopage au potassium revient à transformer des trous en électrons, permettant de faire passer un semiconducteur du type p au type n. Des valeurs de densités de porteurs de charge de 100 à 1000 électrons/ $\mu\text{m}$  ont été obtenues [102]. En modulant le dopage le long d'un même SWNT une jonction p-n intratube a été réalisée : [103] la partie non dopée du nanotube se comporte comme un semiconducteur de type p, la partie dopée comme un semiconducteur de type n (Figure I.25).

Les nanotubes de carbone présentent des potentialités intéressantes comme matériaux d'électrodes pour les batteries au lithium [96] et les supercondensateurs [104]. Ils possèdent en effet une bonne stabilité chimique, une faible masse volumique, une faible résistivité électrique et une grande surface spécifique.



**Figure I.25 :** (A) Schéma d'une jonction p-n intratube : le SWNT est contacté par deux électrodes en Ni/Au [103].

La partie droite dans la figure I.25 du nanotube a été dopée par du potassium en phase vapeur et se comporte donc comme un semiconducteur de type n. La partie gauche, protégée par un revêtement en PMMA, n'a pas été dopée et continue donc à être un semiconducteur de type p. (B) Image AFM du SWNT, avant recouvrement par le PMMA d'une moitié du tube. Les deux régions claires sont les électrodes et les pointillés indiquent la partie qui sera ensuite recouverte de PMMA.

## VII- Les méthodes de purification des NTC :

Les NTC synthétisés par les techniques décrites dans le paragraphe précédent contiennent des impuretés diverses, notamment des formes carbonées (du carbone amorphe, des fibres de carbone, des fullerènes...) et des catalyseurs métalliques résiduels. Le taux d'impuretés est d'autant plus élevé que le diamètre des NTC produits est faible [105].

Les méthodes de purification des NTC peuvent être classées dans trois catégories : méthodes chimiques, méthodes physiques et une combinaison des deux méthodes.

### VII.1- Les méthodes chimiques:

Les formes carbonées généralement contenues dans les NTC s'oxydent plus facilement que les NTC eux mêmes, notamment le carbone amorphe et le fullerène. Ceci est dû à la présence de liaisons pendantes et à des défauts dans leurs structures. En utilisant le principe d'une oxydation sélective, plusieurs techniques d'oxydation ont été développées : l'oxydation en phase vapeur, l'oxydation en phase liquide et l'oxydation électrochimique.

L'oxydation en phase vapeur se fait normalement dans une gamme de température allant de 225 à 760°C sous atmosphère oxydante. Les oxydants en phase vapeur les plus utilisés sont : l'air [106], [107], un mélange de Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et HCl [108], un mélange de Ar, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [109], [110], un mélange de O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> [111], un mélange de H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub> [112] et de la vapeur [113]. L'oxydation en phase vapeur est une méthode simple qui permet d'extraire en plus du carbone amorphe, une partie des catalyseurs métalliques et des particules de graphite [114].

L'oxydation en phase liquide permet d'éliminer préférentiellement les catalyseurs métalliques présents après la synthèse. Le plus souvent, elle est réalisée grâce à l'acide nitrique [115], [116] qui permet, par exemple, de réduire en 4 heures à reflux, le taux de 1 % massique. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également utilisé pour la purification des NTC, mais le problème de cet oxydant est sa faible capacité à éliminer les catalyseurs métalliques. Pour cette raison il est

souvent utilisé en combinaison avec un traitement à l'acide chlorhydrique [117-119].  $\text{KMnO}_4$  est aussi utilisé pour la purification et la fonctionnalisation des NTC. Dans ce cas, la totalité du carbone amorphe est éliminé [120], [121]. Le problème de cette méthode de purification est l'élimination de  $\text{MnO}_2$  qui résulte de la réaction.

Enfin, on peut utiliser un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  [25] qui permet d'obtenir des NTC plus courts avec des fonctions carboxyliques aux extrémités.

En conclusion, l'oxydation en phase liquide permet une meilleure élimination des impuretés que l'oxydation en phase vapeur et également la fonctionnalisation des NTC, ce qui augmente l'activité chimique des nanotubes et favorise leur dispersion.

Fang et al. [122] ont testé l'oxydation électrochimique sur les SWCNT en utilisant une solution de KOH. Les impuretés de carbone ont été enlevées mais, suite au traitement électrochimique, un traitement à l'acide est nécessaire afin d'enlever les catalyseurs métalliques présents. Ye et al. [123] ont réussi à combiner le traitement électrochimique et le traitement acide en une seule étape rendant ainsi le processus plus aisé. L'oxydation électrochimique est intéressante dans le cas du traitement des NTC alignés, parce qu'elle préserve l'alignement des nanotubes.

## VII.2- Les méthodes physiques:

Les méthodes physiques de purification présentent l'avantage de préserver la structure intrinsèque des NTC, ce qui est important pour profiter des propriétés notamment électriques de ces derniers. Différentes techniques ont été utilisées comme la filtration, la centrifugation et la séparation par FFF (field-flow fractionation).

La séparation par filtration est basée sur la différence d'aspect de forme et de solubilité entre les NTC, les carbones amorphes, les fullerènes et les particules métalliques. Les particules de petites tailles ainsi que les particules solubles sont récupérées dans le filtrat tandis que les NTC (présentant un grand aspect de forme) demeurent dans le résidu. Par exemple, Bonard et al. [124] ainsi que Shelimov et al. [125] ont utilisé la technique de filtration afin de purifier respectivement des MWCNT et des SWCNT. Pour ce faire, ils ont tout d'abord dispersé les NTC en solution en présence de SDS par sonication. Une fois les NTC dispersés, ils ont procédé à des filtrations successives qui permettent d'atteindre des puretés de 90%.

La centrifugation s'appuie sur l'effet de la gravité sur les particules et leur stabilité en solution. Cette différence de stabilité est liée aux charges négatives présentes sur les NTC préalablement traités par un acide, comme l'ont déjà montré Hu et al. [126].

La séparation par FFF permet le triage des particules en fonction de leurs dimensions. Cette technique permet ainsi de séparer les NTC suivant leur taille. Elle peut s'appliquer sur une large quantité de produit [127]. Cette technique permet ainsi d'obtenir des NTC bien définis qui peuvent être utilisés dans des applications précises telles que la nanoélectronique.

Le problème des méthodes physiques est la dispersion préalable en solution des NTC, qui requiert l'ajout d'un agent dispersant ou d'un traitement acide afin de fonctionnaliser les NTC avant la purification.

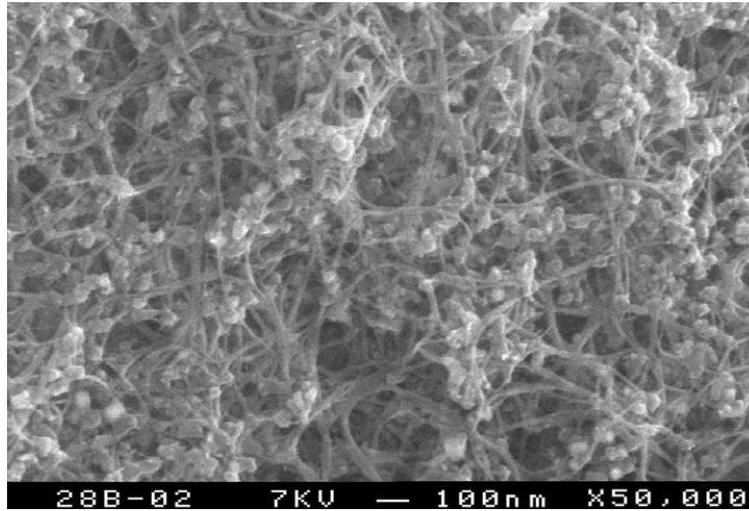
## VIII- Méthodes de caractérisation :

### VIII.1- Microscopies :

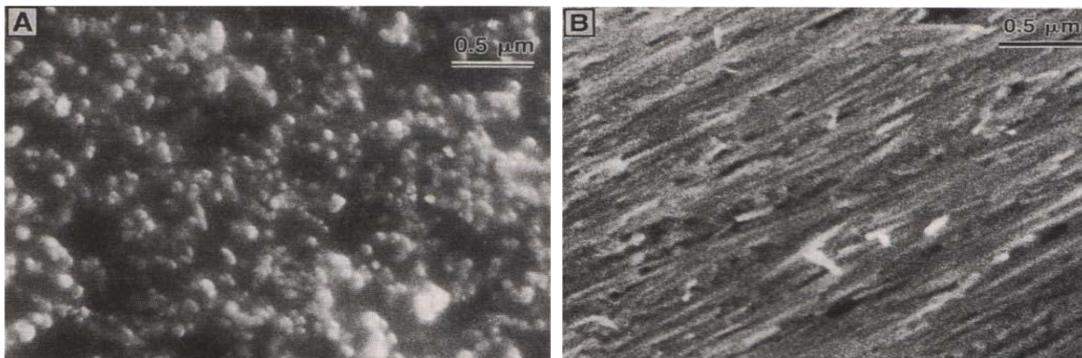
Les microscopies électroniques occupent une place de choix dans les techniques de caractérisation des nanotubes. La microscopie électronique à balayage ne permet pas d'atteindre des grossissements suffisants pour observer des SWNTs individuels : on ne peut voir que les fagots. Elle permet, par exemple d'évaluer la pureté d'un échantillon (Figure I. 26) 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 [128] d'un dépôt de nanotubes ou l'orientation [105] de ces derniers. Prenons l'exemple d'un dépôt de MWNTs réalisé par filtration : [90] sur la (Figure I.26-a), les tubes sont observés après filtration, donc perpendiculaires au filtre ; sur la (Figure I. 26-b), ils ont été couchés sur le support suite à un traitement mécanique.

La microscopie électronique à transmission offre beaucoup plus de ressources, du fait de la 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). On peut, par exemple, compter le nombre de feuillets graphitiques d'un MWNT (Figure I.27), observer l'état des parois de nanotubes monocouches après une purification par oxydation ou encore compter le nombre de tubes dans un fagot (Figure I.27). La diffraction électronique peut se révéler un outil puissant pour étudier la distribution de chiralités dans un fagot de

SWNTs. Des études ont permis, par exemple, de déterminer qu'aucune chiralité spécifique ne domine dans les fagots de nanotubes produits par arc électrique au GDPC [129].

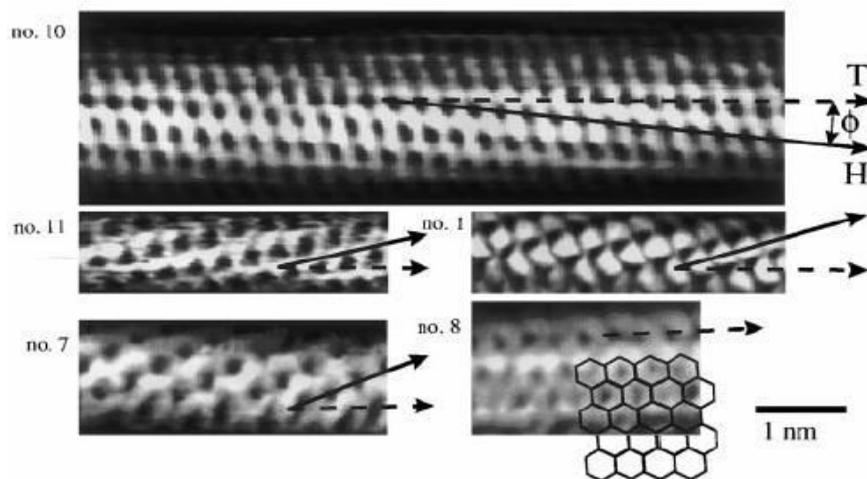


**Figure I.26.** Image MEB d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (GDPC). Chacun des tubes observés sur cette image correspond à un fagot, les « boules » quant à elles sont des nanoparticules de catalyseur.



**Figure I.27.** Images MEB de films de nanotubes multicouches alignés [90]. (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.

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, Figure I.28) et les propriétés électroniques (STS) de nanotubes monocouches. Il a été ainsi vérifié que les propriétés électriques d'un nanotube dépendent bien de son diamètre et de sa chiralité. [129-132]



**Figure I.28 :** Images STM à résolution atomique de nanotubes monocouches individuels. [131] 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.

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 [133], [134]. 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 [134- 136]. 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 SWNTs à des endroits spécifiques et avec une orientation particulière [137], [138].

## VIII.2- Spectroscopies :

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 [139]. 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 [140], [141]. 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, [142], [143] tâches presque impossibles avec les techniques de microscopies, qui sont beaucoup plus locales.

La diffusion Raman peut aussi constituer un outil de caractérisation de la pureté d'un échantillon, du fait de la présence d'une bande caractéristique du carbone amorphe. Comme nous l'aborderons dans la suite de cet exposé, la diffusion Raman permet de mettre en évidence le greffage covalent de groupements divers sur les parois des (SWNTs) : un tel greffage s'accompagne en effet d'une diminution de l'intensité du mode radial et d'une augmentation de la bande D [144], [145].

Dans le cas d'un échantillon de nanotubes alignés, les intensités des différentes bandes d'un spectre Raman vont varier les unes par rapport aux autres lorsqu'on fait varier la direction de polarisation de la lumière incidente [146], [147]. La diffusion Raman en lumière polarisée permet ainsi de prouver l'orientation macroscopique de nanotubes alignés [148-151].

La spectroscopie Raman résonante est largement utilisée pour étudier les nanotubes de carbone, qu'il s'agisse des (MWNTs) ou des (SWNTs). Par contre, les résultats expérimentaux concernant la spectroscopie infrarouge sont très peu nombreux à cause du peu de signal disponible. Elles sont souvent réalisées en réflexion diffuse [152-155].

Le signal inhérent à des groupements greffés sur la paroi d'un nanotube est plus facile à observer que les modes de vibration du squelette carboné du tube lui-même. On peut citer à ce sujet une publication de Hamon et coll. où, du fait de la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance et la concentration, la quantité de chaînes alkyles greffées sur des (SWNTs) a pu être quantifiée. En la rapportant à la masse de nanotubes observés, une stoechiométrie de greffage a ainsi pu être déterminée [156].

La spectroscopie d'absorption UV-visible peut se révéler un outil intéressant pour mettre en évidence les modifications dans la structure électronique des nanotubes, suite à un greffage des parois [157] ou à un dopage avec un accepteur d'électrons [158].

L'énergie absorbée lors d'une transition dans l'UV-visible dépend du gap dans la densité d'états électroniques (Figure I.29). Or la largeur de ce gap dépend pour un (SWNT) 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 (Figure I. 30) [125].

Bahr et coll. relatent l'utilisation de la spectroscopie d'absorption UV-visible pour déterminer la solubilité de nanotubes monocouches dispersés dans différents solvants organiques: [159] Il s'avère qu'une loi de Beer, reliant l'absorption à la concentration de la solution en nanotubes, a pu être établie à 500 nm.

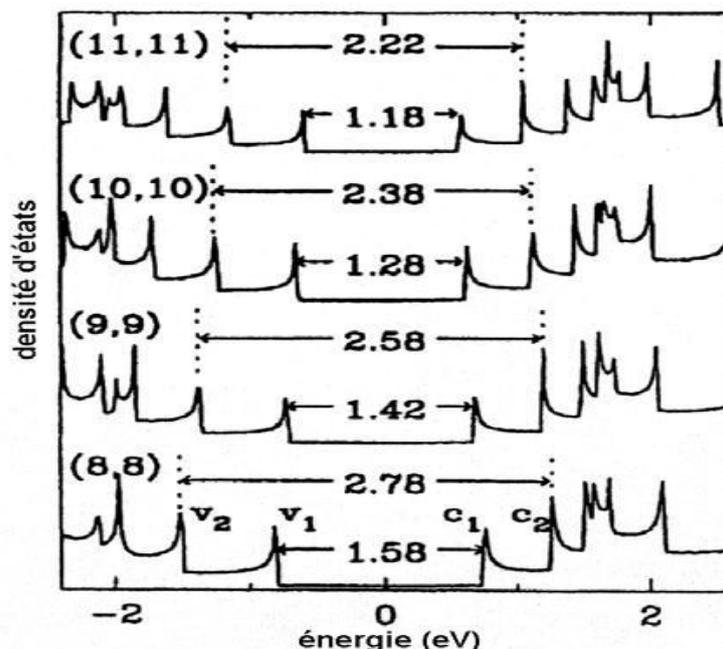
L'étude des nanotubes monoparois en spectroscopie de résonance magnétique a principalement pour but d'apporter des éclaircissements sur les caractéristiques électroniques de ces matériaux. La présence d'impuretés catalytiques magnétiques dans les échantillons constitue un frein à l'emploi de ces spectroscopies. Deux possibilités s'offrent pour contourner cette difficulté : [160], [161]

1. une purification par traitement acide, suivie d'un recuit à haute température, avec pour inconvénients une oxydation partielle des parois des nanotubes, ainsi que la subsistance de traces d'impuretés magnétiques.

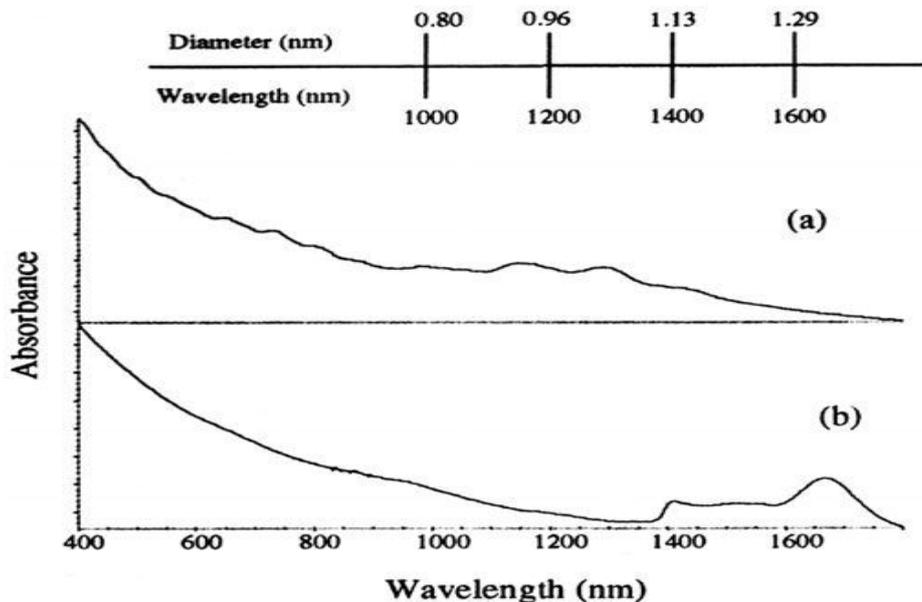
2. l'emploi d'un mélange catalytique non ferromagnétique, tel que Rh/Pt.

En ce qui concerne la RMN, deux types de spins nucléaires  $^{13}\text{C}$  ont été identifiés avec différents temps de relaxation spin-réseau [160], [161]. La composante de relaxation rapide, attribuée aux tubes métalliques, suit un comportement de relaxation conforme à celui attendu pour un métal. La densité d'état au niveau de Fermi augmente lorsque le diamètre du tube décroît. La composante de relaxation lente correspond à une densité d'états au niveau de Fermi significativement plus basse.

Une étude RPE de (MWNTs) purifiés a permis de relier la forme des spectres au contact entre tubes [162]. La RPE a également été envisagée comme sonde pouvant fournir des informations sur l'environnement chimique des électrons non appariés : les spectres de (SWNTs) bruts, purifiés, coupés et fonctionnalisés ont été comparés [163].



**Figure I.29 :** Densités d'états électroniques (DOS) calculées pour différents nanotubes armchair (8,8), (9,9), (10,10) et (11,11). Les transitions donnant lieu à une absorption optique ont lieu entre un pic de la DOS et son symétrique par rapport au niveau de Fermi (« pics miroirs »). Par exemple, pour un (8,8) les transitions possibles sont  $v_1 \rightarrow c_1$  et  $v_2 \rightarrow c_2$ , comme indiqué sur le schéma. Les énergies de ces transitions sont indiquées en eV sur la figure [165].



**Figure I.30 :** Spectres UV-visible-proche IR de nanotubes monocouches issus de deux méthodes de synthèse différentes : le spectre (a) correspond à des (SWNTs) produits par le procédé HiPco, le spectre (b) à des (SWNTs) produits par ablation laser [109]. Le nombre de pics est beaucoup plus important dans le spectre (a) et ils sont davantage situés vers les faibles longueurs d'onde. Les nanotubes produits par le procédé HiPco présentent donc une distribution de diamètres plus large, ainsi que des valeurs de diamètres plus faibles.

La présence ou non de liaisons covalentes entre les carbones des parois des tubes et des groupements fonctionnels. Cependant peu de données existent encore à l'heure actuelle sur ce sujet [111], [165-168]. Il existe également peu d'études en ce qui concerne la spectroscopie d'absorption X. Citons une étude EXAFS sur des nanotubes monocouches qui a permis de quantifier la fraction de carbones portant des fonctions oxygénées suite à un processus de purification [169].

### VIII.3- Autres méthodes :

La diffraction des rayons X peut apporter des renseignements très utiles sur l'arrangement des nanotubes. Lorsqu'il s'agit de SWNTs, l'arrangement des tubes au sein des fagots (Figure I. 31) donne un pic vers  $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta \approx 6^\circ$ ) ainsi que quatre autres pics (jusque  $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ ) inhérents à un réseau triangulaire, [170] 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.

Le dopage de SWNTs par des alcalines influence le réseau cristallin des fagots, en introduisant un désordre dans ce réseau 2D et en entraînant son expansion, observée par diffraction des RX. Cette expansion dépend de la taille des cations intercalés entre les tubes, au sein des faisceaux [171].

L'alignement macroscopique de nanotubes peut également être étudié par diffraction des RX. Le degré d'orientation de SWNTs arrangés en fibres a pu être déterminé quantitativement [172], [173].

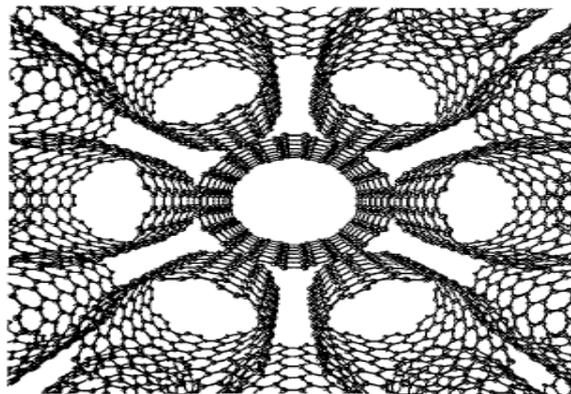
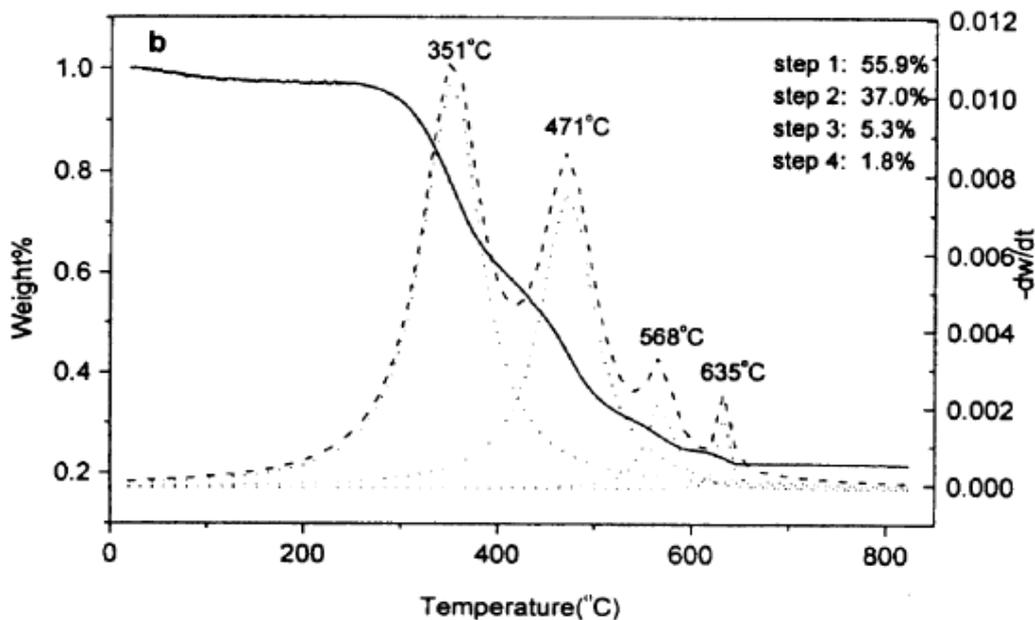


Figure I.31 : Représentation d'un réseau triangulaire de nanotubes armchair (10,10).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) 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 d'ATG, 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 I. 32 [170] 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 SWNTs constitue 37.0 % de la perte de masse totale.

L'ATG peut également apporter des renseignements plus qualitatifs sur la qualité du réseau graphène des parois des nanotubes. La réaction d'oxydation des carbones des parois 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 : [170] ces SWNTs 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 SWNTs voient leur combustion s'initier à  $\approx 600^\circ\text{C}$ .



**Figure I.32 :** Analyse thermogravimétrique d'un échantillon brut de nanotubes produits par arc électrique. Le signal ATG (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 [174], [12].

**IX- Inconvénients (Prix, synthèse et toxicité) :**

La production industrielle de NTC est encore à ses balbutiements. Néanmoins, depuis quelques années, plusieurs entreprises se sont lancées dans la production en grande quantité.

Aujourd'hui on trouve sur le marché des MWNT (95% de pureté) à moins de 1000 \$/kg. Pour des quantités supérieures à quelques centaines de kilogrammes, le prix descend même jusque 250\$/kg (source société Cheap Tubes Inc.).

La toxicité, un autre inconvénient majeur des NTC, est directement liée à leur taille nanométrique et surtout à leur grand facteur de forme. En effet, tout comme les fibres d'amiante, les NTC peuvent facilement infiltrer les cellules et provoquer à long terme des cancers. Il y a encore très peu d'études sur la toxicité des NTC néanmoins, l'Institut National de Recherche et de Sécurité recommande de prendre le plus de précautions possibles lors de leur manipulation [175].

**X- Conclusion :**

A travers ce premier chapitre, on comprend mieux pourquoi les nanotubes de carbone jouent un rôle de premier plan dans le domaine des nano-sciences. Au vu de leurs dimensions et de leurs propriétés remarquables (mécaniques, électroniques...), ces macromolécules semblent trouver leur utilité dans de vastes domaines d'applications. Ils font en effet parti des briques élémentaires les plus polyvalentes dont la nanotechnologie a besoin.

Nous avons étudié la structure des nanotubes de carbone et défini les types et les différentes familles. Ceci nous a permis de donner les principaux résultats concernant leur structure électronique. Par exemple, nous avons pu expliciter la condition selon laquelle un nanotube est soit métallique, soit semi-conducteur. Nous avons aussi détaillé quelques exemples de méthodes de synthèse des nanotubes de carbone en nous attachant à faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. Enfin, nous avons énoncé quelques domaines d'applications pour ce genre de matériaux.

**Référence:**

- [1] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 1991, 354, 56.
- [2] S. Iijima, T Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature, 1993, 363, 603.
- [3] 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 wall*, Nature, 1993, 363, 605.
- [4] A. Bachtold et al. Science, 2001, 294, 1317.
- [5] N. Izard, *Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique*, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2004.
- [6] A. Gohier, *Cinétique de Croissance de Nanotube de Carbone Mono-Parois et Multi-Parois Orientés par Procède Plasma*, Thèse de Doctorat, l'Université de Nantes (Sciences des Matériaux), 2007.
- [7] www.Cdrummond.qc.ca/cegep/scnature/Chimie/NotesDeCours/ChimieCCF/hybridation.ppt
- [8] B. Park, J.W. Shim, H.J. Choi, Y.W. Park, *Synthetic Metals*, 1993, 56, 3258.
- [9] M.T. Yin, M.L. Cohen, *Physical Review Letter*, 1983, 50, 2006.
- [10] C. Bernard, *Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules*, Thèse de Doctorat, l'Université Bordeaux I, 2007.
- [11] P. M. Ajayan, *Nanotubes from carbon*, Chem. Rev, 1999, 99, 1787-1799.
- [12] P. Marcoux, *Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant*, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, 2002.
- [13] <http://cnst.rice.edu/pics.html>
- [14] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*, Nature, 1985, 318, 162-163.
- [15] <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nttimeline.html>
- [16] M. ZIDOUR, *Etude du comportement mécanique des nanotubes en carbone entourés par une matrice polymère*, Thèse de Doctorat, Génie Civil, Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes, 2012.
- [17] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, *Are fullerene tubules metallic?* Phy Rev. Lett, 1992, 68, 631.
- [18] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *New one-dimensional conductors- graphitic microtubules*, Phys. Rev. Lett, 1992, 68, 1579.
- [19] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Electronic structure of graphene tubules based on C<sub>60</sub>*, Phys. Rev. B, 1992, 46, 1804.
- [20] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire*, Science, 1995, 269, 1550.
- [21] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon 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, 1996, 273, 483-487.

- [22] S.J. Tans, M.H. Devoret, H.Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, *Individual Singlewall carbon nanotubes as quantum wires*, Nature, 1997, 386, 474-477.
- [23] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio, *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass*, Science, 1998, 282, 1105-1107.
- [24] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, Nature, 1998, 396, 323.
- [25] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R. Kelley Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T. Randall Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Fullerene pipes*, Science, 1998, 280, 1253-1256.
- [26] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, *Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature*, Science, 1999, 286, 1127-1129.
- [27] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tománek, *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett, 2000, 84, 4613-4616.
- [28] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*, Science, 2000, 290, 1331-1334.
- [29] P.C. Collins, M.S. Arnold, P. Avouris, *Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown*, Science, 2001, 292, 706.
- [30] M. Kociak, A.Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I.I. Khodos, Y.B. Gorbatov, V.T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat, Phys. Rev. Lett, 2001, 86, 2416.
- [31] S. Rols, J. Cambedouzou, M. Chorro, H. Schober, V. Agafonov, P. Launois, V.Davydov, A.V. Rakhmanina, H. Kataura, J.L. Sauvajol, Phys. Rev. Lett, 2008, 101, 065507.
- [32] H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, M. Maachou, E.A. Adda Bedia, *Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity*, Physica E 40, 2008, 2791-2799.
- [33] A. Benzair, A. Tounsi, A. Besseghier, H. Heireche, N. Moulay, L. Boumia, *The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory*, Journal of Applied Physics. D, 2008, 41, 225404 (10pp).
- [34] A.G. Arani, M. Mohammadimehr, A.R. Saidi, S. Shogaei, A. Arefmanesh, *Thermal buckling analysis of double-walled carbon nanotubes considering the small-scale length effect*, Mechanical Engineering Science, 2011, 225, 248-256.
- [35] M. Maachou, M. Zidour, H. Baghdadi, N. Ziane, A. Tounsi, *A nonlocal Levinson beam model for free vibration analysis of zigzag single-walled carbon nanotubes including thermal effects*, Solid State Communications, 2011, 151, 1467-1471.
- [36] M. Naceri, M. Zidour, A. Semmah, M. Houari, A. Benzair, A. Tounsi, *Sound wave propagation in armchair single walled carbon nanotubes under thermal environment*, Journal of Applied Physics, 2011, 110, 124322.
- [37] M. Zidour, K. Benrahou, A. Semmah, M. Naceri, H. Belhadj, K. Bakhti, A. Tounsi, *The thermal effect on vibration of zigzag single walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory*, Computational Materials Science, 2012, 51, 252-260.
- [38] M. Zidour, T.H. Daouadji, K.H. Benrahou, A.Tounsi, El A. Adda Bedia, L. Hadji, *Buckling analysis of chiral single-walled carbon nanotubes by using the nonlocal timoshenko beam theory*, Mech. Compos. Mater, 2014, 50(1), 95-104.
- [39] M. Zidour, L. Hadji, M. Bouazza, A. Tounsi, El A. Adda Bedia, *The mechanical properties of Zigzag carbon nanotube using the energy-equivalent model*, J. Chem. Mater. Res, 2015, 3, 9-14.

- [40] A. Chemi, H. Heireche, M. Zidour, K. Rakrak, A. A. Bousahla, *Critical buckling load of chiral double-walled carbon nanotube using non-local theory elasticity*, Advances in Nano Research 3, 2015, 4,193-206.
- [41] K. Rakrak, M. Zidour, H. Heireche1, A.A. Bousahla, A. Chemi, *Free vibration analysis of chiral double-walled carbon nanotube using non-local elasticity theory*, Advances in Nano Research 4, 2016, 1, 31- 44.
- [42] R. Bacon, Appl. Phys, 1960, 31, 283.
- [43] K. Saint-aubin, *Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés*, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, 2010.
- [44] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, Nature, 1997, 388 ,756.
- [45] <http://www.nanoledge.com>
- [46] <http://www.opus1.com/~mercorp>
- [47] O. Jost et al. Appl. Phys. Lett, 1999, 75, 2217.
- [48] M. J. O'Connell et al, Science, 2002, 297, 593.
- [49] A. Semmah, *Application du modèle de timoshenko sur les nanotubes en carbones à double paroi*, Thèse de Magister, Physique, Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes, 2010.
- [50] A.C. Brosse, *Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide: Relation morphologie-propriétés électriques*, Chimie et Physico, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [51] C. Emmenegger, J.M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, *Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism Carbon*, 2003, 41, 539.
- [52] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, *Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters, 2005, 403, 320.
- [53 ] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, Chemical Physics Letters, 1999, 313, 91.
- [54] <http://www.cnanotech.com>.
- [55] WWW. photon.t.u-tokyo.ac.jp/.../fticr/ft-icr.html.
- [56] Ph. Lambin, A. Fonseca, J.P. Vigneron, J.B. Nagy, A.A. Lucas, *Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes*. Chemical Physical Letters, 1995, 245, 85.
- [57] [www.nasatech.com/Briefs/Oct03/ARC15092.html](http://www.nasatech.com/Briefs/Oct03/ARC15092.html).
- [58] [www.cybernet.co.jp/nanotech/atomistix/support/case06.shtml](http://www.cybernet.co.jp/nanotech/atomistix/support/case06.shtml).
- [59] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Nature, 1996, 381, 678-680.
- [60] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, Science, 1997, 277, 1971-1975.
- [61] J.P. Salvatat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stockli, K. Meteiener, *Advanced Materials*, 1999, 11, 161-165.
- [62] M. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, Science, 2000, 287, 637-670.

- [63] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy*, Nature, 1996, 384, 147-150.
- [64] B. Lassagne, *Transport électronique dans les nanotubes de carbone: étude sous champ magnétique*, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.
- [65] J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, J. Phys. Chem. Solids, 1993, 54, 1835.
- [66] Z. Yao, H.W.C. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Carbon nanotube intramolecular junctions*, Nature, 1999, 402, 273-276.
- [67] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Trigonal warping effect of carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 2000, 61, 2981-2990.
- [68] J.C. Charlier, T.W. Ebbesen, Ph. Lambin, Phys. Rev. B, 1996, 53, 11108.
- [69] V. Meunier, L. Henrard, Ph. Lambin, Phys. Rev. B, 1998, 57, 2586.
- [70] M.S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.G. Yoon, M.S.C. Mazzoni, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, A. Zettl, P.L. Mc. Euen, *Crossed nanotube junctions*, Science, 2000, 288, 494-497.
- [71] J.M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L.O. Nilsson, *Solid State Electronics*, 2001, 45, 6, 893.
- [72] J.M. Kim, W.B. Choi, N.S. Lee, J.E. Jung, *Field emission from carbon nanotubes for displays, Diamond and related materials*, 2000, 9, 1184-1189.
- [73] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Nanotube molecular wires as chemical sensors*, Science, 2000, 287, 622-625.
- [74] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes*, Science, 2000, 287, 1801-1804.
- [75] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Carbon nanotube actuators*, Science, 1999, 284, 1340-1344.
- [76] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, *Single-wall carbon nanotubes for optical limiting*, Chem. Phys. Lett, 1999, 307, 317-319.
- [77] S.R. Mishra, H.S. Rawat, S.C. Mehendale, K.C. Rustagi, A.K. Sood, R. Bandyopadhyay, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions*, Chem. Phys. Lett, 2000, 317, 510-514.
- [78] L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, F. Hache, J. IEEE, of Quant. Elect, 2000, 36, 680.
- [79] X. Sun, R.Q. Yu, G.Q. Xu, T.S.A. Hor, W. Ji, *Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett, 1998, 73, 3632-3634.
- [80] J.M. Xu, *Highly ordered carbon nanotubes arrays and IR detection*, Infrared Physics & Technology, 2001, 42, 485-491.
- [81] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A de Heer. Science, 1998, 280, 1744.
- [82] H.Y. Chiu, V.V. Deshpande, H.W.Ch. Postma, C.N. Lau, C. Miko, L. Forro, M. Bockrath. PRL, 2005, 95, 226101.
- [83] Z. Yao, C. Dekker, P. Avouris, Top. Appl. Phys, 2001, 80, 147-171.
- [84] W. Steinhogel, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Traving, M. Engelhardt, J. Appl. Phys. 2005, 97 (2).

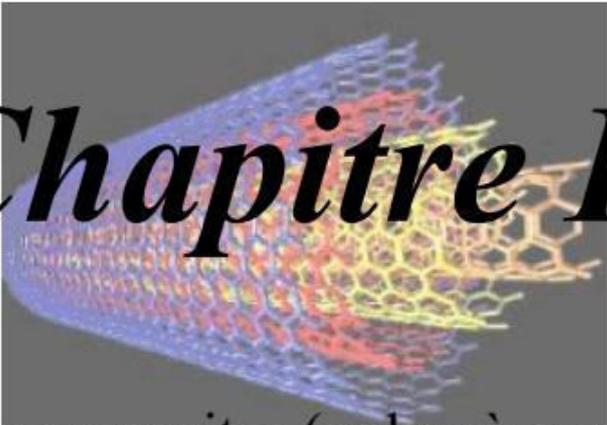
- [85] A. Naeemi, G. Huang, J.D. Meindl, *Electronic Component and Technology Conference, ECTC '07*, 2007, 420–428.
- [86] H.J. Dai, E.W. Wong, C.M. Lieber. *Science*, 1996, 272, 5261.
- [87] T.W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, *Nature*, 1996, 382, 54.
- [88] Y.Sun, *Electronic Materials*, 2008, 37.
- [89] D.J. Yang, S.G. Wang, Q. Zhang, P.J. Sellin, G. Chen, *Physics Letters A*, 2004, 329, 207–213.
- [90] W.A. de Heer, W.S. Bacsá, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, D. Ugarte, *Science*, 1995, 268, 845.
- [91] R.R. Meyer, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, A.I. Kirkland, M.C. Novotny, S.R. Bailey, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes*, *Science*, 2000, 289, 1324–1326.
- [92] J. Sloan, M.C. Novotny, S.R. Bailey, G. Brown, C. Xu, V.C. Williams, S. Friedrichs, E. Flahaut, R.L. Callender, A.P.E. York, K.S. Coleman, M.L.H. Green, R.E. Dunin-Borkowski, J.L. Hutchison, *Two layer 4:4 co-ordinated KI crystals grown within single-walled carbon nanotubes*, *Chem. Phys. Lett*, 2000, 329, 61–65.
- [93] B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett*, *Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium*, 1999, 307, 153–157.
- [94] E. Jouguelet, C. Mathis, P. Petit, *Controlling the electronic properties of single-wall carbon nanotubes by chemical doping*, *Chem. Phys. Lett*, 2000, 318, 561–564.
- [95] C. Bower, S. Suzuki, K. Tanigaki, O. Zhou, *Appl. Phys. A*, 1998, 67, 47.
- [96] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin, *Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes*, *Carbon*, 1999, 37, 61–69.
- [97] B. Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, L. E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, *Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes*, 2000, 327, 69–75.
- [98] H. Kataura, Y. Kumazawa, N. Kojima, Y. Maniwa, I. Umezú, S. Masubuchi, S. Kazama, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Achiba, *Resonance Raman scattering of Br<sub>2</sub> doped single-walled carbon nanotube bundles*, *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2000, 340, 757–762.
- [99] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature*, 1997, 388, 257.
- [100] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature*, 1997, 388, 255.
- [101] L. Grigorian, G.U. Sumanasekara, A.L. Loper, S. Fang, J.L. Allen, P.C. Eklund, *Phys. Rev. B*, 1998, 58, 4195.
- [102] M. Bockrath, J. Hone, A. Zettl, P.L. Mc Euen, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, *Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotubes ropes*, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 10606–10608.
- [103] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai, *Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes*, *Science*, 2000, 290, 1552–1555.
- [104] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J.M. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim, Y.S. Lee, Y.H. Lee, *Adv. Funct. Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotubes electrodes*, *Mater*, 2001, 11, 387–395.
- [105] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, *Purification of carbon nanotubes*, *Carbon*, 2008, 46(15), 2003.

- [106] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura. *Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling*, Nature, 1993, 362(6420), 522.
- [107] A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, J. Chang, G. Chen, P.C. Eklund, *Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(34), 8671.
- [108] J.L. Zimmerman, R.K. Bradley, C.B. Huffman, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Gas-Phase Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Chemistry of Materials, 2000, 12(5), 1361.
- [109] I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge. *Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry B. 2001, 105(6), 1157.
- [110] R. Sen, S.M. Rickard, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Controlled Purification of Single-Walled Carbon Nanotube films by use of Selective Oxidation and Near-IR Spectroscopy*, Chemistry of Materials, 2003,15(22), 4273.
- [111] Y.Q. Xu, H. Peng, R.H. Hauge, R.E. Smalley, *Controlled Multistep Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nano Letters, 2004, 5(1), 163.
- [112] T. Jeong, W.Y. Kim, Y.B. Hahn, *A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> mixture gas*, Chemical Physics Letters, 2001, 344(1-2) 18-22.
- [113] G. Tobias, L. Shao, C.G. Salzmann, Y. Huh, M.L.H. Green, *Purification and Opening of Carbon Nanotubes Using Steam*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(45), 22318 22.
- [114] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Purification of nanotubes*, Nature, 1994, 367(6463), 519.
- [115] H. Hu, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(50), 13838.
- [116] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Krishnan, M.M.J. Treacy, *Purification of Single-Shell Nanotubes*. Advanced Materials, 1998, 10(8), 611.
- [117] X. Zhao, M. Ohkohchi, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya, Y. Ando, *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge*, Diamond and Related Materials, 15(4-8), 1098-102.
- [118] T. Suzuki, K. Suhama, X. Zhao, S. Inoue, N. Nishikawa, Y. Ando, *Purification of single-wall carbon nanotubes produced by arc plasma jet method*, Diamond and Related Materials, 16(4-7), 1116.
- [119] Wang, H. Shan, R.H. Hauge, M. Pasquali, R.E. Smalley, A. Highly Selective, *One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(6), 1249-52.
- [120] J.F. Colomer, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J.B. Nagy, *Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis*. Synthetic Metals, 1999, 103(1-3), 2482-3.
- [121] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, *Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(16), 3712-8.
- [122] H.T. Fang, C.G. Liu, C. Liu, F. Li, M. Liu, H.M. Cheng, *Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation*, Chemistry of Materials, 2004, 16(26),5744.
- [123] X.R. Ye, L.H. Chen, C. Wang, J.F. Aubuchon, I.C. Chen, A.I. Gapin, *Electrochemical Modification of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays*, The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(26), 12938-42.

- [124] J.M. Bonard, T. Stora, J.P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, *Purification and sizeselection of carbon nanotubes*, *Advanced Materials*, 1997, 9(10), 827-31.
- [125] 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*, *Chemical Physics Letters*, 1998, 282(5-6), 429-34.
- [126] H. Hu, A. Yu, E. Kim, B. Zhao, M.E. Itkis, E. Bekyarova, et al. *Influence of the Zeta Potential on the Dispersability and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(23), 11520-4.
- [127] J. Chun, J.A. Fagan, E.K. Hobbie, B.J. Bauer. *Size Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Flow-Field Flow Fractionation*, *Analytical Chemistry*, 200, 80(7), 2514-23.
- [128] 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*, 1996, 274, 1701-1703.
- [129] L. Henrard, A. Loiseau, C. Journet, P. Bernier, *What is the chirality of singlewall nanotubes produced by arc discharge? An electron diffraction study*, *Synthetic Metals*, 1999, 103, 2533-2536.
- [130] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*, *Nature*, 1998, 391, 62-64.
- [131] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, *Nature*, 1998, 391, 59-61.
- [132] 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 microscopy at room temperature*, *App. Phys. Lett*, 1998, 73, 3839-3841.
- [133] G.S. Duesberg, W. Blau, H.J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Chromatography of carbon nanotubes*, *Synth. Met*, 1999, 103, 2484-2485.
- [134] G.S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes*, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 1998, A 67, 117-119.
- [135] 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*, 1999, 103, 4318-4322.
- [136] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew, Sidewall functionalization of carbon nanotubes*, *Chem. Int. Ed*, 2000, 40, 4002-4005.
- [137] J. Liu, M.J. Casavant, M. Cox, D.A. Walters, P. Boul, W. Lu, A.J. Rimberg, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates*, *Chem. Phys. Lett*, 1999, 303, 125-129.
- [138] 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*, *Surface Science*, 2000, 462, 195-202.
- [139] M. Lamy de la Chapelle, *Etude des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 1998, pages 39-40.
- [140] A.M. Rao, E.Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subb aswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes*, *Science*, 1997, 275, 187-191.
- [141] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezue, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*, *Synth. Met*, 1999, 103, 2555-2558.

- [142] 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, 2000, 326, 351-357.
- [143] M. Lamy 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, 1998, 36, 705-708.
- [144] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Fluorination of single-wall carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett, 1998, 296, 188-194.
- [145] J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, J. Am. Chem. Soc, 2001, 123, 6536-6542.
- [146] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman intensity of single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 1998, 57, 4145-4153.
- [147] A.M. Rao, A. Jorio, M.A. Pimenta, M.S.S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Polarized Raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett, 2000, 84, 1820-1823.
- [148] A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M. Souza, M.S.S. Dantas, M.A. Pimenta, A.M. Rao, R. Saito, C. Liu, H.M. Cheng, *Polarized Raman study of single-wall semiconducting carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett, 2000, 85, 2617-2620.
- [149] H.D. Sun, Z.K. Tang, J. Chen, G. Li, *Polarized Raman spectra of single-wall carbon nanotubes mono-dispersed in channels of AlPO<sub>4</sub>-5 in single crystals*, State Comm, 1999, 109, 365-369.
- [150] H.H. Gommans, J.W. Alldredge, H. Tashiro, J. Park, J. Magnuson, A.G. Rinzler, *Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes : polarized Raman spectroscopy*, J. App. Phys, 2000, 88, 2509-2514.
- [151] R. Haggenueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods*, Chem. Phys. Lett, 2000, 330, 219-225.
- [152] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfänder, P. Bernier, C. Journet, C. Thomsen, *Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett, 1998, 294, 237-240.
- [153] A. Ugawa, A.G. Rinzler, D.B. Tanner, *Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 1999, 60, R11 305-R11 308.
- [154] O.E. Alon, *Number of Raman- and infrared-active vibrations in single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 2001, 63, R201403.
- [155] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfänder, C. Journet, P. Bernier, C. Thomsen, *Infrared reflectance of single-walled carbon nanotubes*, Synth. Met, 1999, 103, 2506-2507.
- [156] M.A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett, 2001, 347, 8-12.
- [157] P.J. Boul, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley, *Reversible sidewall functionalization of buckytubes*, Chem. Phys. Lett, 1999, 310, 367-372.
- [158] S. Kazaoui, N. Minami, H. Kataura, Y. Achiba, *Absorption spectroscopy of single-walled carbon nanotubes : effects of chemical and electrochemical doping*, Synth. Met, 2001, 121, 1201-1202.
- [159] J.L. Bahr, E.T. Mickelson, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, *Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents ?*, Chem. Commun, 2001, 193-194.

- [160] X.P. Tang, A. Kleinhammes, H. Shimoda, L. Fleming, K.Y. Bennoune, S. Sinha, C. Bower, O. Zhou, Y. Wu, *Electronic structures of single-walled carbon nanotubes determined by NMR*, Science, 2000, 288, 492-494.
- [161] C. Goze Bac, S. Latil, L. Vaccarini, P. Bernier, P. Gaveau, S. Tahir, V. Micholet, R. Aznar, A. Rubio, K. Metenier, F. Béguin,  *$^{13}\text{C}$  NMR evidence for dynamics of nanotubes in ropes*, Phys. Rev. B63, 100302.
- [162] S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, Y. Ando, *Purification and magnetic properties of carbon nanotubes*, App. Phys. A, 1998, A 67, 23-27.
- [163] Y. Chen, H. Hu, M.A. Hamon, J. Chen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Solution-phase EPR studies of single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett, 1999, 299, 532-535.
- [164] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, World Scientific, 1998.
- [165] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Opening and purification of carbon nanotubes in high yields* .Adv. Mater, 1995, 7, 275-276.
- [166] H. Hiura, *Synthesis, purification and properties of carbon nanotubes*, Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 1995, 267, 267-276.
- [167] E.T. Mickelson, *Novel chemistry of elemental carbon: graphite, fullerenes and nanotubes*, Rice University, Houston TX, 1999, 126 -128.
- [168] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, *Fluorination of carbon nanotubes*, Carbon, 1997, 35, 723-728.
- [169] A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates Jr., M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.G. Chen, *Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes : NEXAFS and vibrational spectroscopic studies*, J. Am. Chem. Soc, 2001, 123, 10699-10704.
- [170] 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*, App. Phys. A, 1998, 67, 29-37.
- [171] L. Duclaux, K. Méténier, J.P. Salvetat, P. Lauginie, S. Bonnamy, F. Béguin, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2000, 340, 769.
- [172] P. Launois, A. Marucci, B. Vigolo, P. Bernier, A. Derré, P. Poulin, J. Nanosci, *Structural characterization of nanotube fibers by X-Ray scattering*, Nanotech, 2000,1,125-128.
- [173] B.W. Smith, Z. Benes, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, R.E. Smalley, *Structural anisotropy of magnetically aligned single-wall carbon nanotube films*, App. Phys. Lett, 2000, 77, 663-665.
- [174] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, *Purification of single-wall carbon nanotubes*, Solid State Communications, 1999, 112, 35-37.
- [175] M. Ricaud, F.R.D. Lafon, *Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention?*, INRS-Cahiers de notes documentaires ND 2286-210-08, 2008, 210, 43.



# *Chapitre II*

Les nanocomposites (polymère-nanotubes  
de carbone)

## I- Introduction:

Une voie possible d'utilisation des nanotubes de carbone est leur association avec d'autres matériaux. Des travaux de recherche [1] ont déjà été faits pour leur incorporation dans des métaux [3], des céramiques [2], plus communément dans des polymères. Le but premier de ces nouveaux matériaux à base de NTCs étant de changer les propriétés électriques et mécaniques du matériau.

L'ajout de ces nano-objets (NTCs) permet de passer d'un état isolant à un état conducteur en passant par un seuil  $p_c$  (seuil de percolation) [4]. Cependant, la condition *sine qua none* pour obtenir une amélioration significative de toutes ces propriétés est de parvenir à disperser ces nano-objets de manière homogène dans la matrice polymère.

## II - Les polymères :

Les polymères [5] sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères; lorsqu'il est faible, le composé est une oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères. Ces matériaux macromoléculaires sont utilisés pour leurs propriétés élastiques, mécaniques et thermomécaniques qui sont très variées.

### II.1 - Synthèse :

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polymérisation.

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique.

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples

de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère); la propagation (croissance des chaînes de polymère par additions successives); la terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes).

## II.2- Structure :

Les chaînes de polymères peuvent s'arranger de diverses façons pour constituer le réseau polymérique et on peut distinguer entre deux types de polymères : ceux qui sont linéaires et ceux réticulés.

Dans le cas des polymères linéaires, les macromolécules sont liées par des liaisons faibles de type Van Der Waals. Sous l'effet de l'agitation thermique, il y a facilement rupture de ces liaisons ce qui provoque un glissement des molécules les unes par rapport aux autres et donc un ramollissement. Lorsque les chaînes ne sont pas ou peu ramifiées, elles peuvent s'ordonner dans l'espace sous l'effet d'interactions et donner ainsi un caractère cristallin au polymère. Cet ordre n'est présent qu'à l'intérieur des zones de faible étendue séparées les unes des autres par des domaines amorphes. Les polymères linéaires et ramifiés ont des propriétés très semblables et peuvent être regroupés dans la même famille des polymères thermoplastiques. Le polystyrène (PS), le polycarbonate (PC), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) sont des exemples de cette famille.

Dans les polymères Figure II.1 réticulés, les chaînes sont reliées entre elles en de multiples points par des liaisons covalentes. Il se forme alors un réseau de chaînes disposées dans toutes les directions. La réticulation du polymère est effectuée de façon irréversible par chauffage lors de son élaboration, à partir d'un matériau fusible et soluble qui va devenir infusible et insoluble. De tels polymères constituent la famille des polymères thermodurcissables, puisqu'ils résistent à de hautes températures sans perdre leur propriété grâce à la stabilité conférée par le maillage intermoléculaire. Les principales familles sont les époxydes, les phénoliques, les polyesters.

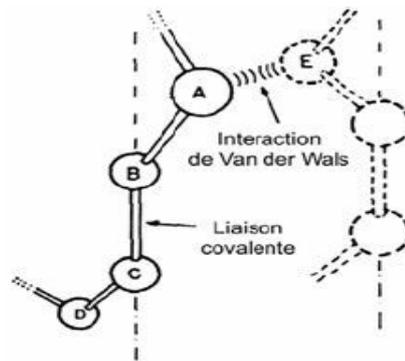


Figure II.1 : Les liaisons entre les atomes dans les polymères [5].

Le (Tableau II.1) présente la structure chimique de quelques polymères.

Tableau II.1 : Structures chimiques de quelques polymères [6].

Type de polymère	structure chimique	Domaine d'utilisation
(PE) polyéthylène	$H_2C=CH_2 \quad \rightarrow \left( \begin{array}{c} C-C \\   \quad   \\ H_2 \quad H_2 \end{array} \right)_n \rightarrow$	C'est le matériau d'emballage par excellence. Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons,
(PP) polypropylène	$H_2C=CH \begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array} \quad \rightarrow \left( \begin{array}{c} C-CH \\   \quad   \\ H_2 \quad CH_3 \end{array} \right)_n \rightarrow$	C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie. Bouteilles rigides, intérieures de lave vaisselles, cordes
(PVC) Le polychlorure de vinyle	$H_2C=CH \begin{array}{c}   \\ Cl \end{array} \quad \rightarrow \left( \begin{array}{c} C-CH \\   \quad   \\ H_2 \quad Cl \end{array} \right)_n \rightarrow$	Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
(PTFE) Le polytétrafluoroéthylène	$F_2C=CF_2 \quad \rightarrow \left( \begin{array}{c} F \quad F \\   \quad   \\ C-C \\   \quad   \\ F \quad F \end{array} \right)_n \rightarrow$	Tuyaux, joints et raccords. Robinets et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents
(PS) Le polystyrène	$H_2C=CH \begin{array}{c}   \\ Ph \end{array} \quad \rightarrow \left( \begin{array}{c} C-CH \\   \quad   \\ H_2 \quad Ph \end{array} \right)_n \rightarrow$	emballages, pots de yaourt, armoire de toilette, cassettes audio, brosses à dents.

<p><b>(POE)</b> Le polyoxyde d'éthylène</p>	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2 \quad \cdot \left( \text{C}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{O} \right)_n \cdot$	On l'utilise en cosmétique.
<p><b>(PMMA)</b> Le polyméthacrylate de méthyle</p>	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \quad \cdot \left( \text{C}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \right)_n \cdot$	Plaques pour vitres, globes, feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
<p><b>(PA)</b> Les polyamides avec l'exemple du nylon</p>	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH} \quad \cdot \left( \text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O} \right)_n \cdot$	On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.

### II.3 - Propriétés thermiques:

Qu'ils soient thermoplastiques ou thermodurcissables, les polymères subissent tous une transition vitreuse au voisinage d'une température  $T_g$ . Cette transition est caractérisée par une variation du degré de liberté des macromolécules dans les zones amorphes sous l'effet d'une augmentation de la température. Au voisinage de cette température, plusieurs grandeurs physico-chimiques telles que la dilatation thermique et la capacité calorifique subissent des variations rapides [7]. En dessous de cette température, les polymères se comportent comme des solides rigides avec des modules élastiques élevés et une rupture de type fragile. Au dessus de  $T_g$ , les modules sont plus faibles et la rupture est de type ductile.

Enfin, les valeurs de  $T_g$  dépendent de la nature du polymère et du type de polymère : longueur des chaînes macromoléculaires linéaires, degré de réticulation des thermodurcissables.

#### II.3.1- Les polymères thermodurcissables :

Nous présentons dans cette partie les principales caractéristiques de cette famille de polymères utilisés en abondance dans l'industrie pour des applications structurales (automobile, aéronautique). Les polymères thermodurcissables TD sont particulièrement plus adaptés que les thermoplastiques (polyéthylène téréphtalate, polyméthacrylate de méthyle,...) pour fabriquer des matériaux composites.

Aussi, il est à noter que la mise en forme des polymères thermodurcissables est en général plus compliquée que celle des thermoplastiques, qui peuvent par exemple, être extrudés et injectés sous pression dans un moule. La fabrication des thermodurcissables

nécessitent donc une parfaite maîtrise des procédés afin d'obtenir un matériau de qualité (sans porosité, homogène, etc).

Les polymères thermodurcissables sont amorphes et sont formés par un réseau 3D de macromolécules. Ils possèdent un taux de réticulation beaucoup plus élevé que les élastomères, d'où une élasticité et plasticité assez faibles, car les mouvements moléculaires sont fortement limités par les nœuds, ce qui leur confère une bonne rigidité [6]. Le module de Young  $E$  d'une résine époxy est  $\sim 3,5$  GPa, ce qui l'ordre de grandeur pour les polymères, en général.

La mise en œuvre de ce type de polymère est lente, et la polymérisation ne se fait qu'une seule fois de manière irréversible lors de la réaction chimique entre les molécules d'une résine (base) et celles d'un catalyseur (durcisseur). Par conséquent, lorsqu'on chauffe un tel polymère, il se dégrade par rupture des chaînes moléculaires.

C'est un paramètre fondamental définissant l'état structural d'un polymère dans la phase amorphe. La température  $T_g$  définit une transition entre deux états thermodynamiques, à savoir : le passage de l'état caoutchouteuse (arrangement moléculaire fragile), à l'état solide vitreux (arrangement moléculaire stable), ou inversement.

Du point de vue pratique, la température de transition vitreuse a une grande importance car elle correspond à la limite supérieure d'utilisation du polymère du point de vue de sa rigidité. Au-dessus de la  $T_g$ , un « volume libre » apparaît entre les molécules, celui-ci augmente avec la température. Par ailleurs, l'agitation thermique proportionnelle à la température permet la mobilité des molécules, ce qui procure à certains polymères (thermo-plastiques) une plasticité importante, et donc une mise en forme plus facile.

Lorsqu'on travaille au-dessous de la  $T_g$ , la mobilité moléculaire est très limitée, et les déplacements de la chaîne moléculaire principale sont pratiquement inexistantes.

Par conséquent, à basse température, les polymères sont des solides vitreux, peu malléables ou même cassants. Dans le cas des élastomères, par exemple, la  $T_g$  correspond à la température limite inférieure d'utilisation (caoutchouc de pneus). La température de transition vitreuse est déterminée par la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### • L'époxy

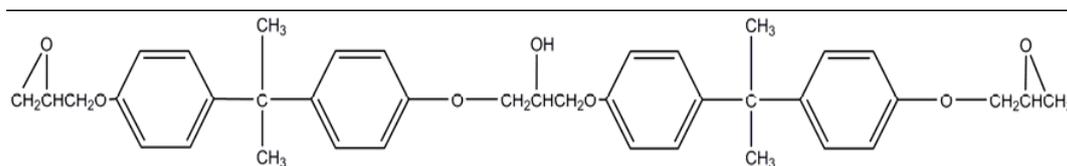
Ce polymère est une résine utilisée en abondance dans l'industrie du fait de ses propriétés intéressantes et surtout parce qu'il peut servir de matrice dans la fabrication de matériaux composites [8] (Figure II.2). Le nom chimique de ce polymère est le Diglycidyl Ether of Bisphénol-A (DGEBA), qui correspond en réalité au nom de la base.

L'époxy est un polymère qui combine en particulier une bonne rigidité mécanique, une résistance aux solvants, ou encore un caractère adhésif qui lui procure de nombreuses applications.

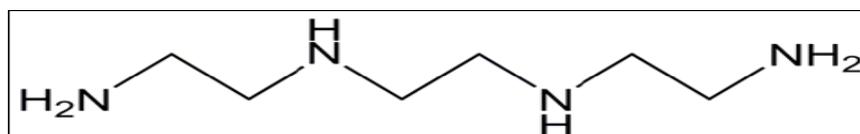


**Figure II.2 :** Epreuve d'époxy fabriqué au laboratoire.

Une résine époxy est obtenue par mélange de deux constituants que sont la base (résine) et un catalyseur (durcisseur). Dans notre cas, nous avons mélangé le DGEBA (Figure II.3) avec le durcisseur triéthylène tétramine (Figure II.4). Le mélange doit se faire en respectant strictement les proportions stœchiométriques afin d'obtenir une réticulation efficace du polymère. Ainsi, il faut mélanger 100 g de monomère avec 33 g de durcisseur. La réticulation se fait à température ambiante durant 12 heures, suivie d'un post-traitement.



**Figure II.3 :** Structure du DGEBA



**Figure II.4 :** Structure du triéthylène tétramine

Nous avons mesuré au laboratoire la densité de l'époxy à température ambiante,  $\rho_{\text{Epoxy}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$ . D'après les données du fabricant, sa  $T_g$  est située aux alentours de  $110^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la valeur du module en traction a été mesurée :  $E = 4 \text{ GPa}$ .

A température ambiante, la viscosité dynamique de l'époxy est de l'ordre de  $\mu = 350 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Afin de fabriquer des nanocomposites avec des fractions massiques (wt %) en CNTs supérieures à 2 wt % nous avons utilisé une base et un catalyseur ayant des viscosités faibles :  $\mu = 500$  et  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , respectivement.

Comme la plupart des polymères, l'époxy est caractérisé par ses conductivités électriques et thermiques très faibles. Ainsi à température ambiante, nous avons mesuré au laboratoire une

conductivité électrique très faible, voisine de  $\sigma = 10^{-14}$  S/cm sur un échantillon (Figure. 3) cubique de dimension 10x10x1 mm (correspondant aux extrémités de l'éprouvette). Du point de vue thermique, nous avons mesuré par la méthode laser flash une conductivité égale à  $\kappa = 0,18$  W/mK, à 20 °C.

### II.3.2 Les polymères thermoplastiques:

L'emploi de ces matrices s'est développé à partir des années 1970. Ils se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible et ces polymères sont recyclés par simple chauffage. Ils sont de loin les plus employés du fait de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation. Le changement d'état solide/liquide ou pâteux peut se faire plusieurs fois avec une perte de caractéristiques à chaque cycle [9].

Les principales matrices thermoplastiques TP utilisées (possédant tous une tenue en température supérieure à (100 °C) sont les suivantes:

- Polyamide (PA): tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.
  - Polytéraphthalate éthylénique et butylénique (PET, PBT) : bonne rigidité, bonne ténacité.
  - Polycarbonate (PC): tenue au choc.
  - Polysulfure de phénylène (PPS): résistance à l'hydrolyse.
  - Polyoxyméthylène (POM): bonne tenue à la fatigue.
  - Polysulfure (PSU et PPS): bonne stabilité chimique, peu de fluage, tenu au chaud.
  - Polypropylène (PP): peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.
- De plus en plus, on utilise des thermoplastiques (tenue thermomécanique est de l'ordre de 140°C), en particulier les suivants: - Polyamide-imide (PAI); - Polyéther-imide (PEI); - Polyéther-sulfone (PES); - Polyéther-éther-cétone (PEEK).

### II.3.4 - Elastomères:

Les élastomères, sont fortement répandus dans le domaine de l'industrie. La multiplicité des utilisations des élastomères provient de caractéristiques mécaniques très intéressantes:

- Capacité à subir de grandes déformations sous faible compressibilité.
- Capacité à dissiper de l'énergie, phénomène qui permet d'obtenir des propriétés d'isolation vibratoire et acoustique.

Le préfixe "élasto" rappelle les grandes déformations élastiques possibles, tandis que le suffixe "mère" évoque leur nature de polymères, et donc leur constitution macro moléculaire. A l'état brut, le caoutchouc n'a guère de possibilités d'emploi pratique. Pour obtenir un

produit présentant de meilleures propriétés mécaniques, le caoutchouc brut doit subir un traitement chimique appelé vulcanisation : ce procédé consiste à malaxer du caoutchouc brut, à y ajouter du soufre et à chauffer le mélange. L'ensemble se transforme en un matériau élastique, stable dans une gamme de température beaucoup plus large, et résistant au fluage sous contrainte. Ce procédé de vulcanisation, fut découvert accidentellement par Goodyear en 1839 [10].

On citera quelques exemples de matière élastomère:

- le polyisoprène (caoutchouc naturel)
- le polybutadiène (caoutchouc artificiel)
- le polychloroprène (néoprène).

Dans la suite, on s'intéresse plus précisément à la définition des polymères amorphes et semi- cristalline.

## **II.4 - Structures moléculaire des polymères solides:**

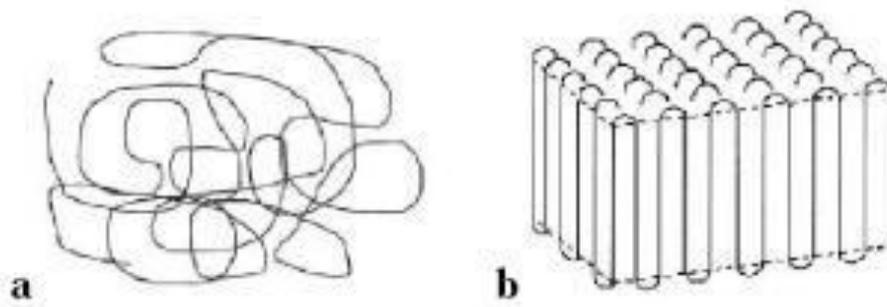
A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes. L'état amorphe qui est caractérisé par une structure de type pelote statistique. L'état cristallin qui lui est caractérisé par un ordre à grande distance.

### **II.4.1- Structure amorphe et cristallin :**

Les zones dites « amorphes » correspondent à une structure comparable à celle des liquides qui est caractérisé par une structure de type pelote (Figure II.5-a). Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires, très souvent atteinte dans les polymères commerciaux. La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation.

Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes aux autres (Figure II.5- b), et entre elles s'établiront un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure. Du fait de

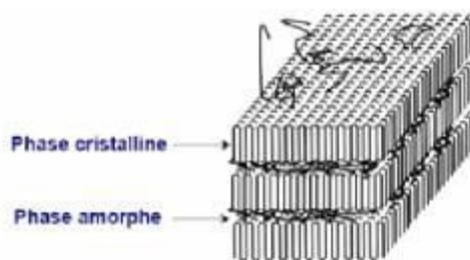
l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limitée à des portions restreintes des longueurs de celles-ci. Les domaines cristallins, dans l'impossibilité où ils se trouvent alors de croître jusqu'à occuper la totalité de la masse du polymère, restent de dimension limitée.



*Figure II. 5: a) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.*

#### II.4.2 - Structure semi-cristalline:

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (Figure II.6). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [11], [12].



*Figure II.6 : Structure d'un polymère semi-cristallin.*

### III- Les nanocomposites :

#### III.1- Présentation des matériaux composites :

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux phases élémentaires différentes. L'une de ces phases est continue, c'est la matrice (résistance mécanique faible) à l'intérieur de laquelle est dispersée la seconde phase, nommée renfort (résistance mécanique plus élevée). Lorsqu'une contrainte est exercée sur un matériau composite, c'est la matrice qui

va emmagasiner les contraintes puis les transmettre vers les renforts. L'intérêt élémentaire d'une structure composite est par conséquent la rigidité mécanique. Cependant, du fait de leurs différentes propriétés exceptionnelles, les CNTs peuvent idéalement servir de renforts dans les matrices polymères pour des applications électroniques ou thermiques.

- **Matrice**

Différentes classes de matériaux peuvent servir de matrice pour un matériau composite. Ainsi, on peut principalement citer trois types de matrices :

- celles dites organiques, qui regroupent essentiellement les polymères ;
- les métalliques (aluminium, nickel,...) ;
- les céramiques (carbure de silicium).

L'utilisation de matrices métalliques [13] renforcées par des CNTs fut d'actualité à une période, mais celle-ci a été rapidement écartée pour laisser la place aux polymères. Les matrices polymères, et en particulier les résines thermodurcissables sont utilisées en abondance de nos jours du fait de leurs nombreux avantages : bonnes propriétés mécaniques, masses faibles, mise en forme simple et rapide.

- **Le renfort**

Le renfort se présente généralement sous forme de fibres courtes ou longues. Celles-ci possèdent une bonne résistance à la traction, mais une résistance à la compression faible. Les fibres peuvent être de différentes natures, telles que :

- verre ;
- carbone ;
- carbure de silicium,...

Dans notre cas, nous allons utiliser les CNTs comme renforts dans une matrice polymère thermodurcissable. On parlera donc de nanocomposites.

### **III.2- Etat de l'art sur les matériaux composites à base de NTCs et leurs applications :**

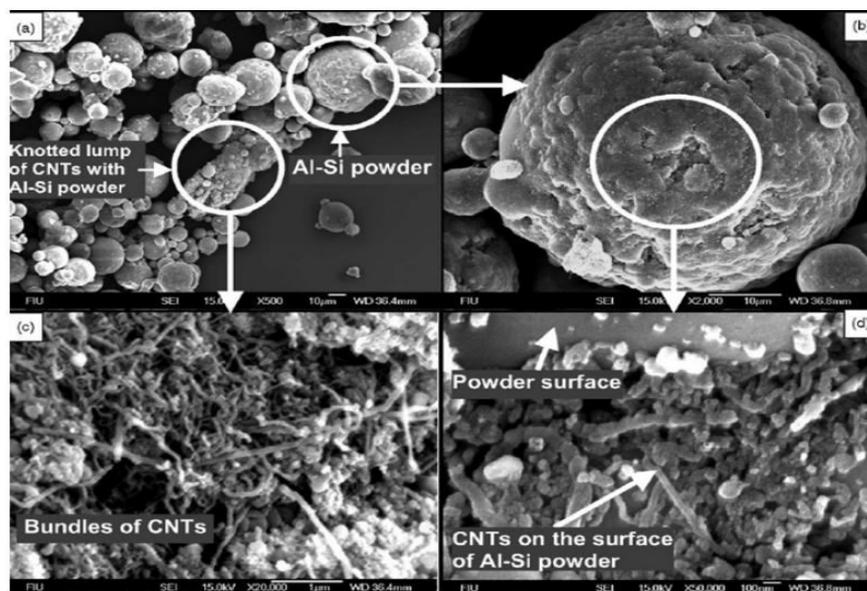
Une voie possible d'utilisation des nanotubes de carbone est leur association avec d'autres matériaux. Des travaux de recherche [1] ont déjà été faits pour leur incorporation dans des métaux [2], des céramiques [3], plus communément dans des polymères. Le but premier de ces nouveaux matériaux à base de NTCs étant de changer les propriétés électriques du matériau. L'ajout de ces nano-objets (NTCs) permet de passer d'un état isolant à un état conducteur en passant par un seuil  $p_c$  (seuil de percolation) [4]. Cependant, la condition *sine*

*qua none* pour obtenir une amélioration significative de toutes ces propriétés est de parvenir à disperser ces nano-objets de manière homogène dans la matrice polymère.

Afin d'étayer l'intérêt de ces nouveaux matériaux, des études récentes ont démontré l'importance de ces matériaux à base de nanotubes pour des applications micro-ondes à l'échelle macroscopique telle que la protection électromagnétique de salles entières et de matériaux absorbant pour des applications antennes [4], [14]. Les recherches actuelles s'orientent maintenant vers des applications à l'échelle micrométrique intégrables en microélectronique.

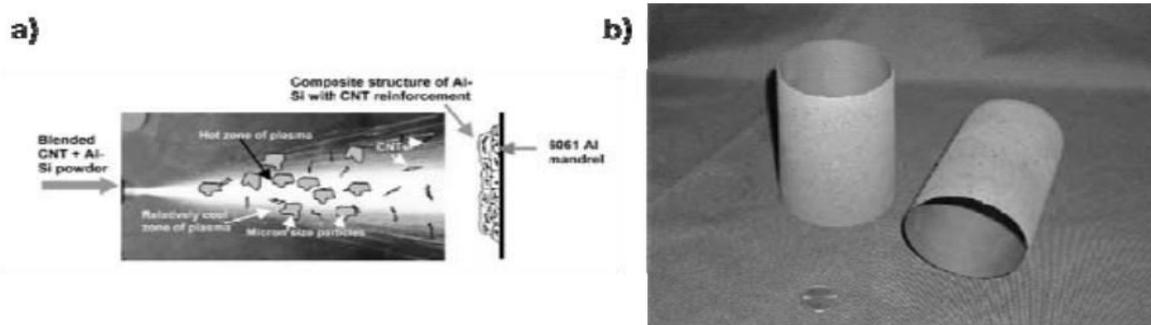
### III.2.1- Incorporation des NTCs dans des métaux :

Dans le domaine des composites métalliques renforcés en NTCs, nous pouvons citer l'alliage Al-Si dopé en NTCs par l'université de Floride (USA) dans le but de renforcer les propriétés mécaniques de l'alliage [2]. Cet alliage (Al-Si) peut être utilisé dans l'industrie de l'automobile pour sa forte résistance corrosive et sa forte durée de vie. Dans le but de renforcer l'Al-Si, une quantité de 10%.m (pourcentage de NTCs en poids massique) de nanotubes de carbone est ajouté dans la structure. Pour améliorer l'homogénéité des NTCs et de l'alliage, cette même équipe de recherche utilise un mixeur suivi d'un broyeur (Figure II.7).



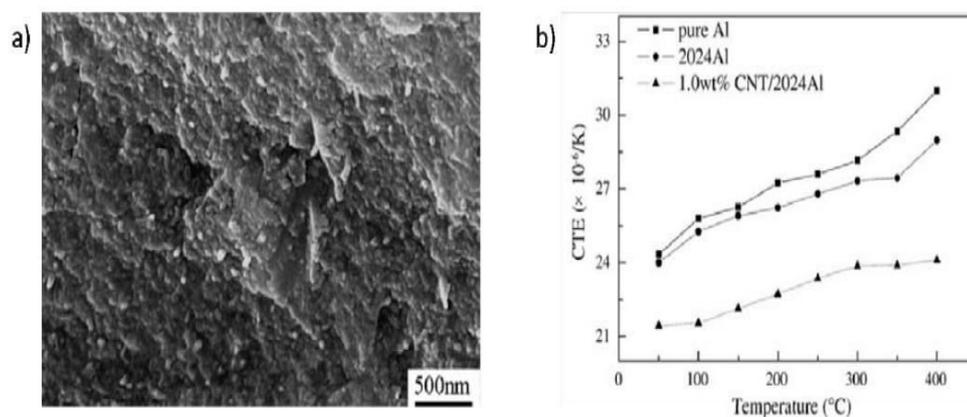
**Figure II.7 :** a) Images MEB de l'homogénéité du mélange poudre Al-Si et nanotubes de carbone, b) et d) montrent la présence de NTCs sur la surface de la poudre Al-Si, c) NTCs entremêlés [2]

Par pulvérisation plasma (Figure II.8- a), la poudre composite NTCs/Al-Si est ensuite déposée sur une structure en aluminium. La structure de base en aluminium se voit renforcée d'un facteur  $\sim 2$  (Figure II.8- b).



**Figure II.8 :** a) Schéma de la pulvérisation plasma sur une structure, b) image des structures cylindriques en composite NTCs/Al-Si [2]

Cependant la faible adhérence entre la surface des sphères Al-Si et la paroi des nanotubes de carbone ne donne pas un renforcement très important par rapport aux attentes de départ. Des études récentes présentent des intérêts thermiques de ces composites métalliques/NTCs. En 2007, Deng et al [15] ont étudié le coefficient d'expansion thermique (CTE) du composite aluminium pur dopé en nanotubes de carbone. Pour démontrer l'intérêt des nanotubes de carbone dans le métal Al, Deng a comparé le CTE du composite NTC/2024 Al avec l'aluminium pur et le 2024 Al. Le 2024 Al est un alliage (%.m: 4.20Cu, 41.7Mg, 0.56Mn, 0.02Zr, 0.40Fe, 0.27Si). En ajoutant 1%.m de NTCs dans le 2024 Al, le CTE du composite NTC/2024 Al diminue de plus de 12% et 11% par rapport à l'aluminium pur et le 2024 Al à la température de 50°C.



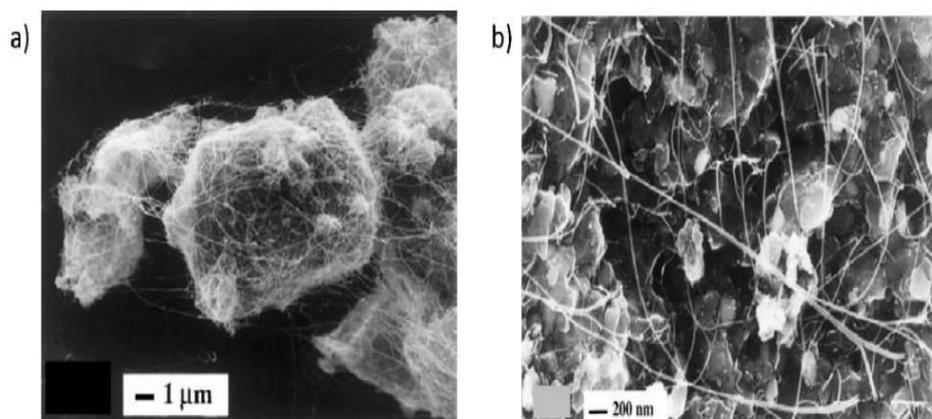
**Figure II.9 :** a) image MEB de la surface du composite NTC/2024 Al, b) variation du CTE en fonction de la température pour le composite 1%.m NTC/2024 Al, l'aluminium pur et le 2024 Al [15]

Dans cette partie, nous indiquons une première application des nanotubes de carbone pour le renforcement des matériaux et pour la dissipation thermique des matériaux. Cependant ces applications peuvent être également intéressantes pour les céramiques.

### III.2.2- Incorporation des NTCs dans des céramiques :

Pour les composites céramiques renforcées en NTCs, les matrices les plus utilisées sont en alumine de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. Durant les thèses d'Emmanuel Flahaut et d'Anne Cordier du CIRIMAT à Toulouse [16], [17], ils ont développé une méthode de fabrication du composite NTC/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par une croissance *in-situ* des nanotubes de carbone. Elle comprend la préparation d'une solution solide  $\text{Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  et d'une réduction sélective par un mélange gazeux  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ . Puis aboutit à une poudre nano-composite NTC-Fe- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ .

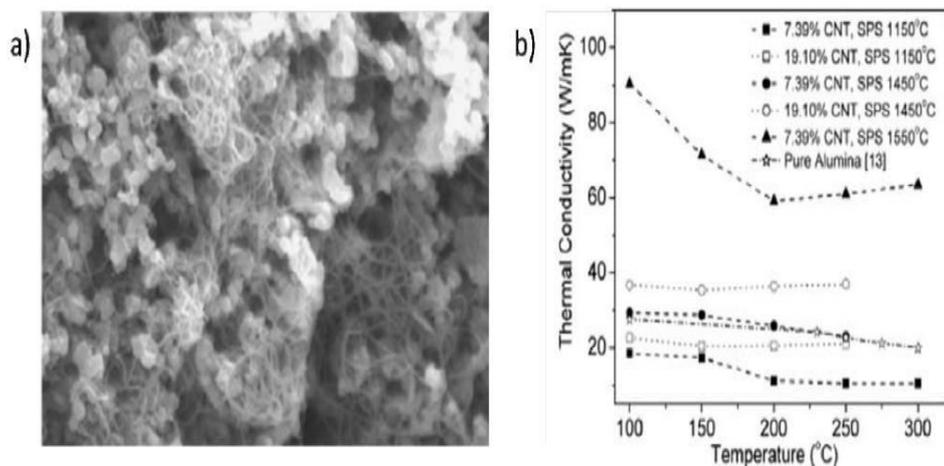
Des images MEB démontrent la bonne homogénéité des nanotubes de carbone dans le matériau par ce procédé de fabrication (Figure II.10)



**Figure II.10 :** a) Images MEB du nano-composite NTC/FeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) zoom du nano-composite [3]

Néanmoins, ce nano-composite présente une résistance à la rupture légèrement inférieure à celle de la matrice Fe-Alumine seule. Pour ce type d'application, les nanotubes de carbone n'ont pas apporté un intérêt significatif mais peuvent être intéressants au niveau électrique. Sur le même type de composite NTC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , L. Kumura et al [18] du département de physique (Floride-USA) ont étudié les propriétés thermiques en fonction de la quantité de nanotube injecté. Un SPS (Spark Plasma Sintering) a été utilisé pour fritter chaque concentration.

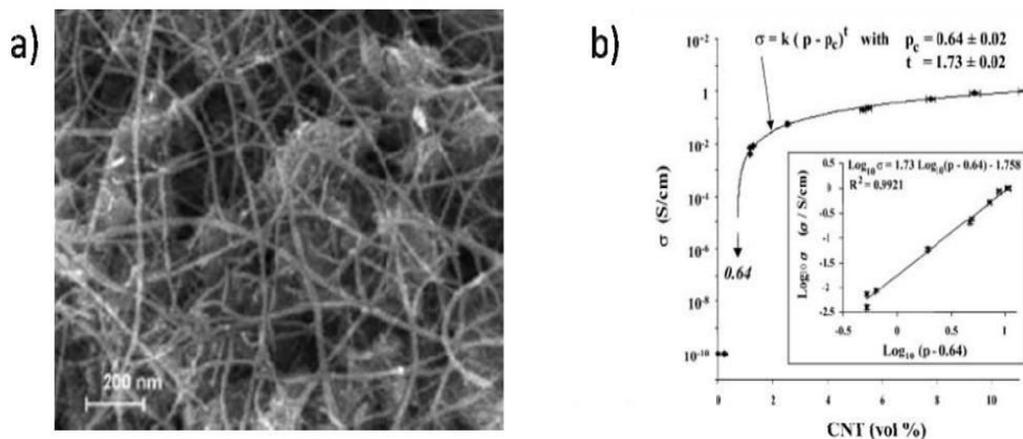
Cette méthode permet d'améliorer la densité des NTCs dans l'alumine. Des images montrent ces fortes densités en NTCs dans le composite (Figure II.11- a).



**Figure II.11 :** a) Images MEB du composite NTC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 7,39%.m, b) variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour les Nanocomposites NTC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18]

Des mesures de conductivité thermique (Figure II.11) démontrent un gain de 218% de l'apport des nanotubes de carbone par rapport au matériau alumine. Cependant, en 2000 Flahaut et al [19] ont mis en évidence que le composite NTC/céramique et notamment NTC/Fe- $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possédait une conductivité électrique ( $\sigma$ ) non nulle ( $\sim 0,2 - 0,4 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Il a été clairement démontré que cette conductivité électrique n'était pas due à la présence des catalyseurs métalliques (Fe, Co, etc...) dans la matrice ( $\sigma_{matrice} < 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ ) mais de la présence des NTCs. De plus, la conductivité électrique des composites est d'autant plus élevée que la fraction volumique en NTC est importante.

Dans le groupe de recherche de Flahaut, Rul a démontré [4] que l'évolution de la conductivité du composite NTC/Fe- $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la concentration en NTC suivait une loi théorique de la percolation des matériaux. Celui-ci explique un changement d'état du matériau au seuil de percolation " $p_c$ " (Figure II.13).



**Figure II.12 :** a) Images MEB du composite NTC/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à 12,12%.m, b) variation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction de la concentration du composite NTC/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [4]

Les travaux de Rul apportent une première idée sur le contrôle du comportement électrique du composite NTC/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suivant la quantité de nanotube insérée. Dans l'esprit de changer les propriétés électriques des composites, les polymères peuvent ajouter un rôle important dans cette tâche.

### III.2.3- Incorporation des NTCs dans des polymères :

Depuis quelques années les polymères sont de plus en plus présents dans la microélectronique. L'adjonction de nanotubes de carbone dans ces polymères apporterait de nouvelles propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Les polymères composites étudiés dans la littérature ont des buts différents mais peuvent présenter cependant un intérêt similaire à l'amélioration du module d'Young. Une des premières avancées dans la rigidité des polymères a été observée par Cadek et al [20] sur un composite NTC/PVA. Il a démontré une amélioration du module d'Young du composite NTC/PVA (7GPa  $\rightarrow$  12,6GPa) et NTC/PVK (2GPa  $\rightarrow$  5,6GPa) avec une insertion de 0,6%.m et 4,8%.m de NTCs respectivement dans les polymères.

En 2002, Kulmar et al [21] ont étudié la rupture d'un composite NTC/PBO. Le PBO possède un module d'Young de 138GPa et se voit augmenter à 167GPa en insérant 10%.m de NTCs. En ajoutant ce composite sur une fibre, la force de rupture est améliorée de 2,6GPa à 4,2GPa (Figure II.13).

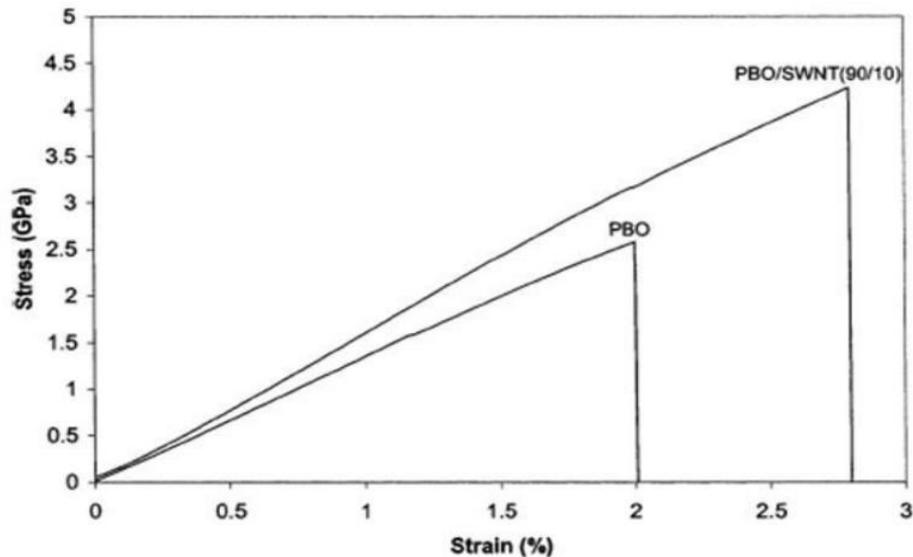


Figure II.13 : Courbe typique de stress du PBO et du NTC/PBO [21]

Pour des applications thermiques, Song et al [22] de l'université de Seoul (Corée) ont mené une étude théorique sur la conductivité thermique des composites NTC/époxy. L'intérêt de cette étude est d'appréhender le comportement thermique des composites en fonction de l'organisation des nanotubes de carbone dans le polymère. Suivant une organisation axiale, parallèle et aléatoire, le composite se comporte différemment (Figure II.14).

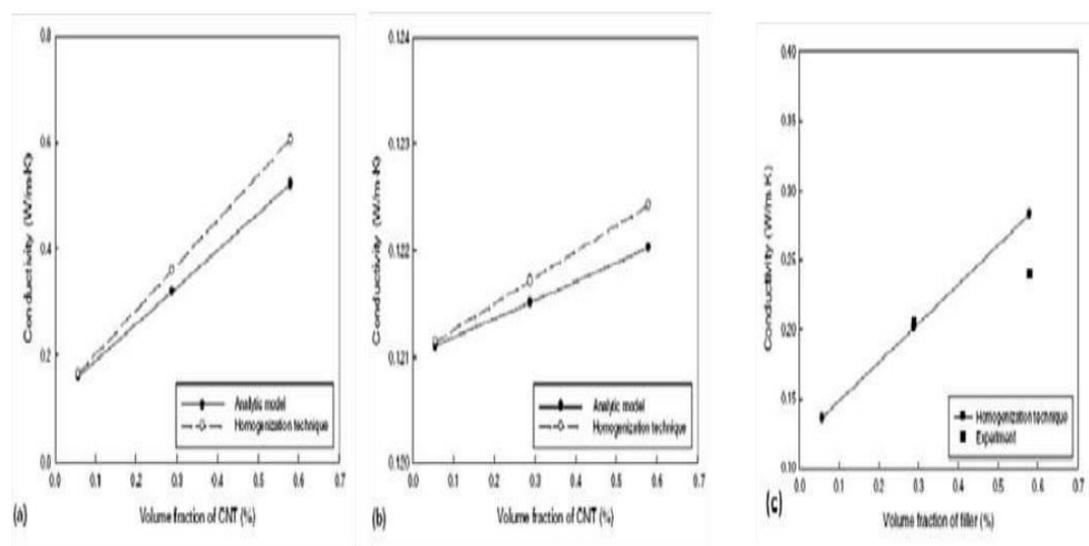
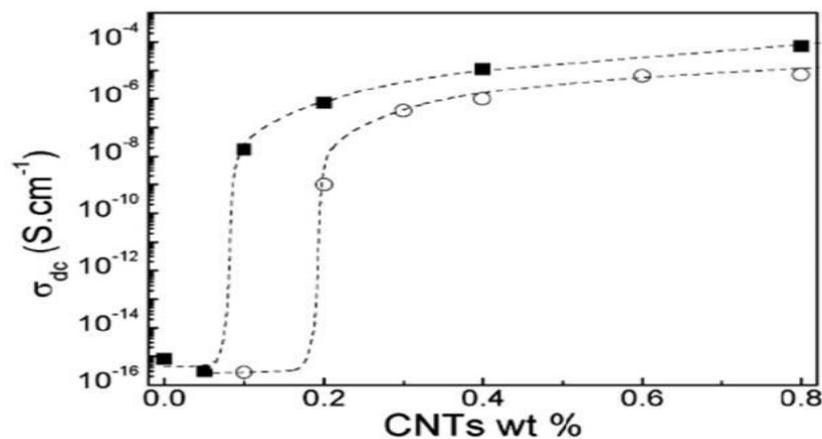


Figure II.14 : Conductivité thermique effective en fonction de l'orientation des NTCs dans le polymère, a) organisation axiale, b) organisation parallèle, c) et aléatoire des NTCs [23]

Très récemment, D. Cai et al [22] ont réalisé un polymère Polyuréthane (PU) dopé en NTCs pour des applications thermiques. Dans ces études, un dopage de 3% en NTCs

modifie les propriétés thermiques (conductivité thermique) de  $0,15\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  à  $0,47\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ . Une des applications très développée depuis ces dernières années est d'exploiter les propriétés électriques des nanotubes de carbone pour contrôler la conductivité électrique du matériau composite. Le polymère utilisé passe d'un état isolant à un état conducteur en suivant la théorie de la percolation. Dans les études de Barrau [24], ils démontrent la modification électrique d'une résine époxy (LY5641) en ajoutant des SNTCs. Le matériau composite suit une loi théorique de percolation en passant par un seuil de percolation  $p_c$ . Ce seuil est amélioré de  $0,2\%.m$  à  $0,08\%.m$  par une méthode de purification des NTCs (Figure II.15).



**Figure II.15 :** Conductivité électrique du composite NTC/époxy en fonction de la quantité de NTCs pour deux méthodes de traitement de purification des NTCs (■ avec acide et ○ sans acide) [24]

L'intérêt de ces études est de diminuer le seuil de percolation ( $p_c$ ) pour des intérêts de coût de fabrication. Sandler [25] a obtenu en 2003 un seuil de percolation de  $0,0025\%.m$  par une organisation des NTCs dans le polymère. Ces derniers subissent une croissance verticale et sont ensuite recouverts par un dépôt de la résine. Cette organisation en forêt de nanotube permet d'obtenir ces faibles seuils de percolation.

Cependant il existe d'autre voie d'application pour ces polymères que nous détaillerons plus loin.

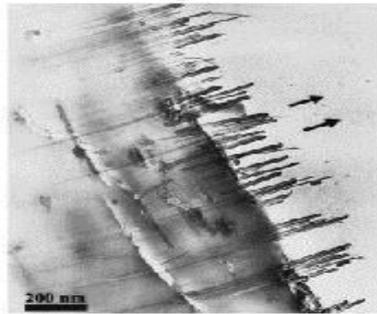
### • Les composites thermodurcissables

Les composites thermodurcissables qui ont été les plus étudiés sont les composites époxy du fait de leurs applications importantes dans différents domaines.

Les composites époxy/NTC ont été préparés soit par voie fondu soit par voie solvant. Ajayan *et al.* [26] ont été parmi les premiers à préparer des matrices époxy avec des MWCNT. Les

composites ont été préparés par mixage mécanique et l'orientation a été observée sur des coupes d'une épaisseur inférieure à 200 nm.

Jin et *al.* [27] ont également réalisé des composites à base d'époxy avec des NTC alignés à l'intérieur. Les composites ont été préparés par voie solvant (dans le chloroforme) et étirés uniaxialement à 100°C. Ces auteurs ont montré que les NTC restent alignés même après suppression de la charge à température ambiante (figure II.16).



**Figure II.16 :** Image TEM d'une fracture interne du composite époxy après avoir subi une coupe parallèle au sens de traction. L'épaisseur de l'échantillon est de 90 nm. Les NTC sont alignés parallèlement à la direction de traction [27].

Afin d'améliorer la dispersion des NTC dans la matrice époxy, des traitements des NTC par des tensioactifs ont été mis au point [28], [29]. Toutes ces études montrent un déplacement de la  $T_g$  vers des valeurs plus élevées ainsi qu'une amélioration du module élastique des composites.

- **Les composites thermoplastiques**

Un grand nombre de composites à base de NTC et de matrices thermoplastiques ont été élaborés par différentes équipes. Dans cette partie, nous ne présenterons que quelques exemples. Le problème majeur de toutes ces études est la difficulté de les comparer principalement en raison de la nature des NTC choisis, de la matrice utilisée et des techniques de préparation et de dispersion des NTC dans la matrice.

### III.3- Propriétés des nanocomposites polymère-CNT :

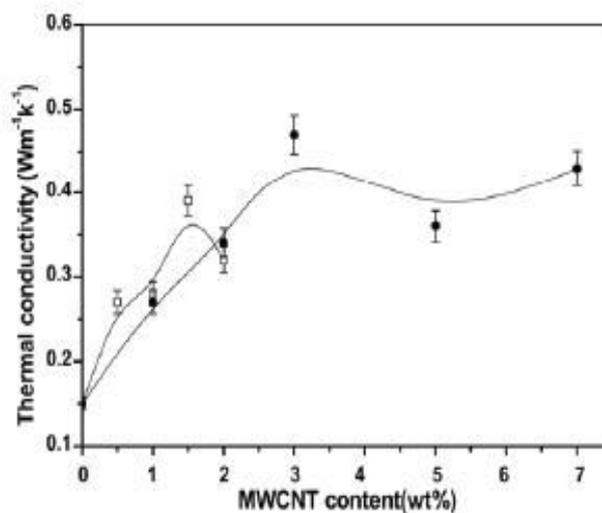
#### III.3.1-Propriétés électriques :

La littérature cite énormément de travaux de recherche visant à mettre au point un matériau composite à base de CNTs avec des performances électriques satisfaisantes [30], [31]. Les différentes approches s'intéressent notamment à favoriser l'apparition du phénomène de percolation [23] qui met en évidence le passage du caractère isolant à celui de conducteur du

composite. Hart et al. ont fabriqué un composite à base de CNTs et une matrice polymère en polystyrène ayant une conductivité électrique de 10 S/cm à 2 wt% en CNTs [32].

### III.3.2-Propriétés thermiques :

L'élaboration d'un matériau composite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une augmentation de 40 % de la conductivité thermique d'une résine époxy ou du polyuréthane chargée à 0,5 % en masse de CNTs [33], comme représenté ci-dessous :



*Figure II.17 : Evolution de la conductivité thermique dans un nanocomposite à matrice polyuréthane, avec des MWNTs modifiés par deux voies chimiques différentes [33].*

### III.3.3- Propriétés optiques et photovoltaïques :

Actuellement L'oxyde d'indium-étain (90 % indium, 10 % étain) est le matériau le plus utilisé pour la fabrication d'électrodes transparentes appliqué en couches minces sur une pellicule de plastique transparent, il confère à cette pellicule des propriétés conductrices tout en préservant sa transparence. Toutefois, à cause de ses propriétés il est inadéquat pour de nombreuses applications en plus l'indium se fait rare et coûteux [9].

Les nanotubes de carbone offrent une alternative intéressante, car ils sont mécaniquement plus souples et résistants que l'oxyde d'indium-étain, tout en offrant une meilleure conductivité électrique. Ces électrodes peuvent être utilisées dans des produits tels que les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les systèmes d'éclairage à diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les téléphones cellulaires.

Des chercheurs ont démontré l'amélioration des propriétés optiques (absorption de la lumière) et des propriétés électriques (transfert de charges) par l'incorporation de (NTC) dans un film de poly-3-hexylthiophène pour la préparation d'appareils photovoltaïques [34].

### III.3.4 -Propriétés mécaniques:

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères ne tient pas uniquement aux excellentes propriétés des nanotubes. En effet, la liaison interfaciale entre les charges et la matrice ainsi que la dispersion des charges sont également à prendre en compte. Ainsi la contrainte à la rupture peut être diminuée par la présence de défauts associés aux agglomérats de nanotubes [35]. La résistance à la rupture de ces composites est améliorée lorsque la matrice et les charges possèdent une énergie interfaciale suffisante pour permettre le transfert des efforts de la matrice au renfort. La dispersion des nanotubes dans une matrice polyéthylène téréphtalate permet d'augmenter le module d'Young du polymère de (1,5 GPa à 1,9 GPa) ainsi que la contrainte à la rupture de (60 MPa à 68 MPa) avec (2%) de (NTC) [36]. Avec ce même taux de charge une augmentation de (214%) du module d'élasticité est observée dans une matrice polyamide [37]. Dans une matrice polyéthylène une amélioration de (89% et 56%) respectivement du module d'Young et de la contrainte à la rupture peut être observée à (10%) de charges [38].

## IV- Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère :

La liaison entre la matrice et les renforts est un phénomène physico-chimique fondamental qui est créée lors de la phase d'élaboration du matériau composite. C'est l'interface matrice/renfort qui sera déterminante au niveau des propriétés finales du composite, et notamment du point de vue mécanique [39].

Il est à rappeler que pour la plupart des matrices polymères, la compatibilité avec les CNTs est faible du fait de leurs structures chimiques très différentes. En effet, l'adhésion entre un CNT et un polymère est mauvaise du fait des tensions superficielles trop élevées [40]. Ce désagrément empêche par ailleurs une dispersion efficace et homogène des CNTs à l'intérieur de la matrice. De nombreuses études sont menées afin de comprendre et d'améliorer les phénomènes à l'interface [41], [42]. Il s'agit principalement de travailler au niveau de la cohésion entre les deux éléments constitutifs du composite. Ceci peut être réalisé grâce à une modification de surface des CNTs avant leur insertion dans la matrice.

## V - Méthodes de préparations :

Afin d'obtenir des matériaux performants, avec d'excellentes propriétés électriques et mécaniques la méthode d'élaboration est cruciale. Différentes stratégies d'élaboration ont été développées. Actuellement les techniques les plus utilisées sont la dispersion en solution [33], [43], [44], la dispersion à l'état fondu [32], [45] et la polymérisation in situ en présence des NTC [46].

### V.1- Mélange en solution :

Etant particulièrement adaptée pour la synthèse de NC en faibles quantités, cette technique fut pendant longtemps privilégiée du fait de la faible disponibilité et du fort coût de fabrication des NTC. Cette méthode consiste à mélanger les NTC et le polymère dissous dans une solution.

La dispersion des NTC dans la solution se fait généralement à l'aide des ultrasons ou via l'ajout d'un surfactant.

Un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation et l'élimination du solvant. Un autre inconvénient provient de l'utilisation des ultrasons, qui bien que très efficaces pour disperser les NTC, peuvent également détruire les chaînes macromoléculaires. Une solution consiste à disperser les NTC en solution grâce aux ultrasons avant l'introduction du polymère.

### V.2- Mélange à l'état fondu :

Aujourd'hui, pour les raisons mentionnées ci-dessus, la plupart des procédés de mise en forme des matériaux thermoplastiques n'utilisent pas de solvants. Parmi ces procédés, on peut citer les deux plus connus qui sont l'extrusion et l'injection. Ces procédés permettent grâce à des températures et des cisaillements élevés de fondre/plastifier le polymère. L'extrusion permet la fabrication de matériaux composites bien que les hautes viscosités du milieu rendent difficile la dispersion des charges dans la matrice. De ce fait, l'état de dispersion (structuration) que ce type de procédé permet d'obtenir est de l'ordre du micromètre. Hu et al [47] ont montré que l'énergie dispersive créée par le cisaillement dans une extrudeuse n'est pas assez importante pour casser les agrégats à des échelles nanoscopiques. Une solution permettant d'obtenir des matériaux composites nanostructurés est la compatibilisation des nanocharges. En effet, en greffant à la surface de ces dernières une fonction ayant des affinités avec la matrice polymère, on peut améliorer leur état de dispersion dans le NC. En outre, si la fonction greffée à la surface des nanocharges réagit avec le

polymère, on obtient alors un matériau présentant de meilleures propriétés mécaniques. Ce procédé est appelé « *grafting to* ».

### V.3- Polymérisation *in situ* :

La fabrication de NC par un procédé de polymérisation *in situ* permet de s'affranchir des inconvénients des méthodes précédentes tout en gardant les avantages. Ce procédé est divisé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les charges sont ajoutées au monomère liquide. Etant donné la faible viscosité de ce dernier, la dispersion des charges peut s'effectuer grâce à l'utilisation d'ultrasons ou encore via agitation mécanique en régimes turbulents. Une fois les charges bien dispersées dans la matrice, on débute la polymérisation. Lorsque la polymérisation est achevée, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel (ex : par dégazage sous vide). Le premier avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de solvants qui sont, rappelons le, coûteux et difficiles à éliminer. Le deuxième avantage est qu'elle permet d'obtenir un bon état de dispersion notamment grâce au fait que les charges sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité.

**Tableau II.2** : Comparaison des différentes méthodes d'élaboration des composites polymères/NTC.

Méthode de préparations	Principe	Avantages	Inconvénients
Mélanges-en solution	Dispersion des NTC et du polymère en solution aqueuse aidée par les ultrasons et/ou la fonctionnalisation des NTC.	L'utilisation de faible taux de NTC.	L'utilisation et l'élimination des solvants.
Mélange a l'état fondu	L'extrusion et l'injection sont les méthodes les plus utilisées afin d'obtenir de meilleures dispersions. La fonctionnalisation et la comptabilisation des NTC peuvent être utilisées.	Facile a produire a l'échelle industrielle (simple, propre, sans solvant).	La viscosité élevée dans le système.
Polymérisation in situ	Il existe deux types de polymérisation in situ : - Polymérisation classique en présence de NTC (dans ce cas pas de liaison covalente avec les NTC). - Le « <i>grafting From</i> »	Dans le cas du « <i>grafting from</i> », les propriétés mécaniques des composites sont améliorées.	Technique généralement longue.

## VI. Dispersion des nanotubes de carbone :

### VI.1 - Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide d'ultrasons :

Les ultrasons caractérisent tout son dont la fréquence est supérieure à la gamme de fréquences audible par l'homme. Cette dernière se situe entre 16Hz et 18kHz. Au delà, on peut grossièrement diviser les ultrasons en deux familles. Dans la première, appelée aussi région de puissance « power region », et se situant entre 20kHz et 40kHz, les ultrasons permettent d'obtenir une énergie acoustique suffisamment élevée afin de donner naissance au phénomène de cavitation [48].

La deuxième région, se trouve plutôt aux hautes fréquences, supérieures à 5MHz et est utilisée dans le domaine médical ainsi que pour les contrôles industriels non destructifs. Les ondes sonores se transmettent par vibration dans toute substance solide, liquide ou gaz ayant des propriétés élastiques. Dans les liquides et les gaz, les ultrasons produisent tour à tour des cycles de compression et d'expansion qui rapprochent les molécules les unes des autres dans un cas et les éloignent dans l'autre. Si l'intensité des ultrasons est suffisamment importante, l'extension peut donner naissance au phénomène de cavitation. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation drastique et localisée de la température et de la pression pouvant atteindre 5000°C et 2000atm. La taille des bulles est, cependant, relativement petite par rapport au volume total et la chaleur produite est rapidement dissipée sans changer les conditions environnantes (pour des durées relativement courtes).

Lorsqu'elles entrent en contact avec une surface solide, les bulles explosent et entraînent le liquide qui entre alors en collision avec la surface du solide avec des vitesses pouvant atteindre dans certains cas 400 km/h. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la bonne distribution des NTC et de la dislocation des agrégats.

La génération des ultrasons se fait par un appareil muni d'une sonde à ultrasons de type Hielscher UPS200U. Contrairement aux bains à ultrasons, ce type d'appareil permet d'assurer une énergie acoustique constante en fonction du temps et uniformément répartie. La sonde est directement introduite dans le milieu réactionnel et émet des ultrasons à une fréquence de 24kHz avec une puissance allant de 40 à 200W.

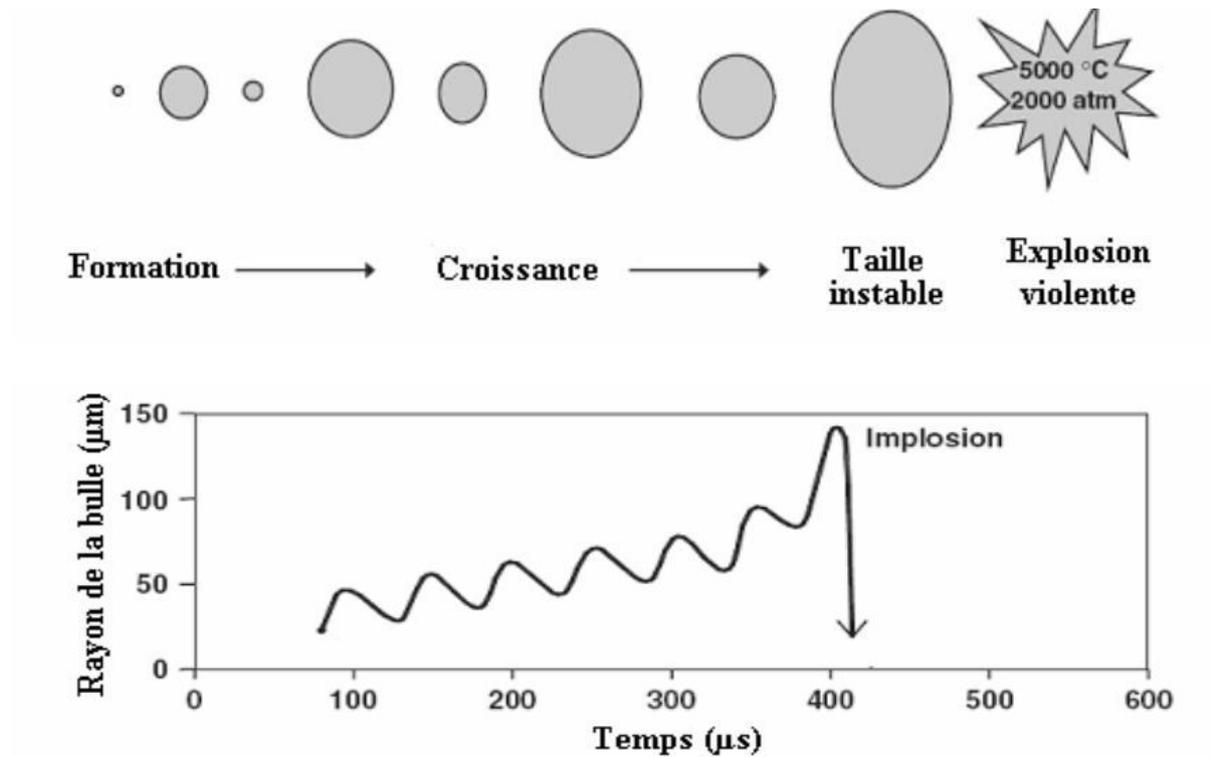


Figure II.18 : Deux manières de représenter la formation et la cavitation des bulles [48].

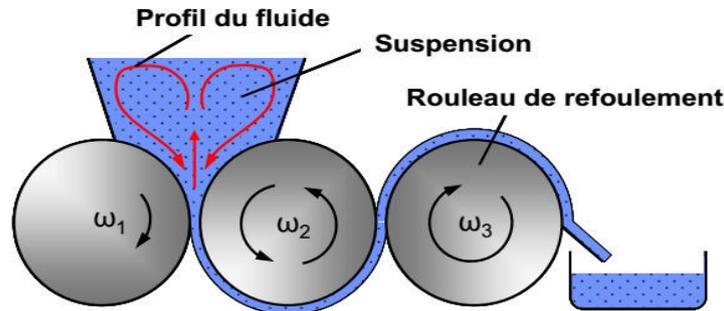
## VI.2- Dispersion mécanique par tricylindre

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (Figure II.19). Son utilisation pour disperser les CNTs est récente. Thostenson et al. ont montré que le tricylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les CNTs dans une résine époxy [49]. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électrique et thermique supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons) cités dans la littérature.



Figure II.19 : Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne).

Le principe général d'un tel système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire (Figure II.20-II.21).



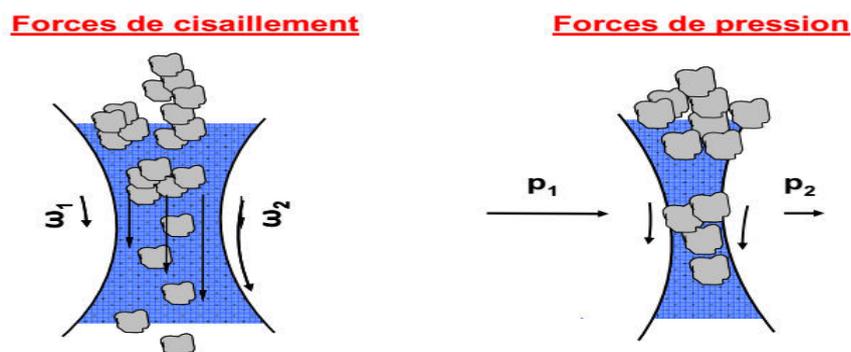
**Figure II.20 :** Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne).

La solution à disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. Le cylindre du milieu (numéro 2) tourne dans un sens opposé aux deux autres. On peut modifier la vitesse de rotation du rouleau de refoulement  $\omega_3$  (tr/min), qui peut varier entre 30 et 600 tr/min. Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de

démultiplication tel que :

$$\begin{cases} \omega_2 = \frac{1}{3} \omega_3 \\ \omega_1 = \frac{1}{9} \omega_3 \end{cases}$$

Le second paramètre que l'on peut modifier avec cet appareil est la distance entre chaque rouleau. Elle peut être comprise entre 5 et 130  $\mu\text{m}$ . La combinaison de ces deux paramètres permettant aussi bien de régler la vitesse de rotation des rouleaux (forces de cisaillement) que la distance (pression exercée sur le fluide) entre eux peut être résumée sous cette forme :



**Figure II.21 :** Actions mécaniques exercées sur le fluide (Source : IPAT TU-Braunschweig, Allemagne).

La dispersion de matériaux avec cet appareil s'effectue donc à partir de plusieurs paramètres ajustables. Nous avons dû travailler sur l'établissement d'un protocole précis afin d'obtenir les meilleurs résultats en matière de dispersion des CNTs.

Dans notre cas, la solution liquide contenant uniquement la base et les agrégats de CNTs est versée au niveau des rouleaux 1 et 2. Le liquide est récupéré à l'aide d'une spatule puis réinjecté dans le circuit durant un temps déterminé. Une étude récente a démontré que l'utilisation d'un tricylindre pour disperser des CNTs dans une matrice époxy conduisait à de bons résultats en matière de dispersion [50]. De plus, cette méthode évite de trop casser les CNTs. Finalement, la dispersion mécanique par tricylindre a été appliquée pour disperser aussi bien les CNTs que les hybrides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT dans une matrice thermodurcissable.

## VII-conclusion

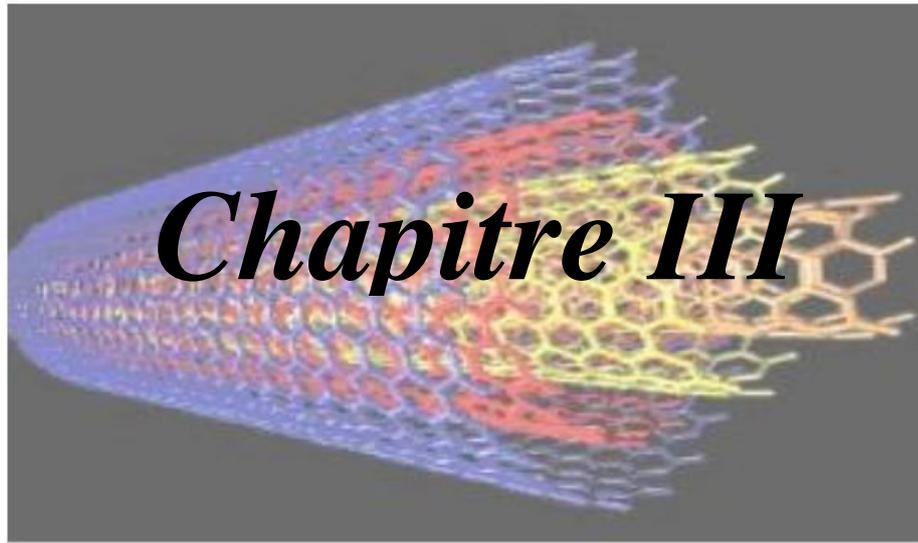
La combinaison de leurs propriétés électroniques et mécaniques fait des nanotubes de carbone des candidats idéaux en tant que charges dans les composites. En outre, leur facteur de forme élevé permet d'atteindre la percolation électrique pour de très faibles fractions volumiques. Beaucoup de progrès ont été réalisés durant les dernières années dans le développement de composites nanotubes de carbone/polymère. Dans ce domaine, il est encore prématuré d'annoncer des applications précises mais un certain nombre d'études ont démarré dans les domaines de l'aéronautique. Si les perspectives d'application des nanotubes de carbone ne manquent pas, leur mise en œuvre reste un frein au développement de ces nouveaux matériaux. En effet, l'incorporation des nanotubes de carbone (NTC) dans des composites à matrice polymère est rendue difficile du fait de leur forte tendance à s'agglomérer entre eux.

**Référence:**

- [1] Ch. Laurent, A. Peigney, In. Nalwa, H.S. editor, *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. American Scientific Publisher.
- [2] T. Laha, A. Agarwal, T. McKechnie, S. Seal, *Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminium composite*, *Materials Science and Engineering*, 2004, A.381, 249-258.
- [3] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset, *Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposite*, *Ceramic International*, 2000, 677-683.
- [4] S. Rul, F. Lefevre-Schlick, E. Capria, Ch. Laurent, A. Peigney, *Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites*, *Acta Materialia*, 2004, 52, 4, 1061-1067.
- [5] C. G'Sell, *Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides*, *Revue de Physique Appliquée*, 1988, 23, 1085-1101.
- [6] P. Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères I*, Edition Hermann 2005.
- [7] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, ed. Wiley, New York 1970.
- [8] N. Rasoldier, X. Colin, J. Verdu, M. Bocquet, L. Olivier, L. Chocinski-Arnault, M. C. Lafarie-Frenot, *Model systems for thermo-oxidised epoxy composite matrices*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39 (9), 1522-1529.
- [9] M. Zidour, *Etude du comportement mécanique des nanotubes en carbone entourés par une matrice polymère*, Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes, 2012.
- [10] I. El Sawi, *Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux*, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [11] J.M. Haudin, C. G'Sell, *Introduction à la mécanique des polymères*. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 97-115.
- [12] K.H. Nitta, M. Takayanagi, *Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1999, 37, 357-368.
- [13] 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*, 2005, 17 (11), 1377-1381.
- [14] K.Y. Park, S.E. Lee, C.G. Kim, J.H. Han, *Application of MWNT-added glass fabric/epoxy composites to electromagnetic wave shielding enclosure*, *Composite Structure*, 2007, 81, 401-406.
- [15] C.F. Deng, Y.X. Ma, P. Zhang, X.X. Zhang, D.Z. Wang, *Thermal expansion behaviours of aluminium composite reinforced with carbon nanotubes*, *Materials Letters*, 2008, 62, 2301-2303.
- [16] E. Flahaut, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse, 1999
- [17] A. Cordier, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse, 2005
- [18] L. Kumari, T. Zhang, G.H. Du, W.Z. Li, Q.W. Wang, A. Datye, K.H. Wu, *Thermal properties of CNT alumina nanocomposite*, *Composites Sciences and Technology*, 2008, 68, 2178-2183.
- [19] Flahaut et al. *Acta Materialia*, 2000, 48, 3803.

- [20] M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, *Morphological and mechanical properties of carbon nanotube reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites*, Applied Physics Letters, 2002, 81, 27, 5123-5125.
- [21] S. Kumar, T.D. Dang, F.E. Arnold, A.R. Bhattacharyya, B.G. Min, X. Zhang, R.A. Vaia, C. Park, W.W. Adams, R.H. Hauge, R.E. Smalley, S. Ramesh, P.A. Willis, *Macromolecules*, 2002, 35, 9039A,.
- [22] Y.S. Young, J.R. Youn, *Evaluation of effective thermal conductivity for carbon nanotube/polymer composites using control volume finite element methods*, Carbon, 2006, 44, 710-717.
- [23] D.Y. Cai, M. Song, *Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube /polymer composite*, Carbon, 2008, 46 (15), 2107-2112.
- [24] S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, *Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes epoxy resin composites*, Macromolecules, 2003, 36, 9678-9680.
- [25] J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, *Ultra low electrical percolation threshold in carbon nanotube epoxy composite*, Polymer, 2003, 44,5893-5899.
- [26] P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth. *Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite*. Science, 1994, 265(5176), 1212-4.
- [27] L. Jin, C. Bower, O. Zhou. *Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching*, Applied Physics Letters, 1998, 73(9), 1197-9.
- [28] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D Voise, J.S Young. *Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites*. Chemistry of Materials, 2000, 12(4), 1049-52.
- [29] S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaes, *Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing*. Carbon. 2003, 41(4), 797-809.
- [30] C.Y. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou, *Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites*. Applied Physics Letters 2007, 91 (22).
- [31] B.E. Kilbride, J.N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, W.J. Blau, , *Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films*. Journal of Applied Physics, 2002, 92 (7), 4024-4030.
- [32] N. Grossiord, J. Loos, L. Van Laake, M. Maugey, C. Zakri,; C.E. Koning, A.J. Hart, *High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers*. Adv. Funct. Mater, 2008, 18 (20), 3226-3234.
- [33] S.R. Wang, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, *Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites*. Carbon 2009, 47 (1), 53-57.
- [34] C.D. Canestraro, M.C. Schnitzler, A.J.G. Zarbin, M.G.E. da Luz, L.S. Roman, *Applied Surface Science*, 2006, 252, 5575-5578.
- [35] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35, 1008-1017.
- [36] J.Y. Kim, H.S. Park, S.H. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 1450-1457.
- [37] T.X. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang, *Macromolecules*, 2004, 37, 7214.

- [38] K.Q. Xiao, L.C. Zhang, I. Zarudi, *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 177–182.
- [39] P.M. Ajayan, J.M. Tour, *Materials Science- Nanotube composites*, *Nature*, 2007, 447 (7148), 1066-1068.
- [40] J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R.C. Haddon, *Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube Nylon Composite Fiber*. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (11), 3847-3854.
- [41] C.Y. Wei, *Adhesion and reinforcement in carbon nanotube polymer composite*. *Applied Physics Letters*, 2006, 88 (9).
- [42] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, *Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness*. *Adv. Mater.* 2000, 12 (10), 750-753.
- [43] Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, M. Matsuo, *Development of Highly Oriented Polyethylene Filled with Aligned Carbon Nanotubes by Gelation /Crystallization from Solutions*. *Macromolecules*. 2003, 36(16), 6213-9.
- [44] M. Wong, M. Paramsothy, X.J. Xu, Y. Ren, S. Li, K. Liao. *Physical interactions at carbon nanotubepolymer interface*. *Polymer*, 2003,44(25),7757-64.
- [45] Z. Jin, K.P. Pramoda, G. Xu, S.H. Goh. *Dynamic mechanical behavior of melt processed multi walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites*. *Chemical Physics Letters*, 2001, 337(1-3), 43-7.
- [46] K.W. Putz, C.A. Mitchell, R. Krishnamoorti, P.F. Green. *Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(12), 2286-93.
- [47] G.H. Hu, L.F. Feng, *Extruder processing for nanoblends and nanocomposites*, *Macromolecular Symposia*, 2003,195, 303.
- [48] M.D.L.d. Castro, F.P. Capote, *Analytical applications of ultrasound*, Editeur: Elsevier, 2007.
- [49] E.T. Thostenson, T.W. Chou, *Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites*. *Carbon*, 2006, 44 (14), 3022- 3029.
- [50] M. Nadler, T. Mahrholz, U. Riedel, C. Schilde, A. Kwade, *Preparation of colloidal carbon nanotube dispersions and their characterisation using a disc centrifuge*. *Carbon*, 2008, 46 (11), 1384-1392.



*Etude de la charge critique de  
flambement non locales pour diverses  
chiralités de nanotubes de carbone  
double couches (DWCNT)*

## I- Introduction :

En raison de la limitation des systèmes de calcul des simulations de dynamique moléculaire (MD) et des difficultés rencontrées dans les méthodes expérimentales pour prédire les réponses des nanostructures dans différentes conditions de chargement, les méthodes de mécanique des milieux continus sont souvent utilisées pour étudier le comportement des nanotubes de carbone (NTC) [1], [2]. Récemment, l'approche de la mécanique des milieux continus a été largement utilisée pour étudier les réponses du micro et nanostructures, telles que la statique et dynamique [3-8], le flambement et l'analyse thermomécanique de (CNTs) [9- 14].

Plus récemment, Yakobson et al. (1996) [15] utilisent un modèle de coque continue pour trouver le flambement d'un nanotube de carbone double couche et leurs résultats sont comparés avec des simulations de dynamique moléculaire. Murmu et Adhikari (2010) [16] ont analysé la vibration longitudinale des systèmes à deux nanorodes en utilisant l'élasticité non locale. Les modèles à poutre élastique des milieux continus ont été largement utilisés pour étudier les charges critiques de flambement dans (CNT). Par exemple, Semmah et al. (2014) [17] ont présenté l'effet de la chiralité sur les températures critiques de flambement des nanotubes de carbone mono couche en zigzag en utilisant la théorie des milieux continus non local. Leurs résultats indiquent que la température critique de flambement peut être surestimée par modèle de poutre local si l'effet à petite échelle est négligé pour de longs nanotubes. De plus, une dépendance significative des températures critiques de flambement sur la chiralité du nanotube de carbone en zigzag est confirmée. Mohammadimehr et al. (2011) [18] ont étudié l'analyse de flambement des nanotubes de carbone double couches incorporés dans un milieu élastique sous compression axiale en utilisant la théorie non locale de poutre Timoshenko. Une simulation de dynamique moléculaire est également utilisée par Odegard et al. (2002), Zhang et al. (2007) [19], [20] pour étudier le comportement de flambement des nanotubes.

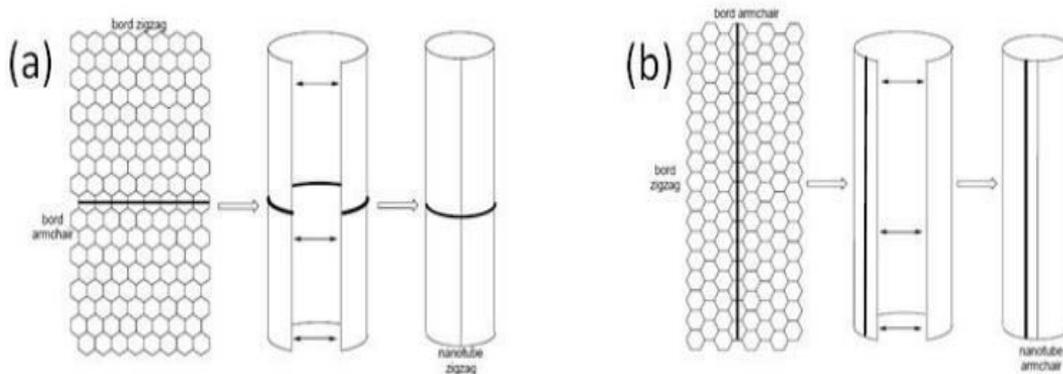
Les modules de Young utilisés dans cette étude de trois types de nanotubes de carbone mono couches (SWCNTs), d'armchaise, de zigzag et de chirale sont calculés par Bao et al. (2004) [21] basé sur la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Les résultats numériques sont en bon accord avec ceux expérimentaux existants (Liu et al. 2001, Tomblor et al. 2000) [22], [23]. Cette approche représente la dynamique des atomes ou des molécules

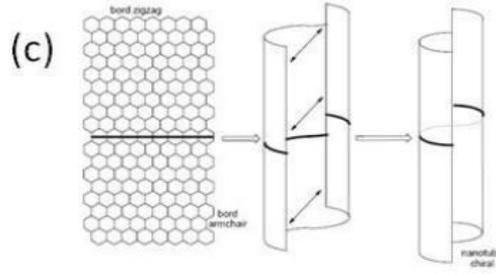
des matériaux par une solution discrète des équations classiques du mouvement de Newton. Les forces inter-atomiques utiles pour les équations des mouvements sont obtenues sur la base des fonctions d'énergie d'interaction. Cornwell et Wille (1997) [24] ont utilisé le (MD) avec le potentiel de Tersoff-Brenner (1990) [25] pour obtenir le module de Young (SWCNTs) d'environ 0,8 TPa. Jin et al. (2003) [26] a utilisé (MD) et l'approche de force-constante et a rapporté le module de Young (SWCNTs) à environ  $1236 \pm 7$  GPa.

Cette étude est concerne sur l'utilisation du modèle non local de poutre de Timoshenko pour analyser les charges critiques de flambement non locales des nanotubes de carbone double couches (DWCNTs).

## II- Paramètre géométriques des SWCNTs et des DWCNTs :

Un nanotube (NT) peut avoir une seule (single-walled nanotube, SWNT) ou plusieurs (multi-walled nanotubes, MWNT) couches. Afin de mieux comprendre ce matériau, il faut d'abord définir le nanotube mono-couche. Il est, théoriquement, possible de constituer un SWCNTs en enroulant un feuillet de graphite (Structure hexagonale en nid d'abeilles, formée d'atomes de carbones en hybridation  $sp^2$ ) sur lui-mêmes pour formes un cylindre Figure 1. Leur diamètre ( $d$ ) est typiquement autour de 1nm et la longueur ( $l$ ) peut atteindre jusqu'à quelques micromètres. La feuille de graphène "possède deux types de bords" (armchair et zigzag). Suivant le sens d'enroulement nous pouvons obtenir un nanotube de type d'armchair ou zigzag (Figure I.1- a et b). Puis la dernière possibilité est d'effectuer une translation d'un bord du feuillet de graphène par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe du tube (Figure III.1- c). Cette dernière possibilité donne des nanotubes pour déférent type de chiralité.





**Figure III.1:** Repliage d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube (a) zigzag, (b) chaise (armchair), (c) chiral [27]

Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer le diamètre, l'élécité, etc. à partir de la seule connaissance du couple  $(n, m)$  :

Ces différents types de symétrie (zigzag, armchair, chiral) sont caractérisés par l'emploi de deux indices  $(n, m)$ , dits indices de chiralité. Pour cela, on définit une base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ , dans le plan graphène (Figure III.2). Si on prend un point O quelconque sur la surface du nanotube et faisons le tour du tube dans un plan perpendiculaire à son axe de manière à revenir à notre point de départ (trajet  $O \rightarrow M$ ), nous obtenons un vecteur  $OM$ . Puis pour définir l'enroulement du feuillet, il suffit de décomposer le vecteur  $OM = \vec{C}_h$

Avec  $\vec{C}_h$  défini par :

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \tag{1}$$

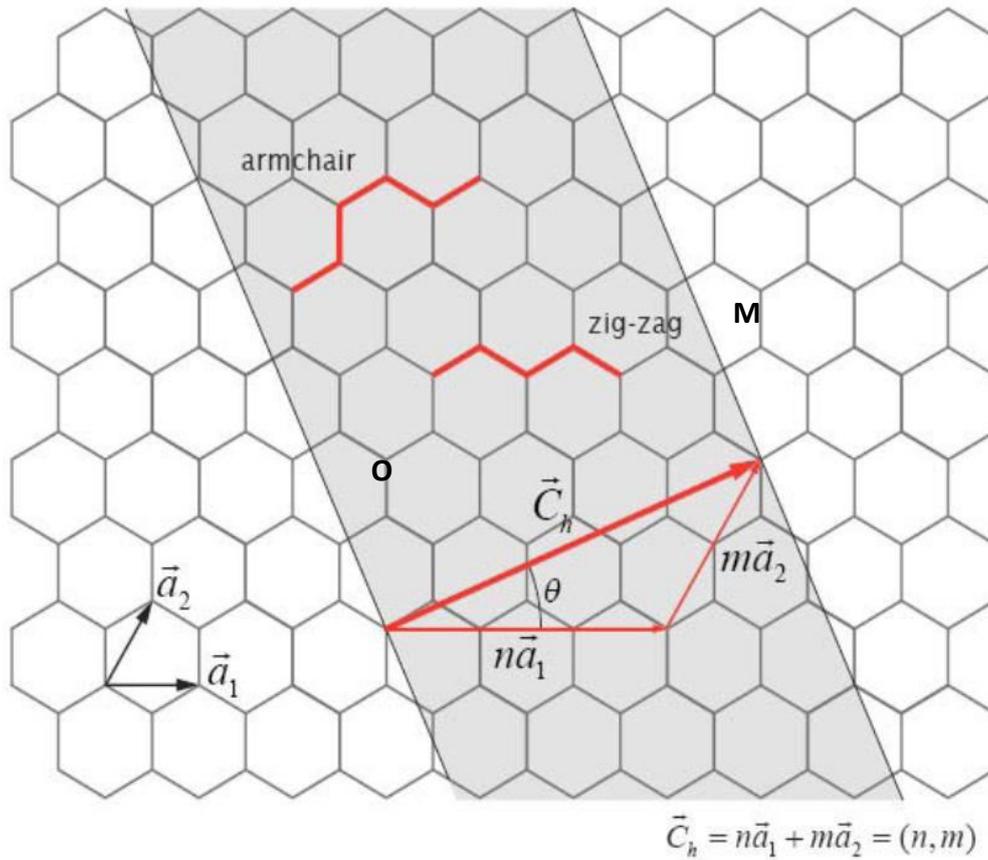
$$\|\vec{C}_h\| = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \tag{2}$$

Diamètre de tube :

$$d_t = \frac{\|\vec{C}_h\|}{\pi} \tag{3}$$

Angle chiral:

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \tag{4}$$



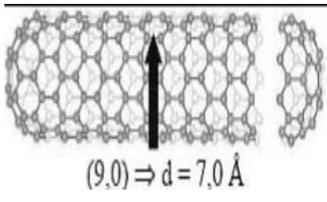
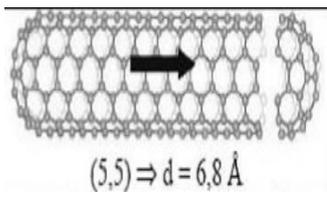
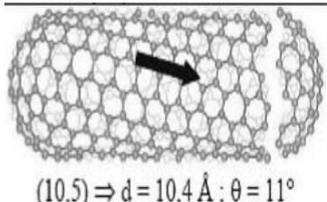
**Figure III.2:** Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base  $a_1$  et  $a_2$ .

On note l'angle  $\theta$  entre les vecteurs  $\vec{C}_h$  et  $\vec{a}_1$  (appelé angle de chiralité). Cet angle est compris entre  $0$  et  $30^\circ$ :

- $\theta = 0^\circ$ :  $n=0$  ou  $m=0$  donc nous avons un nanotube zigzag
- $\theta = 30^\circ$ :  $n=m$  donc nous avons un nanotube chaise (armchair)
- $0 < \theta < 30^\circ$  : nanotube chiral.

La longueur entre atomes C-C est de  $a_{c-c} = 1,42\text{\AA}$  [28]. Le tableau ci-dessous présent les différentes chiralités de nanotube mono- couche.

**Tableau III.1:** Caractéristiques structurales d'un nanotube de carbone mono- couche en fonction de sa symétrie [27].

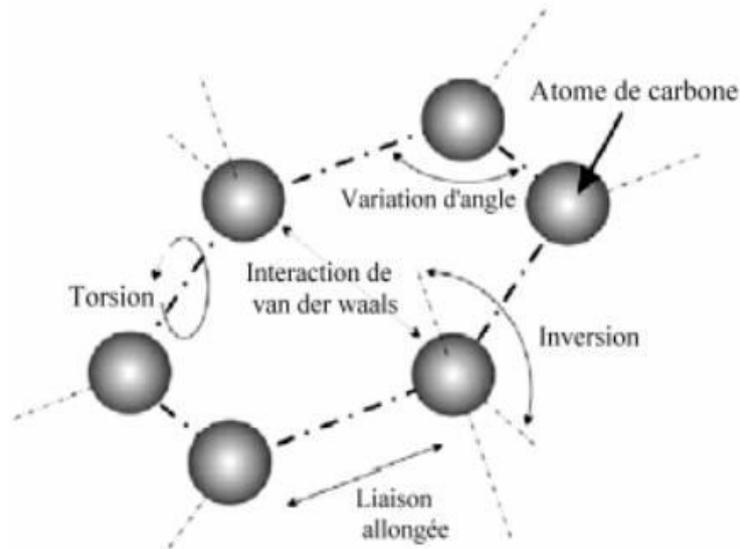
Symétrie	Indice	Angle de chiralité	Diamètre	Exemple
zigzag	(n, 0) ou (0, m)	$\theta = 0^\circ$	$d = a_{c-c} \frac{m \sqrt{3}}{\pi}$	
Aram-chair	(n, n) n=m	$\theta = 30^\circ$	$d = a_{c-c} \frac{3 n}{\pi}$	
chirale	(n, m) n ≠ m	$0^\circ < \theta < 30^\circ$ $\theta = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}\right)$	$d = a_{c-c} \frac{\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi}$	

### III- La mécanique moléculaire :

Du point de vue mécanique moléculaire, un nanotube de carbone est considéré comme une grande molécule constituée par des atomes de carbone. Les noyaux des atomes sont considérés comme des points matériels. Leurs mouvements sont régis par un champ de force, qui est généralisé par l'interaction (électron-noyau) et (noyau-noyau). Habituellement, le champ de force est exprimé sous la forme d'énergie potentielle. Elle dépend uniquement sur les positions relatives des noyaux. L'expression générale de l'énergie potentielle totale, en omettant l'interaction électrostatique, est la somme d'énergies dues à des interactions liées (c-c) et non liées (van der Waals) [29].

$$U = U_\rho + U_\theta + U_\tau + U_w + U_{vdw} \quad (5)$$

Où ( $U_\rho, U_\theta, U_\tau, U_w$ ) sont des énergies associées aux liaisons allongées, la variation des angles, torsion et inversion, respectivement, ( $U_{vdw}$ ) est l'énergie due a l'interaction non- liée de van der Walls [30].



**Figure III.3:** L'énergie due à des interactions liées (c-c) et non-liées (van der Walls) [31].

Généralement pour un nanotube monocouche (SWCNT) soumis à des chargements de traction et de torsion, l'énergie due a l'interaction non- liée de van der Walls est négligeable, tandis que l'énergie due a la torsion et l'inversion reste insignifiant sur l'énergie potentielle inter atomes seul l'énergies associées aux liaisons allongées et la variation des angles sont importantes dans le système énergétique potentielle totale. Par conséquent, l'équation.

#### IV-Analyse de flambement des nanotubes de carbone :

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone est étudiée en se basant sur le modèle de poutre élastique, dont le flambement est analysé par l'équation d'Euler– Bernoulli, et celle de Timoshenko en utilisant la théorie d'élasticité non local. L'effet de petite taille sur les caractéristiques du flambement des nanotubes de carbone est traité par un modèle de poutre continu.

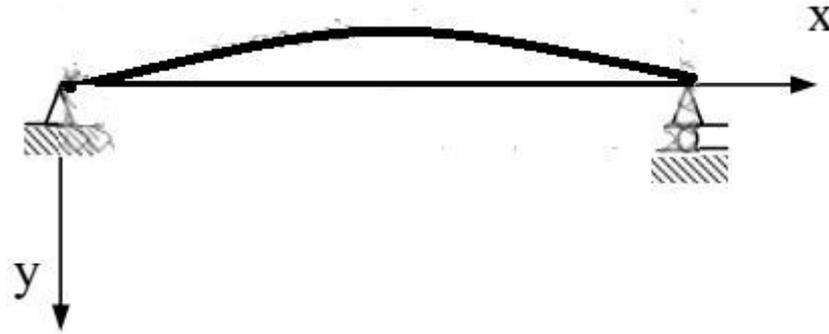


Figure III.4: Flambement d'une poutre.

### V-Les modèles théoriques du milieu continu non local:

Dans la théorie d'élasticité nonlocal (Eringen, [32]), la contrainte au niveau d'un point de référence ( $x$ ) est considéré comme une fonction du champ de déformation estimée à chaque point dans le corps. Cette observation est conforme au modèle atomique et aux observations expérimentales sur la dispersion des photons. En outre, quand l'effet des contraintes aux autres points que ( $x$ ) est négligé, la théorie nonlocal d'élasticité se conforme à la théorie (locale) classique d'élasticité ceci en mettant ( $e_0a = 0$ ). Par conséquent, la théorie nonlocal fournit une description plus précise du comportement matériel comparée à la théorie (locale) classique d'élasticité.[33]

Les équations de base pour un solide élastique nonlocal, linéaire, homogène et isotrope, n'a pas soumis par une force extérieure sont données par:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij,j} &= 0 \\ \sigma_{ij}(x) &= \int \alpha(|x-x'|, \tau) C_{ijkl} \varepsilon_{kl}(x') dV(x'), \quad \forall x \in V \\ \varepsilon_{ij} &= \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \end{aligned} \tag{6}$$

Où  $C_{ijkl}$  est le tenseur de contraintes macroscopique classique au point  $x'$ ,  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  sont des tenseurs de contrainte et de déformation respectivement.  $\alpha(|x-x'|, \tau)$  est la fonction du noyau et ( $\tau = e_0a/l$ ) est une constante matérielle qui dépend de la longueur des caractéristiques internes et externes (telles que l'espacement du réseau et la longueur d'onde), où ( $e_0$ ) est une constante appropriée à chaque matériau,  $a$  est une longueur caractéristique interne, par exemple la longueur de la liaison (C-C), le paramètre de réseau, la distance granulaire et ( $l$ ) est une longueur caractéristique externe.

La loi de Hooke pour un état uni-axial de contrainte a été déterminée par cette équation: [34], [35]

$$\left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \sigma_x = E\varepsilon(x) \tag{7}$$

Où ( $E$ ) est le module de Young du matériau. Ainsi, le coefficient ( $e0a$ ) représente l'effet de petite taille. Dans ce chapitre on prend la valeur du coefficient ( $e0a = 0.116nm$ ). La déformation  $\varepsilon$  pour le modèle de poutre d'Euler-Bernoulli est donnée par [35]

$$\varepsilon = -y \frac{d^2w}{dx^2} \tag{8}$$

**V.1- Modèle Euler-Bernoulli :**

Considérons une poutre homogène d'une section constante ( $A$ ). Dans le cas du modèle de poutre d'Euler-Bernoulli, le mouvement de vibration transverse est décrit comme suit:

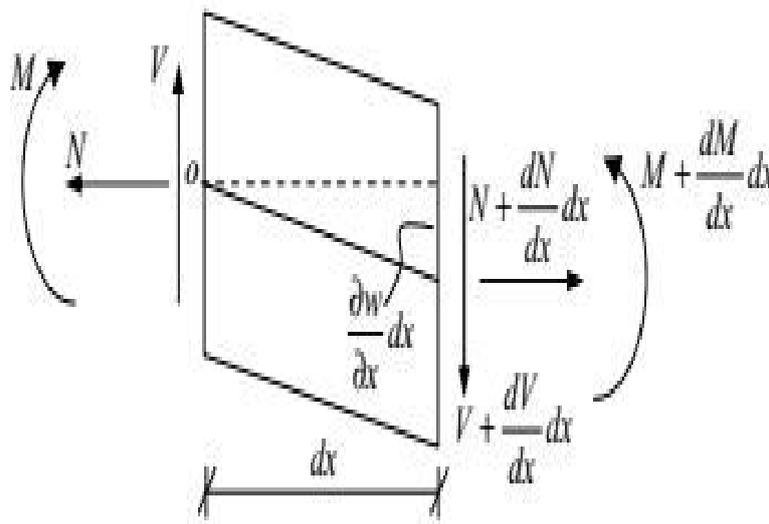


Figure III.5: Un petit élément de la poutre.

Les équations d'équilibre de la force dans la direction et le moment sur la structure unidimensionnelle peuvent être facilement fournies à partir du diagramme du corps libre d'un élément infinitésimal d'une structure de poutre soumise à une charge axiale P.

$$\frac{dV}{dx} + q(x) = 0 \tag{9}$$

Et

$$\frac{dM}{dx} = V - p \frac{dw}{dx} \quad (10)$$

La dérivation de l'équation (10) est comme suit:

$$\frac{d^2M}{dx^2} = \frac{dV}{dx} - p \frac{d^2w}{dx^2} \quad (11)$$

Substituons l'équation(10) dans (11)

$$\frac{d^2M}{dx^2} = -q(x) - p \frac{d^2w}{dx^2} \quad (12)$$

Le moment de flexion résultant dans une section de poutre est donné comme suit:

$$M = \int_A^1 y \sigma dA \quad (13)$$

Où (y) est la coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale de la poutre et  $\sigma$  est la contrainte axiale [36], [37].

A partir des relations (7), (8) et (13), le moment de flexion  $M$  pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$M = \int_A^1 y (e_0 a^2) \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} dA - \int_A^1 E y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} y dA \quad (14)$$

$$M = (e_0 a^2) \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \int_A^1 E y^2 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} dA \quad (15)$$

Où le moment d'inertie de la section du nano tube est donné comme suit:

$$I = \int_A y^2 dA \quad (16)$$

Substituons l'équation(15) dans (14), on aura :

$$M = (e_0 a^2) \frac{d^2 M}{dx^2} - EI \frac{d^2 w}{dx^2} \quad (17)$$

$$\Rightarrow \left[ 1 - (e_0 a^2) \frac{d^2}{dx^2} \right] M = -EI \frac{d^2 w}{dx^2} \quad (18)$$

Substituons les équations (9) et (10) dans l'équation (18)

$$M = EI \frac{d^2 w}{dx^2} + e0a^2 \frac{d^2 M}{dx^2} \quad (19)$$

Substituons l'équation (12) dans l'équation (19)

$$M = EI \frac{d^2 w}{dx^2} + e0a^2 \left[ -q(x) - p \frac{d^2 w}{dx^2} \right] \quad (20)$$

La dérivation de l'équation (20) et substituons l'équation(12) dans l'équation (20) est comme suit:

$$\left[ -q(x) - p \frac{d^2 w}{dx^2} \right] = EI \frac{d^4 w}{dx^4} + e0a^2 \left[ -\frac{d^2 q(x)}{dx^2} - p \frac{d^4 w}{dx^4} \right] \quad (21)$$

$$\Rightarrow EI \frac{d^4 w}{dx^4} + \left( 1 - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \left( q(x) + p \frac{d^2 w}{dx^2} \right) = 0 \quad (22)$$

La pression de Van der Waals devrait être une fonction linéaire de la différence des déflexions des deux couches adjacentes au point comme suit :

$$q_{12} = ct(w_2 - w_1) \quad (23)$$

Et

$$q_{21} d_2 = -q_{12} d_1$$

$$\Rightarrow q_{21} = -\frac{d_1}{d_2} ct(w_2 - w_1) \quad (24)$$

Où  $d_1$  et  $d_2$  sont respectivement le rayon des tubes interne et externe.  $C$  est le coefficient d'interaction du tube interne par unité de longueur entre deux tubes.

Substituons les équations (23) et (24) dans l'équation (22)

$$\left( EI_1 \frac{d^4 w_1}{dx^4} + \left( 1 - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \left[ ct(w_2 - w_1) + p \frac{d^2 w_1}{dx^2} \right] \right) = 0 \quad (25a)$$

$$\left( EI_2 \frac{d^4 w_2}{dx^4} + \left( 1 - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \left[ -\frac{d_1}{d_2} ct(w_2 - w_1) + p \frac{d^2 w_2}{dx^2} \right] \right) = 0 \quad (25b)$$

Supposons les modes de flambement comme

$$w_1 = W_1 \sin(\lambda x) \quad (26a), \quad w_2 = W_2 \sin(\lambda x) \quad (26b), \quad \lambda = \frac{m\pi}{L}$$

Substituons l'équation (26) dans l'équation (25)

$$\begin{cases} EI_1 \lambda^4 W_1 + (1 + e0a^2 \lambda^2) [ct(W_2 - W_1) - p \lambda^2 W_1] = 0 \\ EI_2 \lambda^4 W_2 + (1 + e0a^2 \lambda^2) [ct(W_2 - W_1) - p \lambda^2 W_2] = 0 \end{cases} \quad (27)$$

On peut facilement obtenir le système homogène

$$\begin{cases} [EI_1\lambda^4 - (1 + e0a^2\lambda^2)(ct + p\lambda^2)]W_1 + [(1 + e0a^2\lambda^2)ct]W_2 = 0 \\ \left[ (1 + e0a^2\lambda^2)\frac{d_1}{d_2}ct \right] W_1 + [EI_2\lambda^4 - (1 + e0a^2\lambda^2)\left(\frac{d_1}{d_2}ct + p\lambda^2\right)] W_2 = 0 \end{cases} \quad (28)$$

L'équation (28) sous forme matricielle nous donne:

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} W_1 \\ W_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (29)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} = 0 \quad (30)$$

$$\Rightarrow K_{11}K_{22} - K_{12}K_{21} = 0$$

$$\Rightarrow [EI_1\lambda^4 - (1 + e0a^2\lambda^2)(ct + p\lambda^2)] [EI_2\lambda^4 - (1 + e0a^2\lambda^2)\left(\frac{d_1}{d_2}ct + p\lambda^2\right)] - [(1 + e0a^2\lambda^2)ct] \left[ (1 + e0a^2\lambda^2)\frac{d_1}{d_2}ct \right] = 0 \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E^2 I_1 I_2 \lambda^8 - (1 + e0a^2\lambda^2) \left[ EI_1 \lambda^4 \frac{d_1}{d_2} ct + EI_1 \lambda^6 p + EI_2 \lambda^4 ct + EI_2 \lambda^6 p \right] \\ + (1 + e0a^2\lambda^2)^2 \left[ \frac{d_1}{d_2} (ct)^2 + ct \lambda^2 p + \lambda^2 ct \frac{d_1}{d_2} p + \lambda^4 p^2 - \frac{d_1}{d_2} (ct)^2 \right] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow (1 + e0a^2\lambda^2)^2 \lambda^4 p^2 + (1 + e0a^2\lambda^2) \left[ -EI_1 \lambda^6 - EI_2 \lambda^6 + ct \lambda^2 (1 + e0a^2\lambda^2) \left(1 + \frac{d_1}{d_2}\right) \right] P \\ + E^2 I_1 I_2 \lambda^8 - (1 + e0a^2\lambda^2) \lambda^4 ct (EI_1 \frac{d_1}{d_2} + EI_2) = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow J_1 p^2 + J_2 p + J_3 = 0 \quad (32)$$

Où :

$$J_1 = (1 + e0a^2\lambda^2)^2 \lambda^4$$

$$J_2 = (1 + e0a^2\lambda^2)^2 \lambda^2 ct \left(1 + \frac{d_1}{d_2}\right) - (1 + e0a^2\lambda^2) (EI_1 + EI_2) \lambda^6$$

$$J_3 = E^2 I_1 I_2 \lambda^8 - (1 + e0a^2\lambda^2) \lambda^4 ct (EI_1 + EI_2) \left(1 + \frac{d_1}{d_2}\right)$$

L'équation de résolution donne la pression de flambement du (DWCNT) dans lequel les effets des différents paramètres sont indiqués.

$$P = \frac{1}{2} \left( -J_2 \pm \sqrt{J_2^2 - 4 J_1 J_3} \right)$$

## V.2- Modèle Timoshenko :

La théorie de l'élasticité du continuum non local suppose que la contrainte à un point de référence est considérée comme une fonction du champ de déformation à chaque point du corps (Eringen 1983)[38]. La théorie de l'élasticité non locale est appliquée dans différents types de nanostructures (nano FGM structures, nanotube..) comme le statique (Zemri *et al.* 2015, Aissani *et al.* 2015) [39], [40], le flambement (Larbi Chaht *et al.* 2015)[41], vibration libre (Belkorissat *et al.* 2015)[42], la propagation des ondes (Heireche et al., 2008) [34] et l'analyse thermomécanique des NTC (Tounsi et al., 2013)[14]. La théorie locale ou classique de l'élasticité est obtenue lorsque les effets des déformations à des points autres que  $x$  sont négligés. Pour les solides élastiques homogènes et isotropes, l'équation constitutive de l'élasticité non locale peut être donnée par Eringen.

### V.2.a- Le modèle Timoshenko pour (SWCNT) :

La force de cisaillement résultante sur la section ( $V$ ) et le moment de flexion résultant ( $M$ ) sont donnée par ces formules [43]:

$$M = \int_A y \sigma_x dA, \quad V = \int_A \tau_{xy} dA \quad (34)$$

Les relations constitutives non locales pour les nano-poutre actuels peuvent être approximées par une forme unidimensionnelle comme

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \sigma_x = E \left(y \frac{\partial \psi}{\partial x}\right) \quad (35)$$

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \tau_{xy} = G \left(\psi - \frac{\partial w}{\partial x}\right) \quad (36)$$

Où  $E$  et  $G$  sont respectivement le module de Young et le module de cisaillement,  $\psi$  est l'angle de rotation de la section transversale de la poutre et  $w$  est le déplacement transversal. Ainsi, le coefficient ( $e_0 a$ ) représente l'effet de petite taille.

De plus,  $e_0$  est une constante appropriée à chaque matériau, et  $a$  est une longueur caractéristique interne du matériau (par exemple longueur de liaison C-C, espacement de réseau, distance granulaire).

Les équations d'équilibre de la force dans la direction et le moment sur la structure unidimensionnelle peuvent être facilement fournies à partir du diagramme du corps libre d'un élément infinitésimal d'une structure de poutre soumise à une charge axiale P.

$$\frac{dV}{dx} = -q(x) \quad (37)$$

Et

$$\frac{dM}{dx} = V - P \frac{dw}{dx} \quad (38)$$

On substituant l'équation (32) dans l'équation (33).

$$M = EI \frac{d\psi}{dx} + e0a^2 \frac{dV}{dx} \quad (39)$$

Où A est l'aire de la section transversale de la poutre,  $(I = \int_A y^2 dA)$  est le moment d'inertie et  $\beta$  un facteur de correction dépendant de la forme de la section de la poutre considéré.

On substituant l'équation (37) dans l'équation (39).

$$M = EI \frac{d\psi}{dx} - e0a^2 q(x) \quad (40)$$

On substituant la dérivation de l'équation (40) dans l'équation (38).

$$V = P \frac{dw}{dx} + \frac{dM}{dx} \quad (41)$$

$$\Rightarrow V = P \frac{dw}{dx} + EI \frac{d^2\psi}{dx^2} - e0a^2 \frac{dq(x)}{dx} \quad (42)$$

A partir des équations (34), (35) et (36) le moment de flexion (M) et l'effort tranchant (V) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$\left(1 - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) M = EI \frac{d\psi}{dx} \quad (43)$$

$$\left(1 - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) V = \beta GA \left(\psi - \frac{dw}{dx}\right) \quad (44)$$

Basé sur les équations (37) et (44), la force de cisaillement  $V$  pour le modèle non local peuvent être exprimés par

$$V = \beta AG \left( \psi - \frac{dw}{dx} \right) + e0a^2 \frac{dq(x)}{dx} \quad (45)$$

La dérivation de cette équation nous donne:

$$\frac{dV}{dx} = \beta AG \left( \frac{d\psi}{dx} - \frac{d^2w}{dx^2} \right) + e0a^2 \frac{d^2q(x)}{dx^2} \quad (46)$$

$$\Rightarrow \frac{d\psi}{dx} = \frac{d^2w}{dx^2} - \frac{1}{\beta AG} \left[ e0a^2 \frac{d^2q(x)}{dx^2} + q(x) \right] \quad (47)$$

Basé sur les équations (40) et (43), le moment de flexion ( $M$ ) pour le modèle non local peuvent être exprimés par :

$$M = EI \frac{d\psi}{dx} - e0a^2 \left( q(x) + P \frac{d^2w}{dx^2} \right) \quad (48)$$

Substituer les équivalents (47) et (48) et en éliminant  $\psi$  donnent l'équation différentielle suivante d'une théorie de Timochenko non locale.

$$M = EI \frac{d^2w}{dx^2} - \frac{EI}{\beta AG} \left[ e0a^2 \frac{d^2q(x)}{dx^2} + q(x) \right] - e0a^2 \left( q(x) + P \frac{d^2w}{dx^2} \right) \quad (49)$$

La dérivation de cette équation nous donne:

$$\frac{d^2M}{dx^2} = EI \frac{d^4w}{dx^4} + \frac{EI}{\beta AG} \frac{d^2}{dx^2} q(x) \left[ 1 - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2} \right] - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2} \left( q(x) + P \frac{d^2w}{dx^2} \right) \quad (50)$$

La dérivation de l'équation (38), nous donne :

$$\frac{d^2M}{dx^2} = -q(x) - P \frac{d^2w}{dx^2} \quad (51)$$

On substituant l'équation (51) dans l'équation (50) donnent l'équation différentielle suivante d'une théorie de Timochenko non locale.

$$EI \frac{d^4w}{dx^4} + \left( 1 - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \left( \left( 1 - \frac{EI}{\beta AG} \frac{d^2}{dx^2} \right) q(x) + P \frac{d^2w}{dx^2} \right) = 0 \quad (52)$$

**V.2.b- Modèles de poutres Timochenko non locale de (DWCNTs) :**

L'équation ci-dessus est l'équation d'équilibre d'une poutre de Timochenko nonlocal. Les nanotubes de carbone double couche se distinguent de la poutre élastique tradition par leurs structures creuses à deux couches et associés aux forces d'interaction de van der Waals. En supposant que les tubes intérieur et extérieur ont les mêmes constantes matérielles effectives et l'épaisseur de couche, l'équation (52) peut être utilisée pour chacun des tubes interne et externe des nanotubes de carbone à double paroi.

$$EI_1 \frac{d^4 w_1}{dx^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) \left( \left(1 - \frac{EI_1}{\beta A_1 G} \frac{d^2}{dx^2}\right) q_{12}(x) + P \frac{d^2 w_1}{dx^2} \right) = 0 \quad (53a)$$

$$EI_2 \frac{d^4 w_2}{dx^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) \left( \left(1 - \frac{EI_2}{\beta A_2 G} \frac{d^2}{dx^2}\right) q_{21}(x) + P \frac{d^2 w_2}{dx^2} \right) = 0 \quad (53b)$$

Où les indices 1 et 2 sont utilisés pour désigner les quantités associées aux tubes intérieur et extérieur, respectivement,  $q_{12}$  et  $q_{21}$  désignent la pression de Van der Waals par unité de longueur axiale.

La déflexion de deux tubes est couplée par la force de van der Waals (Reulet et al., 2000)[44]. Basé sur le modèle de Lennard-Jones, la force d'interaction de van der Waals en fonction de l'espacement inter couche entre deux tubes adjacents. Peut être approché par la force obtenu pour deux monocouches de graphite plat, notées  $g(\Delta)$ , où  $\Delta$  est l'espacement entre couches [45], [46]. La pression de Van der Waals devrait être une fonction linéaire de la différence des déflexions des deux couches adjacentes au point comme suit :

$$q_{12} = tc(w_2 - w_1), \quad q_{21} = -\frac{R_1}{R_2} tc(w_2 - w_1) \quad (54)$$

Où  $R_1$  et  $R_2$  sont respectivement le rayon des tubes interne et externe.  $C$  est le coefficient d'interaction du tube interne par unité de longueur entre deux tubes, qui peut être estimé par (Sudak 2003) [43].

$$c = \frac{320(2R_1) \text{ erg/cm}^2}{0.16 d^2} \quad (d = 0.142 \text{ nm})$$

Supposons les modes de flambement comme

$$w_1 = A \sin\left(\frac{m\pi}{L} x\right) \quad \text{et} \quad w_2 = B \sin\left(\frac{m\pi}{L} x\right), \quad \lambda = \frac{m\pi}{L} \quad (55)$$

Les équations ci-dessus satisfont les conditions aux limites simplement supportées qui sont

$$w_i = \frac{d^2 w_i}{dx^2} = 0 \text{ à } x = 0, L \text{ (} i = 1, 2 \text{)}$$

Remplacer l'équation (54) et (55) dans l'équation (53), on peut facilement obtenir le système homogène

$$\left[ EI_1 \lambda^4 + P \lambda^2 (1 - e0a^2 \lambda^2) - \left( 1 - \frac{EI_1 \lambda^2}{\beta A_1 G} \right) tc \right] A + \left[ (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( 1 - \frac{EI_1 \lambda^2}{\beta A_1 G} \right) tc \right] B = 0 \quad (56a)$$

$$\left[ EI_2 \lambda^4 + P \lambda^2 (1 - e0a^2 \lambda^2) - \left( 1 - \frac{EI_2 \lambda^2}{\beta A_1 G} \right) tc \frac{R_1}{R_2} \right] B + \left[ (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( 1 - \frac{EI_2 \lambda^2}{\beta A_2 G} \right) tc \frac{R_1}{R_2} \right] A = 0 \quad (56b)$$

L'équation (56) sous forme matricielle nous donne:

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} A \\ B \end{Bmatrix} = 0 \quad (57)$$

$$\text{Où : } K_{11} = EI_1 \lambda^4 + (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( \left( \frac{EI_1 \lambda^2}{\beta A_1 G} - 1 \right) tc + P \lambda^2 \right)$$

$$K_{12} = (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( 1 - \frac{EI_1 \lambda^2}{\beta A_1 G} \right) tc$$

$$K_{21} = (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( 1 - \frac{EI_2 \lambda^2}{\beta A_2 G} \right) tc \frac{R_1}{R_2}$$

$$K_{22} = EI_2 \lambda^4 + (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( \left( 1 - \frac{EI_2 \lambda^2}{\beta A_2 G} \right) tc \frac{R_1}{R_2} + P \lambda^2 \right)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$\begin{aligned} & \left[ EI_1 \lambda^4 + (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( \left( \frac{EI_1 \lambda^2}{\beta A_1 G} - 1 \right) tc + P \lambda^2 \right) \right] \left[ EI_2 \lambda^4 + (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( \left( 1 - \frac{EI_2 \lambda^2}{\beta A_2 G} \right) tc \frac{R_1}{R_2} + P \lambda^2 \right) \right] \\ & - \left[ (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( 1 - \frac{EI_1 \lambda^2}{\beta A_1 G} \right) tc \right] \left[ (1 - e0a^2 \lambda^2) \left( 1 - \frac{EI_2 \lambda^2}{\beta A_2 G} \right) tc \frac{R_1}{R_2} \right] = 0 \quad (58) \end{aligned}$$

L'équation de résolution donne la pression de flambement du (DWCNT) dans lequel les effets des différents paramètres sont indiqués.

$$P = \frac{1}{2} \left( -\alpha_n \pm \sqrt{(\alpha_n)^2 - 4 \beta_n} \right) \quad (59)$$

Où  $\alpha_n$  et  $\beta_n$  dans équation (59) sont définis comme

$$\beta_n = \frac{E^2 I_1 I_2 \lambda^4}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)^2} - \frac{(EI_1 + EI_2)}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)} ct \left( \left( 1 + \frac{EI_2}{\beta_{A_2} G} \lambda^2 \right) \frac{d_1}{d_2} + 1 + \frac{EI_1}{\beta_{A_1} G} \lambda^2 \right) + \left( 1 + \frac{EI_2}{\beta_{A_2} G} \lambda^2 \right) \left( 1 + \frac{EI_1}{\beta_{A_1} G} \lambda^2 \right) \frac{ct^2}{\lambda^4}$$

(60)

$$\alpha_n = \frac{ct}{\lambda^2} \left( \left( 1 + \frac{EI_2}{\beta_{A_2} G} \lambda^2 \right) \frac{d_1}{d_2} + 1 + \frac{EI_1}{\beta_{A_1} G} \lambda^2 \right) - \frac{(EI_1 + EI_2) \lambda^2}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)} \quad (61)$$

Si ni l'inertie de rotation, ni la déformation de cisaillement est pris en compte, l'équation de Solving donne la pression de flambement de la (DWCNT) utilisant poutre élastique Euler nonlocal comme suit:

$$\alpha_n = \frac{ct}{\lambda^2} \left( \frac{d_1}{d_2} + 1 \right) - \frac{(EI_1 + EI_2) \lambda^4}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)} \quad (62)$$

$$\beta_n = \frac{E^2 I_1 I_2 \lambda^4}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)^2} - \frac{(EI_1 + EI_2)}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)} \lambda^4 ct \left( \frac{d_1}{d_2} + 1 \right) \quad (63)$$

## VI- Analyse de flambement des nanotubes de carbone dans un milieu élastique:

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone double couche situé dans un milieu élastique est étudiée en se basant sur le modèle de la poutre d'Euler Bernoulli, en utilisant la théorie d'élasticité non local.

- **Les fondations élastiques:**

Il existe de nombreuses études sur la modélisation de fondation élastique Winkler dans la littérature. Zhou [47] et Eisenberger [48] ont étudié une solution générale aux vibrations des poutres sur différent fondation élastique Winkler. Eisenberger et Clastornik [49] ont étudié la vibration et le flambement d'une poutre sur différent fondation élastique Winkler. Une réponse dynamique d'une poutre de Timoshenko avec une masse en mouvement concentré a été résolue par Lee [50]. En outre, certains chercheurs [51], [52] ont étudié l'analyse des fondations élastiques avec les modèles Winkler Pasternak.

En plus de différence méthode de transformation des structures sur fondation élastique, comme la méthode différentielle quadratique (DQM) sont aussi utilisés largement. Le modèle le plus simple concernant la base élastique est le modèle de Winkler, qui considère la base comme une série de ressorts séparés sans effets d'accouplement. Ceci a été amélioré plus tard par Pasternak qui a tenu compte des interactions entre les ressorts séparés (Figure III.6). Dans le modèle de Winkler en présentant un nouveau paramètre dépendant. Dès lors, le modèle de

Pasternak était largement employé pour décrire le comportement mécanique des interactions structures-bases élastiques.

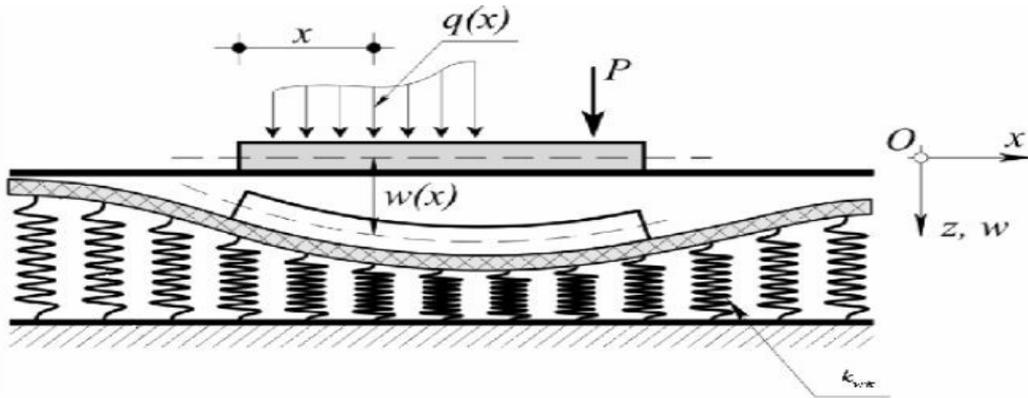


Figure III.6: Une poutre repose sur une fondation élastique (Winkler-Pasternak).

Le milieu élastique exerce une pression le long de l'axe (x), agissant sur le tube extérieur, cette pression est dû à l'entourage du milieu élastique qui est modélisé comme une suite de ressorts identiques a un module k. (Figure III.6)

La théorie de Timochenko ou la théorie épaisse de poutre explique tous les deux l'effet de la déformation rotatoire d'inertie et de cisaillement, le cisaillement sont négligées une fois appliqué la théorie d'Euler-Bernoulli appelée aussi la théorie mince de poutre. L'équation différentielle générale qui décrit la charge critique d'un nanotube de carbone monocouche est donnée par cette formule.

$$EI \frac{d^4 w}{dx^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) \left(1 - \frac{EI}{\beta AG} \frac{d^2}{dx^2}\right) \left(P \frac{d^2 w}{dx^2} - f(x)\right) = 0$$

De ce fait, le milieu élastique exerce une densité de force égale à: [43]

$$f_2 = -k w_2 \tag{64}$$

Où le signe négatif indique que la pression  $f_2$  est opposée à la déflexion du nanotube externe. Le k ici est proportionnel avec le module de Young de la matrice polymère.

L'équation (12) peut être utilisée pour chacun des tubes constitutifs d'un DWCNT. Les tubes interne et externe (indices 1 et 2) ont les mêmes constantes de matériau et épaisseur de couche. Ils sont reliés par des forces d'interaction de van der Waals:

$$EI_1 \frac{d^4 w_1}{dx^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) \left(1 - \frac{EI_1}{\beta A_1 G} \frac{d^2}{dx^2}\right) q_{12}(x) + P \frac{d^2 w_1}{dx^2} = 0 \tag{53a}$$

$$EI_2 \frac{d^4 w_2}{dx^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) \left[ \left(1 - \frac{EI_2}{\beta A_2 G} \frac{d^2}{dx^2}\right) (q_{21}(x) + f(x)) + P \frac{d^2 w_2}{dx^2} \right] = 0.$$

L'équation de résolution donne le flambement du nanotube de carbone double couche (DWCNT) dans un milieu élastique.

$$P = \frac{1}{2} \left( -\alpha_n \pm \sqrt{(\alpha_n)^2 - 4\beta_n} \right) \quad (65)$$

Où  $\alpha_n$  et  $\beta_n$  in équation (61) sont définis comme :

$$\alpha_n = \frac{ct}{\lambda^2} \left( \left(1 + \frac{EI_2}{\beta A_2 G} \lambda^2\right) \frac{d_1}{d_2} + 1 + \frac{EI_1}{\beta A_1 G} \lambda^2 \right) - \frac{(EI_1 + EI_2)\lambda^2}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)} + \frac{k_w}{\lambda^2} \quad (66)$$

$$\beta_n = \frac{E^2 I_1 I_2 \lambda^4}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)^2} - \frac{(EI_1 + EI_2)}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)} ct \left( \left(1 + \frac{EI_2}{\beta A_2 G} \lambda^2\right) \frac{d_1}{d_2} + 1 + \frac{EI_1}{\beta A_1 G} \lambda^2 \right) + \left(1 + \frac{EI_2}{\beta A_2 G} \lambda^2\right) \left(1 + \frac{EI_1}{\beta A_1 G} \lambda^2\right) \frac{ct^2}{\lambda^4} + k_w \left( \frac{ct}{\lambda^4} \left(1 + \frac{EI_1}{\beta A_1 G} \lambda^2\right) - \frac{EI_1}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)} \right) \quad (67)$$

Zhan et al [53] ont étudié la relation entre le module de Young de (MWNT) et le nombre de couche ( $N'$ ) d'un nanotube multicouche (MWNT's) par cette relation:

$$E_{MWNT} = \frac{N'}{N' - 1 + t/h} \frac{t}{h} E_{SWNT} \quad (68)$$

Ou ( $E_{MWNT}$ ,  $E_{SWNT}$ ,  $t$ ,  $N'$  et  $h$ ) sont le module de Young du nanotube multicouche, le module de Young du nanotube monocouche, l'épaisseur de la couche, le nombre de couche et l'espacement entre les couches.

## VII- Conclusion :

Dans ce chapitre on étudie la charge critique de flambement des (CNTs), et plus précisément les (DWNT). Le comportement mécanique des (CNTs) a été exploré par des expériences, des simulations de la dynamique moléculaire (MD).

L'utilisation du modèle de poutre élastique, soit avec les formules d'Euler-Bernoulli ou ceux de Timoshenko qui tient des effets de la déformation transversale de cisaillement. Nous ont données des résultats intéressants dans notre étude le flambement des nanotubes de carbone double couches chiral basé sur la théorie élasticité non local.

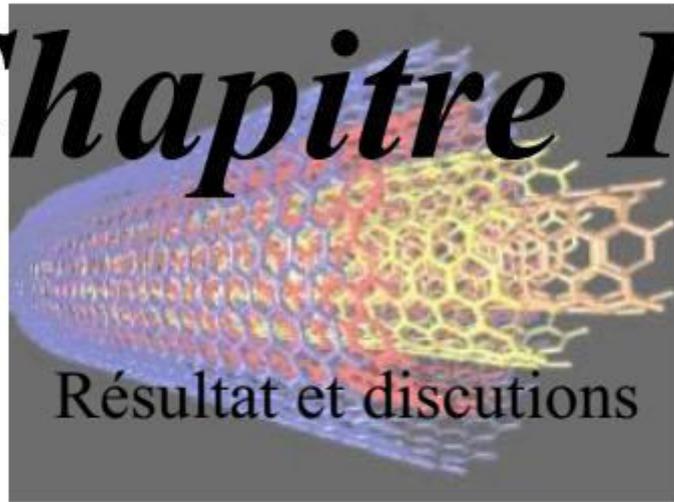
**Référence:**

- [1] M. Bouazza, K. Amara, M. Zidour, A. Tounsi, El. A. Adda Bedia, *Postbuckling analysis of nanobeams using trigonometric Shear deformation theory*, Appl. Sci. Report, 2015, 10(2), 112 -121.
- [2] M. Zidour, T.H. Daouadji, K.H. Benrahou, A. Tounsi, El.A. Adda Bedia, L. Hadji, *Buckling analysis of chiral single-walled carbon nanotubes by using the nonlocal timoshenko beam theory*, Mech. Compos. Mater, 2014, 50(1), 95-104.
- [3] Z. Belabed, M.S.A. Houari, A. Tounsi, S.R. Mahmoud, O. Anwar Bég, *An efficient and simple higher order shear and normal deformation theory for functionally graded material (FGM) plates*, Compos. Part B, 2014, 60, 274-283.
- [4] M. Bourada, A. Kaci, M.S.A. Houari, A. Tounsi, *A new simple shear and normal deformations theory for functionally graded beams*, Steel Compos. Struct, 2015, 18(2), 409 423.
- [5] S. Ait Yahia, H. Ait Atmane, M.S.A. Houari, A. Tounsi, *Wave propagation in functionally graded plates with porosities using various higher-order shear deformation plate theories*, Struct. Eng. Mech, 2015, 53(6), 1143-1165.
- [6] A. Benzair, A. Tounsi, A. Besseghier, H. Heireche, , N. Moulay, L. Boumia, , *The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory*, J. Phys. D, 2008, 41, 225-404.
- [7] A. Mahi, E.A. Adda Bedia, A. Tounsi, *A new hyperbolic shear deformation theory for bending and free vibration analysis of isotropic, functionally graded, sandwich and laminated composite plates*, Appl. Math. Model, 2015, 39, 2489-2508.
- [8] H. Hebali, A. Tounsi, , M.S.A. Houari, A. Bessaim, E.A. Adda Bedia, , *A new quasi-3D hyperbolic shear deformation theory for the static and free vibration analysis of functionally graded plates*, ASCE J. Eng. Mech, 2014, 140, 374-383.
- [9] M. Ait Amar Meziane, H.H. Abdelaziz, A. Tounsi, *An efficient and simple refined theory for buckling and free vibration of exponentially graded sandwich plates under various boundary conditions*”, J. Sandw. Struct. Mater, 2014, 16(3), 293-318.
- [10] K. Amara, A. Tounsi, I. Mechab, E. Adda Bedia, , *Nonlocal elasticity effect on column buckling of multiwalled carbon nanotubes under temperature field*, Appl. Math. Model, 2010, 34, 3933-3942.
- [11] A. Hamidi, M.S.A. Houari, S.R. Mahmoud, A. Tounsi, *A sinusoidal plate theory with 5-unknowns and stretching effect for thermomechanical bending of functionally graded sandwich plates*, Steel Compos. Struct., 2015, 18(1), 235-253.
- [12] M. Zidi, , A. Tounsi, , M.S.A. Houari, , E.A. Adda Bedia, O. Anwar Bég, *Bending analysis of FGM plates under hygro-thermo-mechanical loading using a four variable refined plate theory*, Aerosp. Sci. Tech, 2014, 34, 24-34.
- [13] B. Boudierba, M.S.A. Houari, A. Tounsi, *Thermomechanical bending response of FGM thick plates resting on Winkler-Pasternak elastic foundations*, Steel Compos. Struct, 2013, 14(1), 85- 104.
- [14] A. Tounsi, S. Benguediab, E.A. Adda Bedia, A. Semmah, M. Zidour, *Nonlocal effects on thermal buckling properties of double-walled carbon nanotubes*, Adv. Nano Res., 2013, 1(1), 11-1.
- [15] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, *Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response*, Phys. Rev. Lett, 1996, 76, 2511-2514.
- [16] T. Murmu, S. Adhikari, *Thermal effects on the stability of embedded carbon nanotubes*, Physica E, 2010, 43, 415-422.

- [17] A. Semmah, A. Tounsi, M. Zidour, H. Heireche, M. Naceri, *Effect of the chirality on critical buckling temperature of zigzag single-walled carbon nanotubes using the nonlocal continuum theory*, Full. Nanotub. Carb. Nanostr, 2014, 23, 518-522.
- [18] M. Mohammadimehr, A.R. Saidi, A. Ghorbanpour Arani, A. Arefmanesh, Q. Han, *Buckling analysis of double-walled carbon nanotubes embedded in an elastic medium under axial compression using non-local Timoshenko beam theory*, Proc. IMech E ,Part C: J. Mechanical Engineering Science, 2011,225.
- [19] G.M. Odegard, Gates, T.S.L.M. Nicholson, K.E. Wise, *Equivalent-continuum modeling of nano-structured materials*, Compos. Sci. Technol, 2002, 62, 1869-1880.
- [20] H.W. Zhang, L. Wang, J.B. Wang, *Computer simulation of buckling behaviour of double walled carbon nanotubes with abnormal interlayer distances*, Comput. Mater. Sci, 2007, 39, 664.
- [21] W.X. Bao, Ch.Ch. Zhu, W.Zh. Cui, *Simulation of Young's modulus of single walled carbon nanotubes by molecular dynamics*, Physica B, 2004, 352, 156-163.
- [22] J.Z. Liu, Q. S. Zheng, Q. Jiang, *Effect of a rippling mode on resonances of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett, 2001, 86, 48-43.
- [23] T.W. Tomblor, C.W. Zhou, L. Alexseyev, *Reversible nanotube electro mechanical characteristics under local probe manipulation*, Nature, 2000, 405, 769.
- [24] C.F. Cornwell, L.T. Wille, *Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression*, Solid. State. Commun, 1997, 101.
- [25] D.W. Brenner, Phys. Rev. B, 1990, 42, 9458.
- [26] Y. Jin, F.G. Yuan, *Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes*, Compos. Sci. Technol, 2003, 63, 1507.
- [27] P. Marcoux, *Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone mono-couches: fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant*, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale d'Angers, 2002.
- [28] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, Nature 1, 1998, 391, 59-61,
- [29] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, *A full periodic-table forcefield for molecular mechanics and molecular dynamics simulation*, J Am Chem Soc, 1992,114, 10024–35.
- [30] Y. Wu, X. Zhang, A.Y.T. Leung, W. Zhong, *An energy-equivalent model on studying the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes*, Thin-Walled Structures, 2006,44,667–676.
- [31] M. Mahmood Shokrieh, R. Rafiee, *Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach*, Materials and Design, 2010, 31,790–795.
- [32] A.C Eringen, Int. J. Eng. Sci. 1972, 101.
- [33] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Nature, 2005, 438, 201.
- [34] H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, M. Maachou, E.A. Adda Bedia, *Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity*, Physica E, 2008, 40, 2791-2799.
- [35] S.P. Timoshenko, Philos. Mag. 2000, 41, 744.

- [36] J.F. Doyle, *Wave Propagation in Structures*, 2nd ed. Springer, New York, 1997.
- [37] J. Peddieson, G.G. Buchanan, R. P. McNitt, *Int J Engng Sci*, 2003, 41, 305.
- [38] A.C. Eringen, *On differential equations of nonlocal elasticity and solutions of screw dislocation and surface waves*, *J. Appl. Phys.*, 1983, 54, 4703-4710.
- [39] A. Zemri, M.S.A. Houari, A.A. Bousahla, A. Tounsi, *A mechanical response of functionally graded nanoscale beam: an assessment of a refined nonlocal shear deformation theory beam theory*, *Struct. Eng. Mech.*, 2015, 54(4), 693-710.
- [40] K. Aissani, M. Bachir Bouiadjra, M. Ahouel, A. Tounsi, *A new nonlocal hyperbolic shear deformation theory for nanobeams embedded in an elastic medium*, *Struct. Eng. Mech.*, 2015, 55(4), 743-762.
- [41] F. Larbi Chaht, A. Kaci, M.S.A. Houari, A. Tounsi, O. Anwar Bég, S.R. Mahmoud, *Bending and buckling analyses of functionally graded material (FGM) size-dependent nanoscale beams including the thickness stretching effect*, *Steel Compos. Struct.*, 2015, 18(2), 425-442.
- [42] I. Belkorissat, M.S.A. Houari, A. Tounsi, E.A. Adda Bedia, S.R. Mahmoud, *On vibration properties of functionally graded nano-plate using a new nonlocal refined four variable model*, *Steel Compos. Struct.*, 2015, 18(4), 1063-1081.
- [43] L.J. Sudak, *Column buckling of multiwalled carbon nanotubes using nonlocal continuum mechanics*, *J. Appl. Phys.*, 2003, 94, 7281.
- [44] B. Reulet, *Acoustoelectric effects in carbon nanotubes*, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85, 2829.
- [45] L.A. Girifalco, R.A. Lad, *Chem*, *Energy of cohesion, compressibility, and the potential energy functions of the graphite system*, *J. Phys.*, 1956, 25, 693.
- [46] L.A. Girifalco, *Interaction potential for carbon (C60) molecules*, *J. Phys.*, 1991, 95, 5370.
- [47] D. Zhou, *A General solution to vibrations of beams on variable Winkler elastic foundation*, *Computers & Structures*, 1993, 47, 83-90.
- [48] M. Eisenberger, *Vibration frequencies for beams on variable one- and two-parameter elastic foundations*, *Journal of Sound and Vibrations* 176(5) (1994), 577-584.
- [49] M. Eisenberger, J. Clastornik, *Vibrations and buckling of a beam on a variable Winkler elastic foundation*, *Journal of Sound and Vibration*, 1987, 115, 233-241.
- [50] H.P. Lee, *Dynamic response of a Timoshenko beam on a Winkler foundation subjected to a moving mass*, *Applied Acoustics*, 1998, 55, 203-215.
- [51] X. Ma, J.W. Butterworth, G.C. Clifton, *Static analysis of an infinite beam resting on a tensionless Pasternak foundation*, *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2009, 28, 697-703.
- [52] O. Civalek, *Nonlinear analysis of thin rectangular plates on Winkler-Pasternak elastic foundations by DSC-HDQ methods*, *Applied Mathematical Modeling*, 2007, 31, 606-624.
- [53] Z.C.Tu, Z.C.Ou-Yang, *Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective Young's modulus dependent on layer number*, *Phys.Rev.B*, 2002,65, 233407.

# *Chapitre IV*



Résultat et discussions

## I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter un ensemble de résultats, et nous allons discuter les résultats de la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone double couches avec et sans milieu élastique.

Sur la base des formulations obtenues au cours de ce travail avec les modèles de poutres non locales de Timoshenko, les charges critiques de flambement des nanotubes de carbone double couches (DWCNTs) sont discutées dans ce chapitre. Pour étudier les charges critiques de flambement de (DWCNT), les résultats, y compris le rapport ( $L/d$ ) des (DWCNTs), le nombre de mode de vibration et l'effet du coefficient à petite échelle non locale. En outre, pour explorer l'effet de la chiralité, les charges critiques de flambement de différents chiraux de (DWCNT) sont comparées. Les paramètres utilisés dans les calculs de (DWCNT) sont donnés comme suit:

L'épaisseur effective de (NTC) prise à 0,285 nm, la masse volumique,  $\rho = 2,3 \text{ g / cm}^3$ , distance de couche  $h = 0,34 \text{ nm}$  et coefficient de poisson  $\nu = 0,19$ . [1], [2]

Le module de Young des (SWCNTs) et (DWCNTs) utilisées dans cette étude (Tableau IV.1), sont calculés par Bao et al. (2004) [3], Tu et Ou-Yang (2002) [4] respectivement. Les résultats montrent la diminution du module de Young (DWCNTs) pour certains nanotubes de chiralité. La raison de ce phénomène est attribuée aux faibles forces de van der Waals entre les tubes interne et externe.

**Tableau IV.1 :** liste les valeurs du module de Young des nanotubes de carbone mono et doubles couches pour différentes chiralités.

(n,m)	Module de Young (SWNT) (GPa) Bao Wen Xing et al. (2004)	Module de Young (DWNT) (GPa) Tu and Ou-Yang (2002)
<b>Armchair</b>		
(8,8) (12,12)	934.960	852.684
(10,10) (15,15)	935.470	853.149
(12,12) (17,17)	935.462	853.141
(14,14) (19,19)	935.454	853.134
(16,16) (21,21)	939.515	856.838
(18,18) (23,23)	934.727	852.471
(20,20) (25,25)	935.048	852.764
<b>Zigzag</b>		
(14,0) (23,0)	939.032	856.397
(17,0) (26,0)	938.553	855.960
(21,0) (30,0)	936.936	854.486
(24,0) (33,0)	934.201	851.991
(28,0) (37,0)	932.626	850.555
(31,0) (40,0)	932.598	850.529
(35,0) (44,0)	933.061	850.952
<b>Chiral</b>		
(12,6) (18,10)	927.671	846.036
(14,6) (20,10)	921.616	840.514
(16,8) (22,12)	928.013	846.348

(18,9) (24,13)	927.113	845.527
(20,12) (26,16)	904.353	824.770
(24,11) (30,15)	910.605	830.472
(30,8) (36,12)	908.792	828.818

Pour analyser la déférence entre le modèle non local de poutre Timoshenko (NTB) et non local Euler (NEB) dans ce travail, la figure IV.1 illustre les rapports des charges critiques de flambement ( $PE/PT$ ) de trois types de nanotubes de carbone double couches (DWCNTs), armchair, zigzag et chiral, en ce qui concerne le rapport longueur-diamètre. On peut conclure que lorsque ( $L/d > 20$ ) la différence entre les résultats prédits par (NTB) et (NEB) est négligeable. Ceci est dû au fait que l'effet de cisaillement est négligeable pour les nanotubes longs.

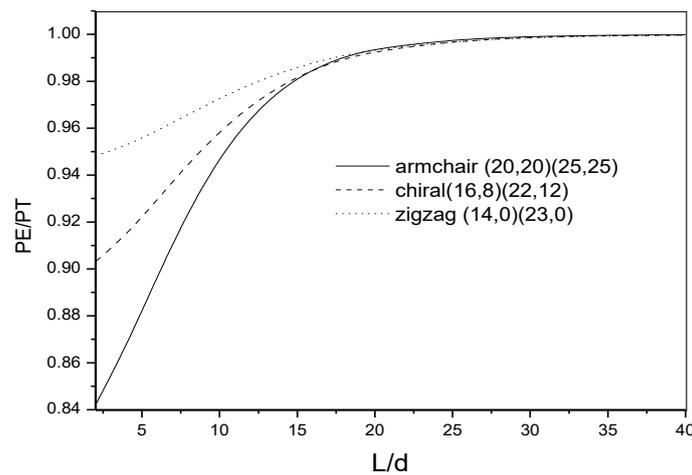


Figure IV.1 : Les valeurs des rapports ( $PE / PT$ ) de nanotubes de carbone, avec le rapport ( $L/d$ ); Le coefficient d'échelle est ( $e0a = 2 \text{ nm}$ )

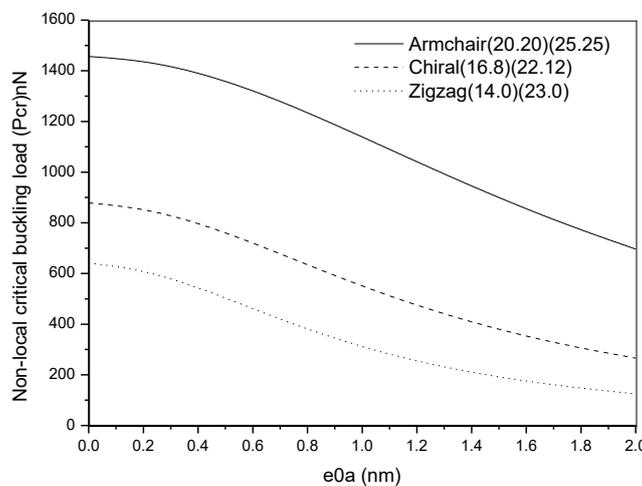
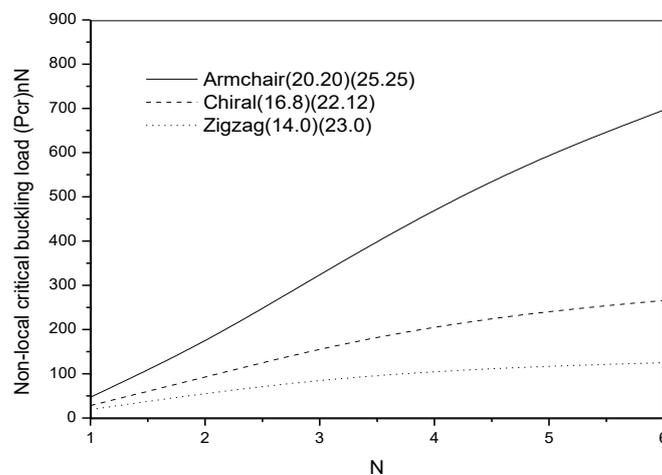


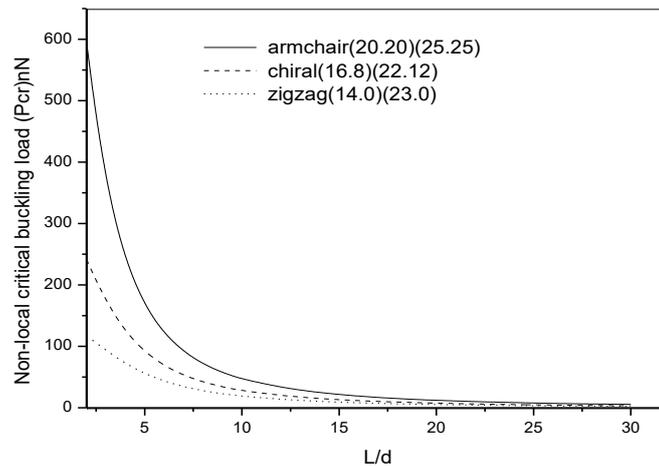
Figure IV.2: Relation entre la charge critique de flambement et le coefficient d'échelle ( $e0a$ ) du nanotube de carbone double couches; La valeur de ( $L/d$ ) est 10.

La figure IV.2 illustre la dépendance de la charge critique de flambement non locale sur la chiralité des nanotubes de carbone double couches (DWCNT), armchair, zigzag et chiral pour différentes valeurs de coefficient de petite échelle. Le rapport entre la longueur et le diamètre ( $L/d$ ) est de 10. On voit clairement dans la figure IV.2 que les gammes des charges critiques de flambement non locales pour ces chiralités de nanotubes de carbone double couches (DWCNT) sont tout à fait différentes, la gamme est la plus petite pour le zigzag (14,0) (23,0), mais la gamme est la plus grande pour l'armchair (20,20) (25,25). La raison de cette différence est peut-être attribuée de l'augmentation ou de la diminution du diamètre des nanotubes de carbone. En outre, lorsque les effets de coefficient de petite échelle ne sont pas pris en compte ( $e_0a=0$ ), le modèle de poutre local de Timoshenko donne des valeurs plus élevées pour la charge critique de flambement. Par conséquent, il est clair que les charges critiques diminuent pour des valeurs croissantes de coefficient de petite échelle. Cette variation démontre la précision de la théorie non locale.



**Figure IV.3 :** Relation entre la charge critique de flambement non locale et le nombre de mode ( $N$ ) du nanotube de carbone double couche; La valeur de ( $L/d$ ) est 10

L'effet du nombre de mode ( $N$ ) sur les charges critiques de flambement non locales pour diverses chiralités de nanotubes de carbone double couche est démontré dans la figure IV.3 avec un rapport ( $L/d = 10$ ) et le coefficient de petite échelle ( $e_0a = 2$  nm). Sur cette figure, on observe que lorsque le nombre de mode augmente, la charge critique de flambement augmente et la différence devient évidente entre les trois types de nanotubes de carbone double couches (DWCNT), armchair, zigzag et chiral. Cette importance dans les modes supérieurs est attribuée au diamètre et à l'influence de la petite longueur d'onde. Pour de plus petites longueurs d'onde, les interactions entre les atomes augmentent et ces charges d'une augmentation des effets non locale.



**Figure IV.4:** Effet du rapport ( $L/d$ ) et de la chiralité du nanotube de carbone double couche sur la charge critique de flambement non locale en mode fondamental et coefficient d'échelle ( $e_0a = 2\text{nm}$ ).

La figure IV.4 montre l'effet du rapport ( $L/d$ ) sur les charges critiques de flambement non locales pour diverses chiralités de nanotubes de carbone double couches (DWCNT), armchair, zigzag et chiral avec un coefficient de petite échelle ( $e_0a = 2\text{ nm}$ ) et le nombre du mode fondamental. Dans cette figure, nous présentons l'effet du long et du diamètre des nanotubes de carbone double couche (DWCNT) sur les charges critiques de flambement non locales. La charge critique de flambement est réduite lorsque l'on passe d'armchair (20, 20) à la chiralité chirale (16, 8) puis en zigzag (14, 0), lorsque le diamètre du nanotube diminue. Cette réduction de la charge critique de flambement est plus exprimée lorsque le nanotube est court. Cependant, on observe que les charges critiques non locales de flambement sont plus affectées par le long de nanotube. La raison de ce phénomène est qu'un nanotube de carbone ayant un diamètre plus grand ou plus long a une plus grande courbure, ce qui entraîne une distorsion plus importante des liaisons (C-C) et de faibles charges critiques.

La variation des charges critiques de flambement non locales des nanotubes de carbone double couche (DWCNT), chiralité chirale et zigzag pour le premier et sixième modes avec différents rapports longueur/diamètre basés sur le modèle de la poutre non locale de Timoshenko sont listés dans (Tableau IV.2). Les effets de la chiralité, du nombre de modes et du rapport ( $L/d$ ) présentés dans (figures IV.2-IV.4) sont détaillés dans ce tableau pour différentes chiralité de nanotubes. Les résultats montrent la dépendance de la chiralité des nanotubes de carbone, du rapport ( $L/d$ ) et du nombre de modes sur les charges critiques de flambement non locales.

**Tableau IV.2 :** Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale de nanotubes de carbone pour différentes chiralités d'armchair, nombre de modes (N) et rapports (L / d), où  $e_0a = 2nm$ .

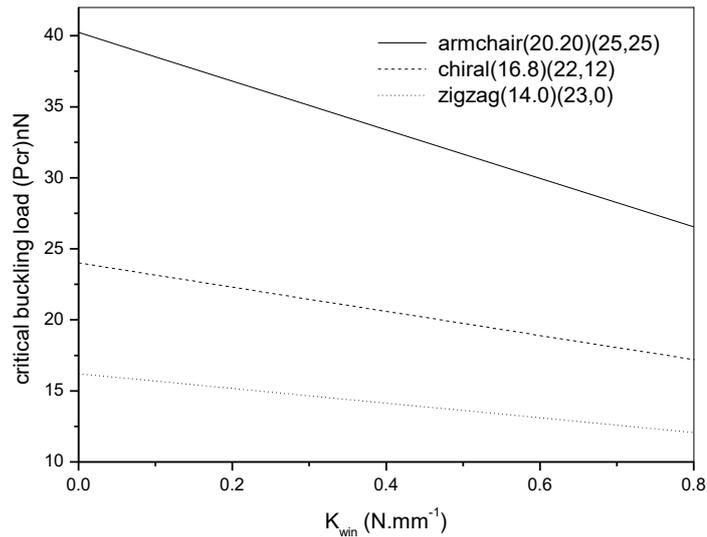
Armchair	L/d =5		L/d =10	
	N=1	N=6	N=1	N=6
(8,8) (12,12)	55.1875	136.5681	18.7654	122.2091
(10,10) (15,15)	72.5996	211.1002	23.2310	183.0479
(12,12) (17,17)	91.0246	308.8093	27.8344	258.5388
(14,14) (19,19)	110.1593	432.1884	32.5434	348.4674
(16,16) (21,21)	130.3348	585.5184	37.4919	453.9389
(18,18) (23,23)	149.6086	762.7478	42.1415	568.0853
(20,20) (25,25)	169.8218	973.1429	47.0423	696.1516

**Tableau IV.3 :** Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale de nanotubes de carbone pour différentes chiralités chiral, nombre de modes (N) et rapports (L/d), où  $e_0a = 2 nm$ .

Chiral	L/d =5		L/d =10	
	N=1	N=6	N=1	N=6
(12,6) (18,10)	64.6583	175.9445	21.1724	154.6661
(14,6) (20,10)	73.8794	219.4681	23.4770	189.4703
(16,8) (22,12)	92.3700	318.7122	28.1228	265.7540
(18,9) (24,13)	106.7662	411.7080	31.6601	333.5611
(20,12) (26,16)	127.0945	578.7193	36.4763	447.0672
(24,11) (30,15)	144.7845	735.0185	40.8128	548.4167
(30,8) (36,12)	165.4185	951.8376	45.8015	680.1950

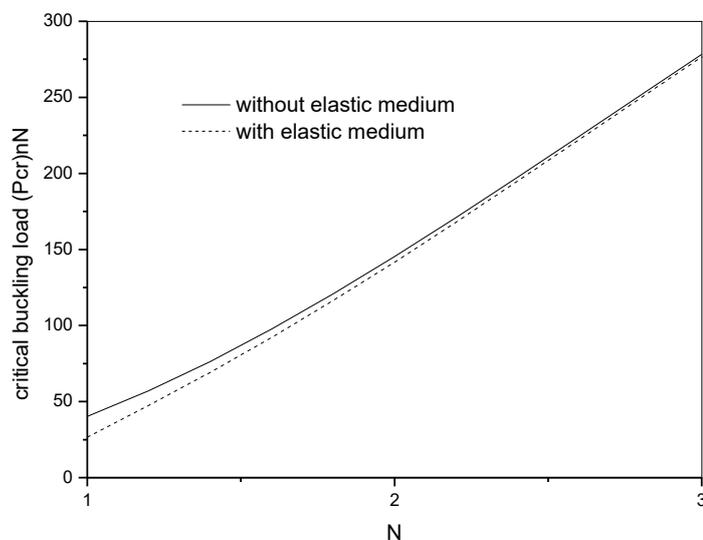
**Tableau IV.4 :** Liste des valeurs de la charge critique non locale de flambement pour différentes chiralités de Zigzag, nombre de modes (N) et rapports (L / d) de nanotubes de carbone, où  $e_0a = 2nm$ .

Zigzag	L/d =5		L/d =10	
	N=1	N=6	N=1	N=6
(14,0) (23,0)	56.1207	139.8065	19.0286	124.9510
(17,0) (26,0)	71.1717	203.9082	22.8868	177.3549
(21,0) (30,0)	92.3398	316.1741	28.1687	264.1026
(24,0) (33,0)	108.6232	421.9061	32.1594	341.1178
(28,0) (37,0)	131.0270	595.3372	37.6157	460.0075
(31,0) (40,0)	148.2492	751.2628	41.7978	560.6713
(35,0) (44,0)	171.5586	994.7399	47.4497	708.6199



**Figure IV.5:** Relation entre les valeurs des charges critiques de flambement des nanotubes de carbone double couches (DWCNT) pour ces chiralités et les valeurs du paramètre de milieu élastique en mode fondamental où ( $e_0a = 2 \text{ nm}$  et  $L/d = 10$ ).

On voit clairement (figure IV.5) que les gammes des charges critiques de flambement non locales pour ces chiralités de nanotubes de carbone double couches (DWCNT) sont assez différentes, la gamme est la plus grande pour armchair (20,20) (25,25) mais la gamme est la plus petite pour zigzag (14,0) (23,0). La raison de cette différence varie en fonction de l'augmentation ou de la diminution du diamètre des nanotubes de carbone.



**Figure IV.6:** Effet du milieu élastique et du nombre de mode sur les charges critiques de flambement des nanotubes de carbone double couches type armchair (20,20) (25,25) où ( $e_0a = 2 \text{ nm}$  et  $L/d = 10$ ).

En outre, lorsque le paramètre du milieu élastique augmente, la charge critique de flambement diminue. Cette variation est attribuée aux faibles forces de van der Waals entre les tubes interne et externe.

L'effet du nombre de mode ( $N$ ) sur les charges critiques de flambement non locales avec et sans milieu élastique pour les nanotubes de carbone double couche, type armchair (20,20) (25,25) est démontré dans (figure IV.6) où la valeur des coefficients d'échelle ( $e_0a$ ) est 2 nm et  $N=1$ .

Sur cette figure, on observe que le nombre de mode augmente, la charge critique de flambement augmente et l'effet de milieu élastique est évident pour le mode fondamental.

La signification dans les modes supérieurs est attribuée au diamètre et à l'influence de la petite longueur d'onde. Pour de plus petites longueurs d'onde, les interactions entre les atomes augmentent et ces charges à une augmentation des effets non locale. Ce phénomène diminue l'effet du milieu élastique.

Les résultats listés dans (Tableau IV.5-7) montré la dépendance des différentes chiralités de nanotubes de carbone, Rapport ( $L/d$ ) et effet du milieu élastique sur les charges critiques de flambement non locales. Dans ces cas, nous présentons l'effet de la longueur et du diamètre des nanotubes de carbone double couche (DWCNTs) sur les charges critiques de flambement non locales.

**Tableau IV.5:** Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale pour différentes de chiralités d'Armchair et rapport ( $L / d$ ) de nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique où  $k_{win} = 0,8$ .

Armchair	sans milieu élastique		avec milieu élastique	
	$L/d =5$	$L/d =10$	$L/d =5$	$L/d =10$
(8,8) (12,12)	47.0364	15.9785	46.0512	11.8946
(10,10) (15,15)	61.9625	19.8109	60.6550	14.5232
(12,12) (17,17)	77.7579	23.7606	76.0842	17.1101
(14,14) (19,19)	94.1612	27.8000	92.0775	19.6276
(16,16) (21,21)	111.4544	32.0435	108.9173	22.1903
(18,18) (23,23)	127.9753	36.0310	124.9398	24.3376
(20,20) (25,25)	145.2990	40.2326	141.7221	26.5403

**Tableau IV.6:** Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale pour différentes de chiralités de Chiral et rapport ( $L / d$ ) de nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique où  $k_{win} = 0,8$ .

Chiral	sans milieu élastique		avec milieu élastique	
	L/d =5	L/d =10	L/d =5	L/d =10
(12,6) (18,10)	55.1566	18.0453	53.9880	13.2791
(14,6) (20,10)	63.0629	20.0238	61.7080	14.5653
(16,8) (22,12)	78.9130	24.0090	77.1954	17.1984
(18,9) (24,13)	91.2544	27.0434	89.2238	19.0714
(20,12) (26,16)	108.6845	31.1765	106.1032	21.1754
(24,11) (30,15)	123.8456	34.8943	120.8334	23.2978
(30,8) (36,12)	141.5304	39.1716	137.9405	25.4437

**Tableau IV.7:** Liste des valeurs de la charge critique de flambement non locale pour différentes de chiralités de Zigzag et rapport ( $L / d$ ) de nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique où  $k_{win} = 0,8$ .

Zigzag	sans milieu élastique		avec milieu élastique	
	L/d =5	L/d =10	L/d =5	L/d =10
(14,0) (23,0)	47.8353	16.2040	46.8381	12.0735
(17,0) (26,0)	60.7376	19.5151	59.4621	14.3457
(21,0) (30,0)	78.8851	24.0472	77.1874	17.3068
(24,0) (33,0)	92.8447	27.4708	90.7917	19.4129
(28,0) (37,0)	112.0492	32.1504	109.4716	22.1504
(31,0) (40,0)	126.8106	35.7365	123.8014	24.1409
(35,0) (44,0)	146.7878	40.5821	143.1521	26.6736

La charge critique de flambement augmente en un passage de chiralité de type zigzag (14,0) de type chiral (16,8), et armchair (20,20), lorsque le diamètre du nanotube diminue. Cette diminution de la charge critique de flambement est plus prononcée lorsque le nanotube est court. D'autre part, les charges critiques de flambement non locales sont plus affectées par le long nanotube. La raison de ce phénomène est qu'un nanotube de carbone avec un grand long ou plus petit de diamètre a une plus grande courbure, ce qui entraîne une distorsion des liaisons (C-C) et des charges critiques faibles.

## II. Conclusions :

Ce travail étudie l'influence du coefficient de petite échelle non local, le nombre de modes vibrationnels, le rapport ( $L/d$ ) et la chiralité des nanotubes de carbone double couche

(DWCNT) sur les charges critiques de flambement non locales utilisant la théorie non locale de la poutre de Timoshenko. Les formulations théoriques comprennent les différents paramètres, les équations gouvernantes et les conditions aux limites pour les (DWCNTs) sont résolues et les charges critiques de flambement non locales sont obtenues.

Selon l'étude, les résultats ont montré la dépendance des charges critiques de flambement non locales sur les différents paramètres (chiralité des nanotubes de carbone, coefficients à petite échelle, rapport  $(L/d)$  et nombre de mode). Cependant, on observe que lorsque le nombre de modes ou le diamètre des (DWCNTs) augmente, les charges critiques de flambement non locales augmentent. La raison de cette augmentation est attribuée à l'influence de la petite longueur d'onde lorsque les interactions entre les atomes augmentent et le diamètre.

En outre, les charges critiques sont également affectées par l'augmentation ou la diminution des coefficients à petite échelle et des longueurs de (DWCNT). Cette affection dans la charge critique de flambement est plus prononcée dans les valeurs plus élevées des coefficients à petite échelle et pour les nanotubes courts. La raison de ce phénomène est qu'un nanotube de carbone plus long a une courbure plus importante, ce qui entraîne une distorsion plus importante des liaisons (C-C) et des charges critiques faibles.

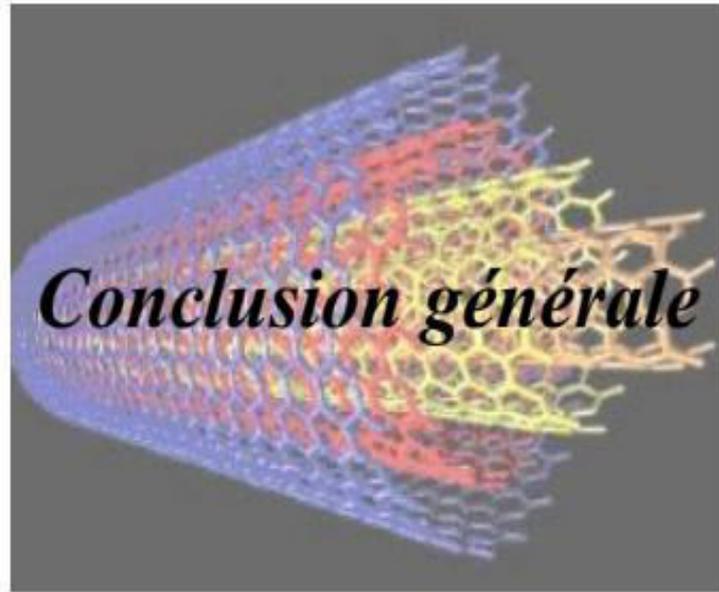
Pour cette étude, les résultats ont montré la dépendance des charges critiques de flambement non locales sur les différents paramètres (chiralité des nanotubes de carbone, milieu élastique, rapport  $(L/d)$  et nombre de modes). Mais, on observe que les charges de flambement critiques non locales augmentent en augmentant le nombre de modes ou le diamètre des nanotubes de carbone double couche (DWCNTs).

En outre, l'augmentation ou la diminution de long des nanotubes de carbone à double couche (DWCNTs) affecte les charges critiques. Ce phénomène est qu'un nanotube de carbone plus long a une plus grande courbure, ce qui entraîne une distorsion plus importante des liaisons (C-C) et des charges critiques faibles. En outre, lorsque le paramètre du milieu élastique augmente, la charge critique de flambement diminue. Cette variation est attribuée aux faibles forces de van der Waals entre les tubes interne et externe.

La présente étude peut être utile dans l'utilisation de (DWCNTs), tels que les nanodispositifs nanocomposites, la nanoélectronique et les capteurs mécaniques.

**Référence :**

- [1] M. Naceri, M. Zidour, A. Semmah, S.A. Houari, A. Benzair, A. Tounsi, *Sound wave propagation in armchair single walled carbon nanotubes under thermal environment*, J. Appl. Phys, 2011, 110, 124- 322.
- [2] L. Boumia, M. Zidour, A. Benzair, A. Tounsi, *Timoshenko beam model for vibration analysis of chiral single-walled carbon nanotubes*, Physica E, 2014, 59, 186-191.
- [3] W.X. Bao, Ch.Ch. Zhu, W.Zh. Cui, *Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics*, Physica B, 2004, 352, 156-163.
- [4] Z.C. Tu, Z.C. Ou-Yang, *Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective Young's modulus dependent on layer number*, Phys. Rev. B, 2002, 65, 233407.



# *Conclusion Générale*

---

## **Conclusion générale:**

Dans le cadre de cette thèse nous avons étudié l'analyse de flambement des nanotubes de carbone en appliquant le model de Timoshenko non local, aussi nous avons vu l'influence de la structure des nanotubes sur leurs propriétés mécaniques.

Cette théorie de Timoshenko non local explique l'effet à échelle réduite et l'effet de déformation transversale de cisaillement qui devient significatifs quand on traite les micros et nano tube qui sont courts.

De ces expressions analytiques, il peut être clairement vu que l'effet à échelle réduite réduit les charges de flambement de la même manière comme l'effet de la déformation transversale de cisaillement.

Pour étudier les charges critiques de flambement de (DWCNTs), les résultats, y compris le rapport  $L/d$  des (DWCNTs), le nombre de mode de vibration et l'effet du coefficient à petite échelle non locale.

Les résultats indiquent la dépendance des charges de flambage critiques non locales sur la chiralité du carbone à paroi unique nanotube avec augmentation du coefficient de petite échelle non local, du mode de mode vibratoire et du rapport  $L/d$  de longueur en diamètre

Enfin, cette étude peut servir comme une base de données pour les futurs chercheurs dans le but de développer et d'approfondir les connaissances dans le domaine d'utilisation des nano composites à base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civils.